

**Министерство сельского хозяйства Российской Федерации**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**  
**высшего образования**  
**«Саратовский государственный аграрный университет**  
**имени Н. И. Вавилова»**

# **ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

**краткий курс лекций**

**для студентов III курса**

Направление подготовки  
**19.03.01 Биотехнология**

Профиль подготовки  
**Пищевая биотехнология**

**Саратов 2016**

УДК 66.01  
ББК  
К 64

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент кафедры «Нефтехимия и техногенная  
безопасность»  
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»  
*Т.В. Аниськова*

Кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия, агрохимия и почвоведение»  
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный аграрный университет  
им. Н.И. Вавилова»  
*Т.В. Холкина*

**К 64 Общая химическая технология:** краткий курс лекций для  
студентов 3 курса направления подготовки 19.03.01 «Биотехнология»  
/А.В. Кондрашова //ФГБОУ ВО «Саратовский ГАУ». – Саратов, 2016. –64  
с.

ISBN

Краткий курс лекций по дисциплине «Общая химическая технология» составлен в соответствии с программой дисциплины и предназначен для студентов направления подготовки 19.03.01 «Биотехнология». Краткий курс содержит теоретический материал по основным вопросам общей химической технологии. Направлен на формирование у студентов знаний закономерностей химических процессов и основ теории химических реакторов, общих принципов разработки химико-технологических процессов, принципов построения безотходных и малоотходных производств. Материал ориентирован на вопросы профессиональной компетенции будущих специалистов – биотехнологов.

УДК 66.01  
ББК

© Кондрашова А.В. 2016  
© ФГБОУ ВО «Саратовский ГАУ», 2016

## Введение

Химическая технология – наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных методах химической переработки сырых природных материалов в предметы потребления и средства производства. Процессы химической технологии включают химическую переработку сырья, основанную на сложных по своей природе химических и физико-химических явлениях.

Основной тенденцией развития химической технологии на современном этапе является решение глобальных проблем человечества: продовольственные ресурсы Земли, ресурсы минерального сырья для промышленности, энергетические ресурсы, предотвращение загрязнения биосферы.

Важной отраслью химической технологии является переработка полезных ископаемых и производство на их основе новых видов химических продуктов и сырья многоцелевого назначения.

Краткий курс лекций по дисциплине «Общая химическая технология» предназначен для студентов по направлению подготовки 19.03.01 «Биотехнология». В результате изучения этого курса студенты должны получить современное научное представление о важнейших технологических понятиях, закономерностях и методах химической технологии, о важнейших производственных процессах неорганических и органических соединений.

Перед ними стоит задача прочно освоить задачи по составлению материального баланса, овладеть техникой химических расчётов.

---

## ИЕРАРХИЧЕСКАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

### 1.1 Химическая технология как наука

Под **технологией** понимают науку о способах и процессах производства промышленных продуктов из природного сырья. Промышленные продукты могут служить средствами производства (металлообрабатывающие станки или серная кислота) или предметами народного потребления (одежда из химических волокон или хозяйственные изделия из пластмасс). В тоже время многие готовые химические продукты могут использоваться как сырьё для химических производств.

Термин «технология» происходит от греческого «*технэ*» - *искусство, ремесло и «логос»* - *понятие, учение*, т.е. это совокупность знаний о способах и средствах проведения производственных процессов. В соответствии с характером проводимых процессов можно выделить два вида технологии: механическую и химическую.

*Механическая технология изменяет* физические свойства, форму и внешний вид сырья, *химическая* – состав сырья, его химические и физико-химические свойства или структуру. Такое деление в известной степени условно, так как часто при изменении вида материала меняются его состав и химические свойства.

В создании отечественной химической промышленности и развитии технологических наук большой вклад внесли М.В. Ломоносов, Д.И. Менделеев, Н.Н. Зинин, А.М. Бутлеров, Н.Д. Зелинский.

**Химическая технология (ХТ)** – наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных методах химической переработки сырых природных материалов в предметы потребления и средства производства.

*Она рассматривает* способы и процессы производства в химической, нефтехимической, металлургической, целлюлозно-бумажной, пищевой, текстильной, лёгкой и других отраслях промышленности.

*Основная задача ХТ* – умение управлять процессом переработки.

*Современная химическая технология*, используя достижения естественных и технических наук, *изучает и разрабатывает* совокупность физических и химических процессов, машин и аппаратов, оптимальные пути осуществления этих процессов и управления ими при промышленном производстве различных веществ, продуктов, материалов, изделий.

*ХТ базируется*, прежде всего, на химических науках: физическая химия, химическая термодинамика, химическая кинетика, но в тоже время не просто повторяет, а развивает закономерности этих наук в приложении к крупномасштабным промышленным процессам. Химическая технология немыслима без тесной связи с экономикой, физикой, математикой, кибернетикой, прикладной механикой, другими техническими науками.

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

*Одна из ведущих тенденций ХТ* – создание крупномасштабных производств новых видов химических продуктов и сырья многоцелевого назначения. Такими продуктами являются молекулярный водород, аммиак, метанол, они выполняют роль как химических компонентов, так и вторичных энергоносителей.

*Одна из важнейших задач современной технологии* – разработка технологических процессов, исключая вредных выбросы в окружающую среду.

Основной чертой новой технологической идеологии является научный системный подход, рассматривающий в единстве физико-химические, физико-математические, инженерно-технические, экономические, экологические и социальные аспекты организации производства.

## 1.2 Химическое производство

Для оценки химического производства и каждого этапа переработки сырья выделяют **4 группы критериев эффективности:**

**технологические:**

- выход целевого продукта;
- степень превращения сырья в целевой продукт;
- интенсивность химико-технологического процесса, химического производства;

**эксплуатационные:**

- безопасность функционирования химико-технологических процессов, составляющих химическое производство;
- надёжность функционирования химических производств и химико-технологических процессов, уровень и система их автоматизации;

**технико-экономические:**

- мощность производства и его составных частей;
- производительность труда;
- себестоимость продукта, прибыль производства;
- удельные капитальные затраты;
- расходные коэффициенты сырья, материалов и энергии;

**социальные:**

- экологическая безопасность производства и составляющих его химико-технологических процессов;
- степень автоматизации производства.

**Существует несколько видов классификации химических производств:**

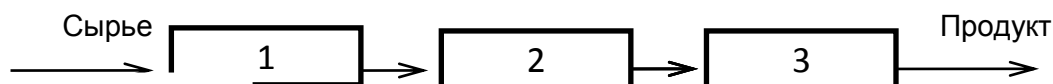
- по продуктовому признаку – производства аммиака, метана;
- по сырьевому признаку – переработка нефти, фосфоритов;
- по виду потребляемой энергии – электрохимические производства.

## 1.3 Понятие о химико-технологическом процессе

**Химико-технологический процесс (ХТП)** представляет собой совокупность операций, позволяющих получить целевой продукт из исходного сырья.

ХТП, как правило, *складывается* из следующих взаимосвязанных элементарных процессов (стадий):

- 1.подготовка сырья; подвод реагирующих компонентов в зону реакции;
- 2.химические реакции;
- 3.отвод из зоны реакции полученных продуктов и их разделение (рис.1.1).



**Рис. 1.1. Химико-технологический процесс:**

- 1 – стадия подготовки сырья к химическим превращениям;
- 2 – химические превращения; 3 – выделение и очистка продуктов

**Подготовка сырья** решает задачу доведения его до такого состояния, при котором состав и свойства сырья будут отвечать требованиям данного производства, обеспечивать высокую скорость химических превращений. Для многих видов сырья предъявляемые к нему требования закреплены государственными стандартами (ГОСТ) и техническими условиями (ТУ). Подготовка сырья включает его очистку, измельчение, подогрев, перевод в другое агрегатное состояние.

**Химические реакции** - это второй этап ХТП. На этой стадии компоненты сырья вступают между собой в химическое взаимодействие, в результате которого образуются новые вещества.

**Отвод продуктов из зоны реакции** может совершаться так же, как и подвод реагирующих компонентов. Продукты реакции направляют на склад готовой продукции или на дальнейшую переработку. Кроме того, предусматривают меры по возвращению непрореагировавшего сырья на стадию проведения химической реакции, т.е. организуют рецикл. На заключительных этапах проводят также рекуперацию энергии и очистку промышленных выбросов, чтобы извлечь из отходящих газов и сточных вод все ценные компоненты, а также ликвидировать опасность загрязнения окружающей среды.

Таким образом, **химико-технологический процесс** в целом – это сложная система, состоящая из единичных, связанных между собой процессов (элементов) и взаимодействующая с окружающей средой.

**Элементами ХТП** являются процессы тепло - и массообмена, гидромеханические, химические и т.п. Их рассматривают как единичные процессы химической технологии. **Химический процесс** является важной подсистемой ХТП. Он представляет собой одну или несколько химических реакций, сопровождаемых тепло - и массообменными явлениями.

Анализ единичных процессов, их взаимного влияния позволяет разработать технологический режим.

**Технологическим режимом** называется совокупность основных факторов (параметров), влияющих на скорость процесса, выход и качество продукта, а также определяющих условия работы аппарата или системы аппаратов.

Для большинства ХТП основными параметрами режима являются температура, давление, применение катализатора и активность его, концентрации взаимодействующих веществ, способ и степень перемешивания реагентов.

**Оптимальные условия ведения процесса** – это сочетание основных параметров процесса (температуры, давления, состава исходной реакционной смеси, катализатора), позволяющее получить наибольший выход продукта с высокой скоростью и наименьшей себестоимостью.

Разработка и построение рациональной технологической схемы – **важная задача химической технологии.**

## 1.4 Классификация химико-технологических процессов

Многие из многочисленных химических реакций осуществляются в промышленных химических реакторах и, следовательно, становятся объектом изучения химической технологии.

В науке принято их классифицировать по общим признакам. В зависимости от того, какие признаки взяты при этом за основу, существует несколько видов классификации химических процессов и реакций. Рассмотрим отдельные виды классификации химических процессов, применяемые в химической технологии.

### 1. Классификации по механизму осуществления реакции.

**Простыми** называются **реакции**, для осуществления которых требуется преодоление лишь одного энергетического барьера (одна стадия).

**Сложные реакции включают в себя несколько параллельных или последовательных стадий.**

При описании отдельных классов ХТП реакции подразделяют по типу взаимодействия реагентов на *окислительно-восстановительное (гомолитическое)* и *кисотно-основное (гетеролитическое)*.

*Химические реакции и процессы массопередачи* могут быть *обратимыми* или *необратимыми*.

В зависимости от того, применяются или не применяются для изменения скорости реакции специальные вещества – катализаторы, *химические процессы* делятся на *каталитические* и *некаталитические*. Большинство химических реакций, на которых основаны промышленные ХТП, — это каталитические реакции.

Химические превращения веществ сопровождаются в той или иной степени тепловыми процессами. *По тепловому эффекту процессов* их делят на *экзо - и эндотермические*. Такое деление имеет особое значение при определении влияния теплового эффекта на равновесие и скорость обратимых реакций. Тепловой эффект реакций в ряде производств определяет технологическую схему производства и конструкцию реактора.

По природе лимитирующей стадии необходимо разграничивать процессы, протекающие в кинетической и диффузионной области.

### **2. Классификация по параметрам технологического режима.**

В классификации ХТП большое значение имеет необходимый для их оптимизации технологический режим. ***Параметры технологического режима определяют*** принципы конструирования соответствующих реакторов. Оптимальному значению параметров технологического режима соответствует максимальная производительность аппаратов и производительность труда обслуживающего персонала. Поэтому характер и значения параметров технологического режима положены в основу классификации ХТП.

По характеру протекания процесса во времени соответствующие аппараты и осуществляемые в них процессы делятся на периодические и непрерывные.

**Периодическим** называют **процесс**, в котором порция сырья загружается в аппарат, проходит в нём ряд стадий обработки, и затем выгружаются все образовавшиеся в нём вещества. Периодические процессы сложны в обслуживании. Время цикла, т.е. продолжительность периодического производственного процесса всегда больше, чем непрерывного; энергетические затраты выше. Все эти причины и побуждают заменять периодические процессы непрерывными.

**Непрерывными** называют **процессы**, в которых поступление сырья в аппарат и выпуск продукции происходят непрерывно (или систематическими порциями) в течение длительного времени. При непрерывном процессе обычно улучшается качество продукции, облегчается утилизация теплоты реакции и отходов производства, при этом средняя концентрация реагирующих веществ в проточных реакторах непрерывного действия обычно ниже, чем в реакторах периодического действия, что отражается на интенсивности их работы. **Непрерывно действующие реакторы** называются **проточными**, так как через них постоянно протекают потоки реагирующих масс.

### **3. Классификация по фазовому составу реакционной смеси.**

По фазовому признаку все системы взаимодействующих веществ и соответствующие им технологические процессы делятся на однородные (гомогенные), и неоднородные (гетерогенные).

**Гомогенными** называются такие **процессы**, в которых все реагирующие вещества находятся в одной какой-либо фазе: газовой, твёрдой, жидкой. Например, окисление оксида азота кислородом воздуха в производстве азотной кислоты – газофазная реакция, реакции этерификации (получение эфиров органических кислот и спиртов) – жидкофазные.

**Гетерогенные системы** включают две или большее количество фаз. Существуют следующие двухфазные системы: «газ – жидкость»; «газ – твёрдое вещество»; «жидкость – жидкость (несмешивающиеся)»; «жидкость – твёрдое вещество» и «твёрдое вещество – твёрдое вещество». В производственной практике наиболее часто встречаются системы «газ – жидкость»; «газ – твёрдое вещество», «жидкость – твёрдое вещество». Гетерогенные процессы более распространены в промышленной практике, чем гомогенные.

Таким образом, даже упрощенная классификация процессов, принятая в курсе общей химической технологии, сложна, поскольку она отражает всесторонний подход к изучению разнообразных ХТП, существующих в промышленности.

### 1.5 Технологические критерии эффективности химико-технологических процессов

Для оценки эффективности отдельных этапов процесса необходимо помимо общих экономических показателей использовать критерии эффективности, которые отражают химическую и физико-химическую сущность явлений, происходящих в отдельных аппаратах технологической схемы.

В качестве таких показателей принято использовать степень превращения исходного реагента, выход продукта, селективность. Они характеризуют полноту использования возможности осуществления конкретного химического процесса.

#### **1. Степень превращения.**

**Степень превращения исходного реагента показывает**, насколько полно в химико-технологическом процессе (ХТП) используется исходное сырье.

**Степень превращения** – доля исходного реагента, использованного на химическую реакцию.

Степень превращения реагента в общем случае определяется по уравнению:

$$\chi = \frac{n_0 - n}{n_0},$$

где  $\chi$  – степень превращения реагента;  $n_0$  – количество реагента в исходной реакционной смеси, моль;  $n$  – количество реагента в реакционной смеси, выходящей из аппарата или находящейся в реакторе, моль.

Для обратимых реакций при заданных условиях их осуществления предельным состоянием является состояние химического равновесия. Этому состоянию соответствует и предельно достижимая при данных условиях равновесная степень превращения  $\chi_p$ :

$$\chi_{p,A} = \frac{n_{A,0} - n_{p,A}}{n_{A,0}}; \quad \chi_{p,B} = \frac{n_{B,0} - n_{p,A}}{n_{B,0}},$$

где  $n_{p,A}$  и  $n_{p,B}$  — количество реагентов А и В в условиях равновесия.

Равновесную степень превращения  $\chi_p$  обычно вычисляют, используя таблицы значений констант равновесия  $K_p$ , которые имеются в специальных руководствах.

#### **2. Выход продукта.**

**Степень превращения характеризует** эффективность проведения процесса с точки зрения использования исходного сырья, но эта величина не всегда достаточно полно её характеризует с точки зрения получения продукта реакции. Поэтому вводят еще один критерий эффективности – выход продукта.



**Выход продукта** – это отношение реально полученного количества продукта к максимально возможному его количеству, которое могло бы быть получено при данных условиях осуществления химического процесса.

$$F_R = \frac{n_R}{n_{R,\max}}$$

Величина  $n_{R,\max}$  зависит от того, каков тип осуществляемой химической реакции.

### 3. Селективность.

*Критерием оценки эффективности целевой реакции является селективность, выражаемая в долях единицы.*

Различают полную (интегральную) и мгновенную (дифференциальную) селективность.

**Полная** или **интегральная селективность  $\varphi$**  – это отношение количества исходного реагента, расходуемого на целевую реакцию, к общему количеству израсходованного реагента.

$$\varphi_R = \frac{n_{A \rightarrow R}}{(n_{A,0} - n_A) \cdot \psi_{AR}} = \frac{n_{A \rightarrow R}}{n_{A,0} \cdot x_A \cdot \psi_{AR}},$$

при этом  $\sum \varphi_i = 1$ .

**Мгновенной** или **дифференциальной селективностью  $\varphi'$**  называют отношение скорости превращения исходных реагентов в целевой продукт к суммарной скорости расходования исходных реагентов

$$\varphi'_R = \frac{u_{A \rightarrow R}}{u_A},$$

где  $u_{A \rightarrow R}$  – скорость расходования реагента А по целевой реакции;  $u_A$  – суммарная скорость расходования реагента А.

### 4. Производительность и интенсивность.

Для оценки эффективности работы отдельных аппаратов и цехов, а также производств используют производительность и интенсивность.

**Производительность** – это количество выработанного продукта или переработанного сырья за единицу времени.

$$П = G/\tau,$$

где П – производительность; G – количество выработанного продукта или переработанного сырья;  $\tau$  – время.

Производительность измеряется в кг/ч, т/сут, т/год. В ряде производств количество выработанного продукта измеряют его объёмом, тогда размерность производительности будет м<sup>3</sup>/ч.

Если известны концентрация продукта в реакционной смеси на выходе из реактора и объёмный расход реакционной смеси, то для определения производительности удобно воспользоваться следующей формулой:

$$П = C_R \cdot V,$$

где  $C_R$  – концентрация продукта; V – объёмный расход реакционной смеси.

**Максимально возможная для данного агрегата, машины производительность (проектная)** называется **мощностью**.

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

**Интенсивностью** называется **производительность, отнесённая к какой-либо величине, характеризующей размеры аппарата к его объёму, площади поперечного сечения.**

$$I = \frac{P}{V} = \frac{G}{\tau \cdot V}$$

$$I = \frac{P}{S} = \frac{G}{\tau \cdot S},$$

где I – интенсивность; P – производительность; V – объём аппарата; S – площади его сечения; τ – время.

Интенсивность измеряется в кг/(ч·м<sup>3</sup>), т/(сут·м<sup>2</sup>) и т.д.

При разработке новых процессов или усовершенствовании существующих стремятся к созданию высокоинтенсивных аппаратов. Интенсификация 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 технологический процесс в нём, которые обеспечили бы максимальную скорость процесса.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Из каких основных стадий состоит химико-технологический процесс? В каких стадиях химико-технологического процесса участвуют химические реакции?

2. Что такое химический процесс?

3. Какие Вы знаете технологические критерии эффективности химико-технологического процесса?

4. Почему химический процесс как единичный процесс химической технологии сложнее по сравнению с тепловыми и массообменными процессами?

5. Определите понятия «технологический режим», «технологическая схема процесса»?

6. Каковы пределы изменения степени превращения, выхода продукта, селективности?

7. В чём различие между полной (интегральной) и мгновенной (дифференциальной) селективностью?

8. Что называется производительностью, мощностью, интенсивностью?

9. Как связаны между собой: а) производительность и степень превращения реагента; б) производительность и выход целевого продукта?

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

#### Основная

1. Мухленов, И.П. Общая химическая технология. Теоретические основы химической технологии /И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина, И.Э. Фурмер. – М.: Альянс, 2009. – 256 с.

2. Кутепов, А.М. Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2008. – 528 с.

3. Бесков, В.С. Лабораторный практикум по общей химической технологии /В.С. Бесков. – М.: Бином, 2010. – 280 с.

#### Дополнительная

1. Бесков, В.С. Общая химическая технология /В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.

2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2004. – 528 с.

3. *Ксензенко, В.И.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии /В.И. Ксензенко, И.М. Кувшинников, В.С. Скоробогатов. – М.: КолосС, 2003. – 328 с.

4. *Кондауров, Б.П.* Общая химическая технология /Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артёмов. – М.: Академия, 2005. – 336 с.

## ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 2.1 Материальный и энергетический баланс

Материальный и энергетический балансы составляются при проектировании новых производств и для анализа работы существующих.

**Материальный баланс** - вещественное выражение закона сохранения массы вещества, согласно которому во всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших во взаимодействие, равна массе веществ, образовавшихся в результате взаимодействия. Применительно к материальному балансу любого технологического процесса это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию - приход, равна массе полученных веществ - расходу.

*Материальный баланс составляют* по уравнению основной суммарной реакции с учетом параллельных и побочных реакций.

Приход			Расход		
Вещество	Количество (моль)	Масса (объем)	Вещество	Количество (моль)	Масса (объем)
.....	.....	.....	.....	.....	.....
.....	.....	.....	.....	.....	.....
Итого:	.....	.....	Итого:	.....	.....

Нередко составляют баланс для какой-либо одной фазы гетерогенного процесса, происходящего в реакторе. Тогда, вследствие перехода вещества из одной фазы в другую, масса веществ, поступающих в реактор в составе данной фазы (например, газовой), не равна массе веществ, выходящих из реактора. В реакторе происходит накопление или убыль количества веществ в данной фазе. При этом общее уравнение материального баланса, например для газовой фазы, принимает вид:

$$G_{\Gamma} + G_{\Gamma\text{н}} = G'_{\Gamma} + G_{\Gamma\text{у}},$$

где количества веществ, накопившихся в реакторе  $G_{\Gamma\text{н}}$  или убывающих из газовой фазы  $G_{\Gamma\text{у}}$ , рассчитывают по основным кинетическим уравнениям массопередачи.

*Энергетический баланс составляют* на основе закона сохранения энергии, в соответствии с которым в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна. Обычно в ХТП составляется тепловой баланс. Тепловой баланс составляют по данным материального баланса и тепловых эффектов химических реакции и физических превращений, происходящих в аппарате, с учётом подвода теплоты извне, и отвода её с продуктами реакции, а также через стенки аппарата.

Тепловой баланс рассчитывают по уравнению вида:

$$Q_{\text{т}} + Q_{\text{ж}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{ф}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{п}} = Q'_{\text{т}} + Q'_{\text{ж}} + Q'_{\text{г}} + Q'_{\text{ф}} + Q'_{\text{р}} + Q'_{\text{п}},$$

где  $Q_{\text{т}}$ ,  $Q_{\text{ж}}$ ,  $Q_{\text{г}}$  - количества теплоты, вносимые с поступающими в аппарат твёрдым, жидким и газообразным материалами соответственно;  $Q'_{\text{т}}$ ,  $Q'_{\text{ж}}$ ,  $Q'_{\text{г}}$  - количества теплоты для выходящих материалов;  $Q_{\text{ф}}$  и  $Q'_{\text{ф}}$  - теплоты физических процессов, происходящих с выделением и поглощением ( $Q'_{\text{ф}}$ ) теплоты;  $Q_{\text{р}}$  и  $Q'_{\text{р}}$  - теплота экзо- и эндотермических

( $Q'_p$ ) реакций;  $Q_{п}$  - количество теплоты, подводимой в аппарат извне;  $Q'_{п}$  - потери теплоты в окружающую среду и отвод через холодильники, помещенные внутри аппарата.

**Величины  $Q_t$ ,  $Q_{ж}$ ,  $Q_g$  и  $Q'_t$ ,  $Q'_{ж}$ ,  $Q'_g$  иногда называют теплосодержанием материалов.** Обычно эти величины вычисляют отдельно для каждого вида поступающего и выходящего материала по формуле:

$$Q = G \cdot c \cdot t,$$

т.е. как произведение количества материала  $G$ , его средней теплоёмкости  $c$  и температуры  $t$ , отсчитанной от какой-либо заданной точки, обычно от  $0^\circ\text{C}$ .

## 2.2 Равновесие химических реакций

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

- неизменность равновесного состояния системы во времени при постоянстве внешних условий;
- подвижность, то есть самопроизвольное восстановление равновесия после снятия внешнего воздействия;
- динамический характер, то есть установление и сохранение равновесия вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов;
- возможность воздействия на состояние равновесия как со стороны прямой, так и обратной реакции;
- минимальное значение энергии Гиббса в изобарно-изотермических процессах и энергии Гельмгольца в изохорно-изотермических процессах.

Степень приближения системы к состоянию устойчивого равновесия характеризуется изменением изобарно-изотермического потенциала и равновесной степенью превращения. Изменение изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$  определяет термодинамическую вероятность протекания реакции в данных условиях и глубину её протекания.

Для оценки состояния равновесия в реакторе обычно используют равновесную степень превращения (равновесный выход продукта). **Равновесной степенью превращения ( $x_p$ )** называется **степень превращения исходных веществ в продукты реакции, отвечающая состоянию устойчивого равновесия системы. Равновесная степень превращения характеризует** глубину протекания процесса, степень приближения его результатов к оптимальным. **Она функционально связана** с константой равновесия, причем характер этой зависимости определяется порядком реакции. Так, для реакции 1-го порядка:

$$K_p = \frac{x_p}{1 - x_p} \text{ или } x_p = \frac{K_p}{1 + K_p}$$

для реакции 2-го порядка:

$$K_p = \frac{4 \cdot x_p}{(1 - x_p) \cdot P}$$

Зависимость между константой равновесия и равновесной степенью превращения является одной из важнейших в химической технологии, так как последняя характеризует условия максимально возможного извлечения целевого продукта из сырья.

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

### **1. Влияние температуры.**

Из уравнения изобары Вант-Гоффа:

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

следует, что так как  $K = f(T)$ , то и равновесная степень превращения  $x_p$  зависит от температуры. Характер этой зависимости определяется знаком теплового эффекта реакции.

### **2. Влияние давления.**

Изменение давления существенно влияет на состояние равновесия в газообразных системах. Здесь возможны три случая:

- объём газообразной системы уменьшается ( $\Delta V < 0$ );
- объём газообразной системы увеличивается ( $\Delta V > 0$ );
- объём газообразной системы не изменяется.

### **3. Влияние инертного газа.**

Введение инертного газа в систему ( $p = \text{const}$ ) подобно эффекту уменьшения общего давления. Если реакция протекает с уменьшением числа молей, разбавление инертным газом смещает равновесие реакции в сторону исходных реагентов; при увеличении числа молей равновесие смещается вправо. Поэтому в технологических процессах, сопровождаемых химическими реакциями, для которых стремятся к уменьшению накопления инертных газов в системе.

Выводы о влиянии инертного газа непосредственно следуют из **закона Дальтона**:

$$p_J = N_J \cdot p_{\text{общ}}$$

из которого видно, что эффект разбавления (уменьшение  $N_J$ ) подобен эффекту уменьшения общего давления ( $p_{\text{общ}}$ ) в системе.

### **4. Влияние концентрации.**

Изменение концентрации (парциального давления) реагирующих веществ и продуктов реакции существенно влияет на состояние равновесия системы. При этом повышение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции и повышает равновесную степень превращения. Аналогично влияет уменьшение концентрации продуктов реакции, то есть вывод их из равновесной системы.

## **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Как определить направленность химической реакции? Как, сравнивая значения энергии Гиббса  $\Delta G$  для различных реакций, определить, какая из них является самопроизвольно?
2. Сформулируйте основные условия устойчивого равновесия?
3. Что характеризует химическое равновесие?
4. Что характеризует химическое равновесие?
5. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Как он помогает предсказать влияние изменения температуры и давления на состояние равновесия химической реакции?

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

Основная

1. *Мухленов, И.П.* Общая химическая технология. Теоретические основы химической технологии /И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина, И.Э. Фурмер. – М.: Альянс, 2009. – 256 с.

2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2008. – 528 с.

3. *Бесков, В.С.* Лабораторный практикум по общей химической технологии /В.С. Бесков. – М.: Бином, 2010. – 280 с.

#### Дополнительная

1. *Бесков, В.С.* Общая химическая технология /В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.

2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2004. – 528 с.

3. *Ксензенко, В.И.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии /В.И. Ксензенко, И.М. Кувшинников, В.С. Скоробогатов. – М.: КолосС, 2003. – 328 с.

4. *Кондауров, Б.П.* Общая химическая технология /Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артёмов. – М.: Академия, 2005. – 336 с.

## ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химическая термодинамика позволяет решить вопрос о направлении протекания химических реакций и оценить предельно достижимые (равновесные) состояния реакционной системы. Решающее значение при выборе условий проведения химико-технологических процессов имеют вопросы скорости химических превращений, изучаемые химической кинетикой.

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

### 3.1. Скорость ХТП и способы её регулирования

**Скорость химико-технологического процесса** есть результирующая скоростей прямой, обратной и побочной реакции, а также диффузии (молекулярной и турбулентной) исходных реагентов в зону реакции и продуктов реакции из реакционной зоны.

**Скорость реакции выражается количеством одного из реагентов (или продуктов), прореагировавшего в единицу времени в единице реакционного пространства.**

**Для** гомогенных реакций **под реакционным пространством понимают объём реактора**; для гетерогенных – **поверхность раздела фаз, на которой протекает процесс**; для гетерогенно-каталитических – **поверхность раздела фаз или количество катализатора**.

Скорость гомогенной химической реакции по одному компоненту описывается уравнением:

$$u_i = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{d\tau},$$

где  $V$  – реакционный объём.

В том случае, если реакция протекает при постоянном реакционном объёме, скорость определяется как изменение молярной концентрации  $C_i$  в единицу времени

$$u_i = \pm \frac{d(n_i/V)}{d\tau} = \pm \frac{dC_i}{d\tau}$$

Скорость химической реакции может быть измерена по любому компоненту, участвующему в реакции; она всегда положительна, поэтому знак перед производной  $dn_i/d\tau$  должен определяться тем, является ли данное вещество исходным реагентом (тогда  $dn_i/d\tau$  отрицательна) или продуктом (тогда  $dn_i/d\tau$  положительна).

Численно скорость реакции выражают в единицах концентрации, отнесенных к единице времени, например, в кмоль·м<sup>-3</sup>·ч<sup>-1</sup>; моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.



### 3.2. Зависимость скорости химических реакций от концентрации реагентов. Кинетические уравнения

Результаты экспериментальных исследований различных реакций показали, что на скорость влияют не только факторы, определяющие состояние химического равновесия (температура, давление, состав реакционной системы), но и иные причины, такие, как наличие или отсутствие посторонних веществ, не претерпевающих изменений в результате реакции, условия физической транспортировки реагентов к реакционным центрам и др.

Факторы, оказывающие влияние на скорость химического превращения, обычно подразделяют на две группы: **чисто кинетические (микрокинетические)**, определяющие скорость взаимодействия на молекулярном уровне, и **макрокинетические**, определяющие влияние на скорость реакции условий транспорта реагентов к зоне реакции, наличия или отсутствия перемешивания, геометрических размеров реактора.

**Законы химической кинетики основаны** на двух простых принципах, впервые установленных при изучении реакций в растворах:

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

**Функциональная зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов реакционной смеси называется кинетическим уравнением реакции.**

$$u_r = u_r(C_A, C_B, \dots, C_J)$$

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

**Элементарными (одностадийными)** называются реакции, осуществление которых связано с преодолением одного энергетического барьера при переходе из одного состояния реакционной системы в другое.

**Кинетическое уравнение необратимой элементарной реакции**

$aA + bB \rightarrow \text{продукты}$  в соответствии с законом действующих масс имеет вид

$u_r = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$ , где  $k$  – коэффициент пропорциональности, входящий в кинетическое уравнение, его называют **константой скорости химической реакции**.

### 3.3. Порядок (молекулярность) реакции

Наряду с понятием «порядок реакции» в химической кинетике используют понятие молекулярность реакции. **Молекулярность реакции равна минимальному числу молекул, одновременно принимающих участие в одном элементарном акте реакции.**

Для элементарных реакций порядок равен молекулярности и может иметь значения 1, 2, 3. Порядок (или молекулярность) элементарных реакций не превышает значения 3, так как вероятность одновременного столкновения более чем трёх молекул чрезвычайно низка. Большинство элементарных реакций - это реакции второго порядка.

Однако большинство химических реакций не являются элементарными, они протекают через ряд промежуточных стадий.

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

Для формально простой реакции  $aA + bB + dD \rightarrow rR + sS + qQ$  кинетическое уравнение по аналогии с простой (элементарной) реакцией можно записать в следующем

виде:  $u_{rA} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot C_D^\delta$ , где частные порядки реакции  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\delta$  находят экспериментально.

Простейшими типами сложных реакций являются параллельные и последовательные.

**В параллельных реакциях** взаимодействие одних и тех же реагентов может протекать по различным реакционным путям с образованием различных продуктов. В качестве примера можно указать на параллельные реакции окисления аммиака, продуктами которых могут быть или оксид азота (II) NO, или оксид азота (I) N<sub>2</sub>O, или азот N<sub>2</sub>.

**В последовательных реакциях** продукт первой реакции является исходным реагентом для второй; реакция может состоять как из двух, так и из большего числа стадий, следующих друг за другом. Примером таких реакций могут служить реакции расщепления углеводов с длинной углеродной цепочкой на более мелкие молекулы.

Для химической технологии важен конечный результат кинетических исследований – конкретный вид уравнения, позволяющего рассчитать скорость химической реакции при различных условиях её проведения. Кинетические уравнения являются первоосновой математической модели химических реакторов. Без знания кинетических закономерностей невозможно правильно выбрать тип и рассчитать конструктивные размеры реактора.

### 3.4 Способы изменения скорости простых и сложных реакций

**Одной из основных задач технологии** является использование всех путей для увеличения скорости технологического процесса и соответствующего повышения производительности аппаратуры. Затем выбирают наиболее рациональные способы, т.е. требующие наименьших производственных затрат для достижения заданной интенсивности процесса.

#### 1. Движущая сила процесса.

**Движущей силой процесса (ДС)** или **градиентом параметра** называется **разность между предельным значением данного параметра процесса (Т, Р, С) и его действительным значением в данный момент времени, то есть  $\Delta T, \Delta P, \Delta C$ .**

Очевидно, чем больше ДС процесса при постоянстве других параметров, тем выше скорость характеризуемого этим параметром процесса.

Для реакций, протекающих в **гомогенных системах**, скорость определяется количеством полученного целевого продукта в единицу времени в единице объёма системы (реакционный объём) и может быть представлена уравнением:

$u_{zom} = k \cdot V \cdot \Delta C$ , где:  $k$  - константа скорости химической реакции,  $V$  - реакционный объём, величина которого обратно пропорциональна времени контактирования.

Для реакций, протекающих в **гетерогенных системах**, количество полученного целевого продукта в единицу времени относят к единице поверхности соприкосновения фаз, на которой протекает реакция, что может быть представлено уравнением:

$u_{zet} = k_m \cdot F \cdot \Delta C$ , где:  $k_m$  - коэффициент массопередачи, представляющий количество вещества в килограммах, переданного из одной фазы в другую через поверхность раздела фаз в один квадратный метр при градиенте концентрации, равном 1 кг/м в течение одного часа, м/ч,  $F$  - поверхность раздела фаз, м<sup>2</sup>.

**Для необратимых гомогенных реакций:**  $aA + bB = dD \pm \Delta H$  движущая сила процесса равна произведению конечных (то есть на выходе из реактора) концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов:  $\Delta C = C_A^a \cdot C_B^b$ .

**Для обратимых гомогенных реакций:**  $aA + bB \rightleftharpoons dD$  движущая сила процесса представляет произведение разностей конечных (на выходе из реактора) концентраций реагирующих веществ и их равновесных концентраций:

$$\Delta C = \left( C_A - C_A^* \right)^a \cdot \left( C_B - C_B^* \right)^b \quad (4.1)$$

где  $C_A, C_B$  — концентрация веществ на выходе из реактора,  $C_A^*, C_B^*$  — равновесная концентрация веществ.

**Для обратимых гетерогенных реакций** движущая сила процесса так же описывается уравнением (4.1), в котором  $C$  - действительная концентрация вещества в передающей фазе,  $C^*$  - равновесная концентрация вещества над принимающей фазой.

Очевидно, что для обратимых реакций условие  $C=C^*$  превращает  $\Delta C$  в нуль и процесс прекращается.

### **2. Увеличение движущей силы процесса.**

Увеличение движущей силы процесса  $\Delta C$  может быть достигнуто возрастанием концентраций взаимодействующих компонентов в исходных материалах (сырьё), повышением давления, отводом продуктов реакции из реакционного объёма с целью сдвига равновесия в сторону продукта, регулированием температуры процесса.

**Способ увеличения концентрации** взаимодействующих компонентов в исходном сырье зависит от агрегатного состояния материала. **Увеличение содержания полезного составляющего в твёрдом сырье** называется **обогащением**, а в жидком и газообразном - **концентрированием**. Увеличение концентрации взаимодействующих веществ - это один из самых распространенных приёмов для интенсификации процессов.

Для **простых реакций** увеличение концентрации исходных веществ практически всегда приводит к увеличению скорости (за исключением реакций нулевого порядка, скорость которых не зависит от концентрации).

Для **сложных реакций**, в частности, для параллельных, вопрос о выборе концентраций реагентов для управления процессом не является однозначным.

Для анализа соотношения скоростей целевого и побочных процессов пользуются величиной мгновенной или дифференциальной селективности

$$\varphi' = \frac{u_{A \rightarrow R}}{u_A},$$

где  $u_{A \rightarrow R}$  — скорость расхода вещества А на получение вещества R;  $u_A$  — общая скорость расхода вещества А.

Значение дифференциальной селективности в ходе процесса в общем случае не остается постоянным, так как оно определяется соотношением скоростей реакций, а скорость реакции по мере её протекания меняется. Таким образом, **дифференциальная селективность характеризует** эффективность целевой реакции в некоторый момент времени при некотором значении концентраций реагентов и продуктов и при заданной температуре. Лишь в том случае, когда параметры процесса во времени и пространстве не меняются (это возможно при проведении процесса в стационарном реакторе идеального смешения),  $\varphi'$  остается постоянной величиной.

**Повышение давления** влияет на скорость процесса (скорость достижения равновесного состояния обратимых процессов) и состояние равновесия. **Эффективность повышения давления зависит** от агрегатного состояния обрабатываемых веществ. Наиболее сильно влияет давление на скорость процессов, идущих в газовой фазе или же при взаимодействии газов с жидкостями и твёрдыми телами. В меньшей степени давление

сказывается на скорости процессов, протекающих в жидкой и твердой фазах. Таким образом, повышение давления равносильно росту концентрации реагентов.

*Для обратимых газовых реакций, протекающих с уменьшением объёма*, скорость реакции и выход продукта будут возрастать с повышением давления за счёт увеличения действительных концентраций (парциальных давлений) компонентов. Выход продукта по такой реакции непрерывно увеличивается при повышении давления. Однако градиент увеличения выхода с повышением давления непрерывно снижается, и поэтому слишком высокие давления применять невыгодно, особенно в тех случаях, когда газовая смесь содержит значительные количества инертных примесей.

*Для обратимых газовых реакций, идущих с увеличением объёма*, давление сказывается положительно вдали от состояния равновесия за счёт роста действительных концентраций исходных компонентов. Значение оптимального давления колеблется от сотых до десятых долей МПа (от долей атмосферы до нескольких атмосфер) в зависимости от характера реакции, её порядка  $n$  и от заданной степени превращения  $x$ .

*Регулирование температуры процесса* как средство повышения движущей силы применяется главным образом в сорбционных и десорбционных процессах. Понижая температуру жидкой фазы, уменьшают парциальное давление паров газового (парового) компонента над ней, и соответственно, увеличивают движущую силу ДС и общую скорость процесса. Снижение температуры в проточных аппаратах чаще всего достигается подачей жидкости, предварительно охлаждённой в холодильниках.

*Отвод продуктов реакции из реакционной зоны* увеличивает суммарную скорость обратимой реакции за счёт уменьшения скорости обратной реакции или увеличивает движущую силу гетерогенного процесса за счёт снижения или полного устранения величины равновесной концентрации компонента в принимающей фазе. Если реакция протекает в газовой фазе, то отвод продукта в жидкую (или твёрдую) фазу означает уменьшение его равновесной концентрации вплоть до нуля.

Из газовой смеси продукт реакции может отводиться конденсацией, избирательной абсорбцией или адсорбцией.

Из жидкой смеси продукт реакции отводится в зависимости от его свойств осаждением в виде кристаллов, десорбцией (испарением) в виде паров или адсорбцией на твёрдом поглотителе. Осаждение кристаллов с последующим возвратом маточного раствора в процесс часто применяется в технологии минеральных солей, например, в производстве хлорида калия, сульфата аммония.

### **3. Увеличение константы скорости процесса**

Увеличение константы скорости процесса может достигаться повышением температуры взаимодействующей системы, применением катализаторов, усилением перемешивания реагирующих масс (турбулизацией системы).

*Повышение температуры приводит* к значительному увеличению констант скоростей реакции и в меньшей степени, к увеличению коэффициентов диффузии. В результате суммарная скорость любого процесса увеличивается при повышении температуры до некоторого предела, при котором большое значение приобретают скорости обратной или побочных реакций, точнее, увеличиваются константы скорости всех реакций.

Экспериментально при изучении кинетики химических реакций было обнаружено, что **при увеличении температуры на  $10^0$  скорость реакции увеличивается в 2 - 4 раза (правило Вант-Гоффа)**. Однако это правило приближенно применимо лишь в области средних температур (10 - 400°C) при энергиях активации порядка 60000 - 120000 Дж/моль.

Более строго влияние температуры реагирующих масс на константу скорости реакции для большинства процессов, идущих в кинетической области, определяется *формулой Аррениуса*:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

которая обычно преобразуется к виду:

$$2,31\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где  $k_1, k_2$  - константы скорости реакции при соответствующих абсолютных температурах;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - температура;  $k_0$  - экспоненциальный множитель;  $E$  - энергия активации реакции.

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

**Предэкспоненциальный множитель  $k_0$**  учитывает число соударений, вероятность распада активированного комплекса реакции на исходные реагенты без образования продуктов, пространственную ориентацию молекул реагентов, а также ряд других факторов, влияющих на скорость реакции и не зависящих от температуры.

Повышение температуры часто ограничивается термостойкостью конструктивных материалов, из которых изготовлены реакционные аппараты, а также затратами энергии на повышение температуры, особенно в эндотермических процессах. Оптимальные температуры процессов зависят от природы реагентов и их концентрации, степени превращения исходных веществ в продукты реакции, давления, поверхности соприкосновения реагирующих фаз и интенсивности их перемешивания, наконец, для многих процессов, от активности применяемых катализаторов.

**Применение катализаторов** значительно повышает константу скорости реакции, не вызывая изменения движущей силы процесса.

Из трёх рассмотренных направлений увеличения константы скорости процесса используют, прежде всего, то, которое ускоряет наиболее медленную стадию процесса.

### **3. Увеличение поверхности соприкосновения фаз.**

Увеличение поверхности соприкосновения фаз в гетерогенных системах производится различно в зависимости от вида системы: Г-Ж, Г-Т, Ж-Т, Ж-Ж (несмешивающиеся) и Т-Т, а также от необходимого режима процесса, т.е. применяемых давлений, температур, концентраций реагентов, катализаторов. Способ создания поверхности соприкосновения определяет конструкцию аппарата для данной агрегатной системы.

Во всех случаях стремятся увеличить поверхность более тяжелой (плотной) фазы, более же легкая фаза во всех типах аппаратов омывает поверхность тяжелой фазы.

## **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Чем различаются определения скорости гомогенной и гетерогенной химических реакций?
2. В чём заключается различие между макрокинетикой и микрокинетикой?
3. Какие реакции называют простыми, формально простыми, сложными?
4. Как составляют кинетические уравнения простых реакций?
5. От каких микрокинетических факторов зависит скорость химических реакций?
6. В чём суть уравнения Аррениуса?

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

## Основная

1. *Мухленов, И.П.* Общая химическая технология. Теоретические основы химической технологии /И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина, И.Э. Фурмер. – М.: Альянс, 2009. – 256 с.

2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2008. – 528 с.

3. *Бесков, В.С.* Лабораторный практикум по общей химической технологии /В.С. Бесков. – М.: Бином, 2010. – 280 с.

## Дополнительная

1. *Бесков, В.С.* Общая химическая технология /В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.

2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2004. – 528 с.

3. *Ксензенко, В.И.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии /В.И. Ксензенко, И.М. Кувшинников, В.С. Скоробогатов. – М.: КолосС, 2003. – 328 с.

4. *Кондауров, Б.П.* Общая химическая технология /Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артёмов. – М.: Академия, 2005. – 336 с.

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ

В химической промышленности более 90% существующих и вновь вводимых технологий представляют каталитические процессы. **Каталитические процессы применяются** в промышленности в большом масштабе, причём область их применения прогрессивно растёт. Подавляющее большинство новых производств, освоенных за последние годы химической промышленностью, включает каталитические процессы. Каталитические реакции подчиняются общим законам химии и термодинамики, но действие катализаторов значительно облегчает практическое осуществление ряда химических реакций. В присутствии катализаторов эти реакции ускоряются в тысячи и миллионы раз, протекают при более низких температурах, что экономически выгодно. Ряд промышленных процессов удалось осуществить только благодаря применению катализаторов.

**Катализ применяется** при получении важнейших неорганических продуктов основной химической промышленности: водорода, аммиака, серной и азотной кислот. Особенно велико и разнообразно применение катализа в технологии органических веществ, прежде всего в органическом синтезе: в процессах окисления, гидрирования, дегидрирования, гидратации, дегидратации. При помощи катализаторов получают основные полупродукты для синтеза высокополимеров. На применении катализаторов основаны многие методы переработки нефтепродуктов: каталитический крекинг, риформинг, изомеризация, ароматизация и алкилирование углеводородов. Жидкое моторное топливо из твёрдого (ожижение твёрдого топлива) получают при помощи катализаторов.

### 4.1 Сущность и виды катализа

**Катализом** называется изменение скорости химических реакций в результате воздействия веществ - катализаторов, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но восстанавливают свой химический состав по окончании химического акта.

**Катализаторами могут быть** различные вещества: газы, жидкости и твёрдые тела. По принципу фазового состояния реагентов и катализатора каталитические процессы разделяют на две основные группы: гомогенные и гетерогенные. В особую группу следует выделить микрогетерогенные, в частности, ферментативные каталитические процессы.

**При гомогенном катализе** катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе - газе или растворе. **При гетерогенном катализе** реагент и катализатор находятся в разных фазах. **Микрогетерогенный катализ** происходит в жидкой фазе с участием коллоидных частиц в качестве катализаторов. **При ферментативном катализе**, который происходит в растительных и животных клетках, катализаторами служат коллоидно-растворённые белковые частицы - **ферменты**, ускоряющие сложные химические процессы в живой природе. Если в присутствии катализатора реакция ускоряется, то это явление называют **положительным катализом** и это понятие часто отождествляется с общим понятием "**катализ**".

Существуют и применяются вещества, замедляющие, тормозящие химические реакции, - **ингибиторы**. Это явление иногда называют **отрицательным катализом**. В промышленной практике положительный катализ имеет несравнимо большее значение, чем отрицательный.

Применение катализаторов значительно повышает константу скорости реакции, не вызывая изменения движущей силы процесса.

**Ускоряющее действие катализаторов состоит** в понижении энергии активации химической реакции в результате изменения реакционного пути с участием катализатора или вследствие осуществления реакции по цепному механизму при инициирующем действии катализатора (инициатора).

**Энергию активации каталитических реакций  $E_{кат}$**  можно вычислить из **уравнения Аррениуса**:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{кат}}{RT}\right)$$

Все каталитические реакции, происходящие при гомогенном и гетерогенном катализе, делят по типу взаимодействия катализатора с реагирующими веществами на два одинаковых класса: окислительно-восстановительное (гомолитическое) взаимодействие и кислотно-основное (гетеролитическое) взаимодействие.

**Автокаталитическими** называются **реакции, в которых катализатором является один из промежуточных или конечных продуктов реакции**. Так, в цепных реакциях автокатализаторами служат свободные радикалы. К числу автокаталитических относятся некоторые реакции разложения взрывчатых веществ, горения, полимеризации. Для автокатализа характерна малая скорость реакции в начальный период, называемый периодом индукции, и быстрое нарастание выхода продукта в последующий период в результате нарастания количества катализатора. В дальнейшем выход продукта увеличивается согласно закону действующих масс, как и для обычных реакций.

## 4.2 Гомогенный и гетерогенный катализ

Гомогенный катализ может протекать в газовой или жидкой фазе. **Механизм гомогенного катализа состоит** в образовании между реагентами и катализаторами нестойких промежуточных соединений, существующих в той же фазе (газ или раствор), после распада которых катализатор регенерируется. Процессы гомогенного катализа классифицируются по типу взаимодействия между реагирующими веществами и катализаторами на окислительно-восстановительное и кислотно-основное взаимодействие. По фазовому состоянию гомогенные каталитические процессы делятся на жидкофазные (в растворах) и газофазные.

Катализаторами в растворах служат кислоты (катион  $H^+$ ), основания (анион  $OH^-$ ), ионы металлов ( $Me^+$ ,  $Me^{2+}$ ), а также вещества, способствующие образованию свободных радикалов.

**Механизм кислотно-основного катализа в растворах заключается** в том, что идёт обмен протонами между катализатором и реагирующими веществами, сопровождающийся внутримолекулярными превращениями. Активность катализаторов в кислотно-основном взаимодействии зависит от лёгкости передачи протона реагенту (кислотный катализ) или отрыва протона от реагента (основной катализ). Активность катализаторов кислот и оснований возрастает с ростом константы их диссоциации.

По такому типу протекают реакции гидратации, дегидратации, гидролиза, этерификации, поликонденсации в растворах.

**Газофазный гомогенный катализ**, когда и реагенты, и катализатор - газы, применяется сравнительно редко. Примером его могут служить дегидратация уксусной кислоты в парах при участии катализатора - паробразного триэтилфосфата, окисление метана в формальдегид воздухом, ускоряемая оксидами азота, окисление оксида углерода в диоксид в присутствии водяных паров и т.п. Газофазный катализ может осуществляться по молекулярному и радикальному цепному механизму.



*При молекулярном механизме каталитической реакции* происходит обмен атомами между катализатором и реагирующими веществами. Примером молекулярного механизма газовых каталитических реакций может служить перенос атома кислорода или хлора.

*Радикальный механизм гомогенного катализа* возможен как в газовой, так и в жидкой фазе. Катализатор служит инициатором, направляющим реакцию по цепному механизму. Ускорение достигается в результате появления богатых энергией частиц - свободных радикалов в процессе самой реакции. По такому механизму протекают некоторые окислительные реакции в газах, полимеризация в жидкой фазе.

*Скорость гомогенного каталитического процесса зависит от ряда факторов:* концентрации реагирующих веществ, концентрации катализатора, температуры, давления, интенсивности перемешивания.

*Основным недостатком гомогенного катализа* является трудность выделения катализатора из конечной продукционной смеси (жидкости или газа), в результате чего часть катализатора теряется безвозвратно, а продукт загрязняется им. При гетерогенном катализе газовая или жидкая реакционная смесь легко отделяется от твёрдого катализатора.

*Гетерогенный катализ применяется* в промышленности в больших масштабах, чем гомогенный. При гетерогенном катализе, так же как и при гомогенном, реакция ускоряется в результате реализации нового реакционного пути, требующего меньшей энергии активации. При гетерогенном катализе промежуточные соединения возникают на поверхности катализатора, не образуют отдельных фаз и не обнаруживаются химическим анализом.

*К кислотно-основному (ионному) катализу относятся* реакции гидратации, дегидратации, аминирования, изомеризации, алкилирования. Катализаторами для этих реакций служат твёрдые кислоты или основания, обладающие лишь ионной проводимостью. К кислотным катализаторам относятся малолетучие кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), нанесённые на пористые носители, кислые соли (фосфаты, сульфаты), а также твёрдые неорганические вещества, способные передавать анионы (алюмосиликаты, частично, гидратированные оксиды алюминия, кремния, вольфрама, галогениды металлов). К основным катализаторам относятся гидроксиды и оксиды щелочных и щёлочноземельных металлов на носителях и без них, щелочные или щёлочноземельные соли слабых кислот (карбонаты).

Важную роль для катализа играют **активные центры**, т.е. участки поверхности, обладающие повышенной активностью. Это геометрические неоднородности поверхности: пики, углы, рёбра кристаллов или микроструктурные дефекты поверхности. Активные центры можно рассматривать как группы атомов, наименее связанных с поверхностью и находящихся в наиболее благоприятных условиях для электронного или протонного обмена ввиду наличия ненасыщенных валентных связей у этих атомов.

Твёрдые катализаторы готовят к применению, как правило, в виде небольших пористых зёрен, таблеток, гранул. При этом внутренняя поверхность стенок пор может в сотни и тысячи раз превосходить внешнюю поверхность зерна.

Каталитическая активность твёрдых пористых катализаторов определяется как их химическим составом, так и пористой структурой, при которой подразумевают совокупность формы зёрен, объёма и размеров пор и внутренней поверхности зерна. Активность катализатора пропорциональна поверхности, доступной для реагентов, но в тонкопористых катализаторах внутренняя поверхность может быть использована далеко не полностью из-за диффузионных торможений.

Общая скорость гетерогенного каталитического процесса определяется относительными скоростями отдельных стадий и может лимитироваться наиболее медленной из них.

### 4.3 Технологические характеристики катализаторов

Практическое поведение промышленных катализаторов связано с основными их технологическими характеристиками: активностью, температурой зажигания, избирательным действием (селективностью), износоустойчивостью, отравляемостью.

**1. Основной характеристикой катализаторов служит мера ускоряющего действия катализатора в данной реакции - активность (A).**

Для каталитических реакций, в которых  $k_0$  не изменяется по сравнению с некаталитическими, ускоряющее действие катализатора определяется соотношением констант скоростей реакции с катализатором  $k_{кат}$  и без него  $k$ :

$$A = \frac{k_{кат}}{k} = \frac{a_1 \cdot e^{-E_{кат}/RT}}{a_2 \cdot e^{-E/RT}}$$

где  $E$  – энергия активации реакции без катализатора;  $E_{кат}$  – энергия активации реакции с катализатором.

$$A = e^{\Delta E/RT},$$

где:  $\Delta E = E - E_{кат}$

При постоянстве движущей силы химической реакции ( $\Delta C$ ) активность катализатора также определяется по формуле:  $A = u_{кат} - u \cdot (1 - \varphi_{кат})$ , где  $u_{кат}$  и  $u$  – скорости химической реакции при участии катализатора и без него;  $\varphi_{кат}$  – доля объёма реакционного пространства, занимаемая катализатором.

Для сравнения активности катализатора какой-либо химической реакции в разных условиях активность можно выразить через интенсивность каталитического процесса, т.е.

$$A = \frac{G_{пр}}{\tau \cdot V},$$

где  $G_{пр}$  — количество продукта, полученного за время  $\tau$ .

**2. Температура зажигания катализатора** - минимальная температура реагирующих веществ, при которой катализатор в достаточной мере увеличивает скорость реакции. Она зависит от активности твёрдых катализаторов.

$T_з = K/A$ , где  $K$  – константа, зависящая от природы катализатора.

**3. Избирательность (селективность) действия катализатора.**

**Избирательный (селективный) катализ** - это катализ, при котором катализатор из нескольких возможных реакций ускоряет только одну целевую.

**Избирательность (селективность) действия катализатора  $I_{кат}$**  можно выразить отношением скорости образования целевого продукта к суммарной скорости превращения основного исходного вещества по всем направлениям:

$$I_{кат} = \frac{dG_n}{\left( dG_{исх} \right) \cdot \frac{V_n}{V_{исх}}},$$

где  $G_n$  - количество продукта;  $\frac{V_n}{V_{исх}}$  - соотношение стехиометрических коэффициентов при

образовании продукта из основного исходного вещества;  $G_{исх}$  - количество исходного вещества.

**Общую (интегральную) селективность** действия катализатора можно выразить соотношением:

$$I_{кат} = \frac{G_{ц}}{G} = \frac{G_{ц}}{G_{ц} + G_{поб}},$$

где  $G_{ц}$  - количество основного исходного вещества, превратившегося в целевой продукт, моль;  $G_{поб}$  - количество исходного вещества, вступившего в побочные реакции, моль;  $G$  - общее количество основного исходного вещества, моль.

**4. Время контактирования (соприкосновения)** реагирующих веществ с катализатором - важная технологическая характеристика каталитического процесса, которая **позволяет производить расчёт реакционных аппаратов**. Время контактирования определяется

$$\tau = \frac{V_{св}}{V_{см}},$$

где  $V_{св}$  - свободный объём катализатора  $м^3$ ;  $V_{см}$  — объём реагирующей смеси, проходящей через катализатор,  $м^3/с$ . На практике чаще всего пользуются фиктивным временем контактирования:

$$\tau = \frac{V_{кат}}{V_{см}},$$

где  $V_{кат}$  - объём катализатора,  $м^3$ .

**5. Чистота поступающей в контактные аппараты реакционной смеси**, отсутствие в ней примесей веществ, отравляющих катализатор.

**Отравление катализатора** - это **частичная или полная потеря активности в результате действия небольшого количества веществ, называемых контактными ядами**. Контактные яды обычно поступают в виде примесей к исходным реагентам (газам, жидкостям). Отравление наступает в результате химического взаимодействия яда с катализатором с образованием каталитически неактивного соединения, активированной адсорбции яда на активных центрах катализатора, кристаллизации яда или его производного на поверхности катализатора. Отравление может быть обратимым и необратимым.

**При обратимом отравлении** активность катализатора снижается лишь во время присутствия ядов в поступающей смеси. **Необратимое отравление** является постоянным, отравленный катализатор выгружают из аппарата и заменяют новыми или же регенерируют экстракцией яда или катализатора из контактной массы.

Отравляемость катализаторов можно определить по соотношению констант скоростей реакции на отравленном  $k_{отр}$  и неизменном катализаторе  $k$ :

$$\alpha = \frac{k_{отр}}{k}.$$

Действие ядов специфично для данного катализатора и соответствующей каталитической реакции. Наиболее чувствительны к ядам металлические катализаторы, особенно благородные металлы. Для предохранения катализаторов от отравления реакционная смесь предварительно очищается от контактных ядов. Изыскание катализаторов с меньшей отравляемостью - **одна из важных задач химической технологии**.

Помимо отравления, активность катализаторов может падать, во-первых, вследствие уменьшения активной поверхности при повышенных температурах, из-за рекристаллизации, спекания, оплавления кристаллов; во-вторых, при механическом

экранировании поверхности катализатора примесями, например, пылью (в газе) или твёрдыми веществами, образующимися при катализе.

К промышленным катализаторам предъявляются следующие **основные требования**: достаточно высокая активность, стойкость к действию контактных ядов, избирательность, стабильность в работе, достаточная теплопроводность, термостойкость, механическая прочность, малая стоимость.

#### 4.4. Аппаратурное оформление каталитических процессов

Проведение каталитических реакций в однородной среде технически легко осуществимо. Аппараты, в которых проводят гомогенные каталитические процессы в газовой фазе, могут быть камерами, колоннами, трубчатыми теплообменниками.

**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 псевдооживленным слоем.

**Контактные аппараты с неподвижным слоем катализатора** (контактной массы) выполняются в виде реакторов *типа РИВ-Н*. Контактная масса в них размещается в несколько слоёв на полках (полочные аппараты) или в трубах (трубчатые аппараты).

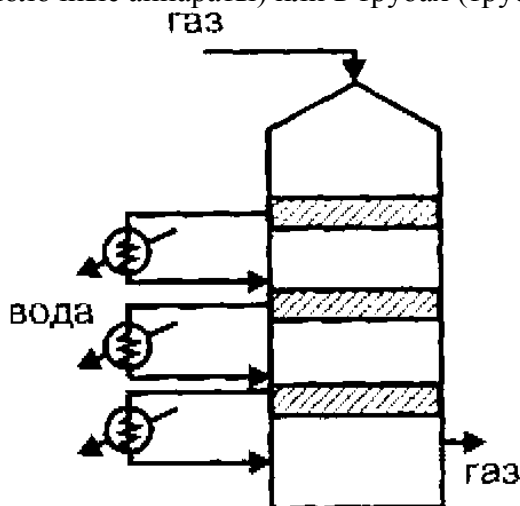


Рис. 5.1. Контактный аппарат с неподвижным слоем катализатора

Для поддержания оптимального теплового режима процесса реакционная смесь после прохождения каждого слоя катализатора подогревается или охлаждается путём 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**.

**К недостаткам контактных аппаратов с неподвижным слоем катализатора** относятся:

- низкая производительность катализатора вследствие затруднений в использовании внутренней поверхности его зёрен;
- невозможность применять мелкозернистый катализатор в виду его слёживаемости;
- трудность поддержания оптимального теплового режима;
- сложность (многослойность) конструкции;
- необходимость остановки контактного аппарата для замены отработанного катализатора.

**Контактные аппараты с движущимся слоем катализатора** работают в режиме реакторов *РИС-Н* и *РПТ-Н*. 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.

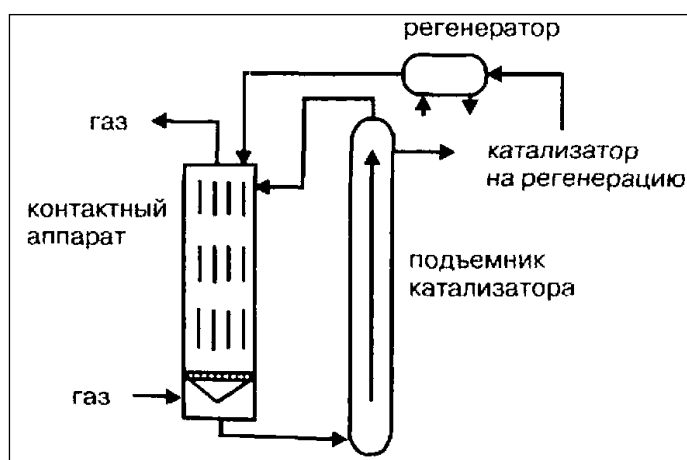


Рис. 5.2. Контактный аппарат с движущим слоем катализатора

**Контактные аппараты с псевдооживленным 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.

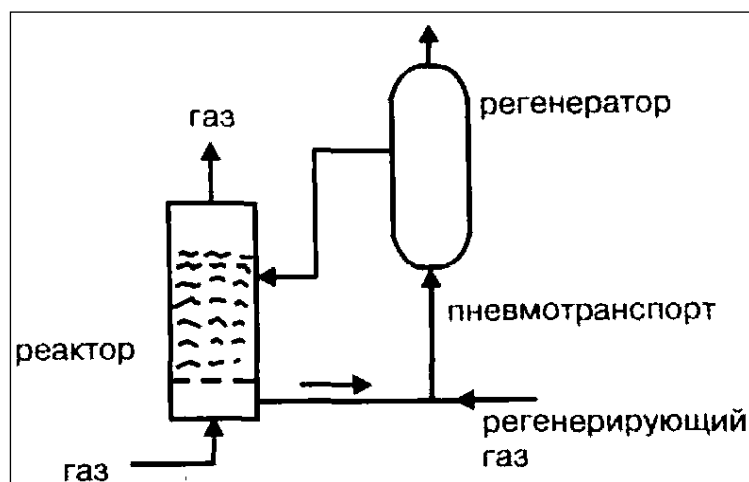


Рис. 5.3. Контактный аппарат с псевдооживленным слоем катализатора

**К преимуществам контактных аппаратов с движущимся и псевдооживленным слоем катализатора** относятся:

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

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

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

**Время контакта  $\tau_k$**  - время соприкосновения реагентов с катализатором определяют так:  $\tau_k = V_{кат}/V_r$ ,

где:  $V_r$  - объём газообразной (жидкой) реакционной смеси, проходящей через катализатор в единицу времени,  $м^3/с$ ;  $V_{кат}$  - объём катализатора (контактной массы),  $м^3$ ;  $\tau$  - время контакта в секундах, с.

**Объёмная скорость  $W$**  - объём реакционной смеси, проходящей через единицу объёма катализатора в единицу времени,  $м^3/м^3 \cdot ч$  или  $ч^{-1}$ . Следует иметь в виду, что второе обозначение весьма условно, так как объёмные единицы относятся к различным фазам:  $м^3$  - к газу,  $м^3$  - к твёрдому катализатору:  $W = 1/\tau_k$ .

**Удельная производительность (интенсивность) катализатора  $g$**  - масса продукта, получаемая с единицы объёма катализатора в единицу времени ( $g_k$ ),  $кг/м^3 \cdot ч$ . Для газообразных систем  $g_k = V_{пр} \rho$ , где  $V_{пр}$  - объём газообразного продукта, полученного с единицы объёма катализатора в единицу времени,  $м^3/м^3 \cdot ч$ ,  $\rho$  - плотность продукта,  $кг/м^3$ .

Интенсивность катализатора, от которой зависит эффективность работы контактного аппарата, связана с объёмной скоростью реакционной смеси и содержанием в ней целевого продукта.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Каковы области применения катализа?
2. Дайте определение катализа.
3. Сущность положительного катализа?
4. Свойства твёрдых катализаторов?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### Основная

1. Мухленов, И.П. Общая химическая технология. Теоретические основы химической технологии /И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина, И.Э. Фурмер. – М.: Альянс, 2009. – 256 с.

2. Кутепов, А.М. Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2008. – 528 с.

3. Бесков, В.С. Лабораторный практикум по общей химической технологии /В.С. Бесков. – М.: Бином, 2010. – 280 с.

### Дополнительная

1. Бесков, В.С. Общая химическая технология /В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.

2. Кутепов, А.М. Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2004. – 528 с.

3. Ксензенко, В.И. Общая химическая технология и основы промышленной экологии /В.И. Ксензенко, И.М. Кувшинников, В.С. Скоробогатов. – М.: КолосС, 2003. – 328 с.

4. Кондауров, Б.П. Общая химическая технология /Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артёмов. – М.: Академия, 2005. – 336 с.

## Лекция 5

### ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Центральным аппаратом в любой химико-технологической системе, включающей целый ряд машин и аппаратов, соединённых между собой различными связями, является **химический реактор** – аппарат, в котором протекает химический процесс. Выбор типа, конструкции и расчёт химического реактора, создание системы управления его работой – одна из *важных задач химической технологии*. *Типичные реакторы* – промышленные печи, контактные аппараты, реакторы с механическим, пневматическим и струйным перемешиванием, варочные котлы, гидрататоры.

#### 5.1. Основные требования к промышленным реакторам

1. Максимальная производительность и интенсивность работы.
2. Высокий выход продукта и наибольшая селективность процесса.
3. Минимальные энергетические затраты на перемешивание и транспортировку материалов через реактор, а также наилучшее использование теплоты экзотермических реакций или теплоты, подводимой в реактор для нагрева реагирующих веществ для оптимальных температур.
4. Лёгкая управляемость и безопасность работы.
5. Низкая себестоимость изготовления реактора и его ремонта.
6. Устойчивость работы реактора при значительных изменениях основных параметров режима.

#### 5.2. Классификация химических реакторов

Главная стадия химико-технологического процесса, определяющая его назначение и место в химическом производстве, реализуется в аппарате химико-технологической схемы, в котором протекает химический процесс - химическом реакторе. В технологической схеме химический реактор сопряжён с аппаратами подготовки сырья и аппаратами разделения реакционной смеси и очистки целевого продукта. Конструкция и режим работы химического реактора определяет эффективность и экономичность всего химико-технологического процесса.

Выбор конструкции и размеров химического реактора определяется скоростями протекающих в нем химических реакций и процессов массо- и теплообмена. При этом задаются производительность установки, элементом которой является химический реактор, и степень превращения сырья.

Основным показателем работы реактора, свидетельствующим о его совершенстве и соответствии заданной цели, является его интенсивность. Так как от интенсивности зависит время, затрачиваемое на производство единицы продукта, то главной задачей при расчёте химического реактора является установление зависимости:

$$\tau = F(X, C, U),$$

где:  $\tau$  - время пребывания реагентов в реакторе,  $X$  - степень превращения реагентов в целевой продукт,  $C$  - начальная концентрация реагентов,  $U$  - скорость химического процесса.

Расчёт химического реактора состоит из следующих операций:

- исходя из законов термодинамики и гидродинамики, определяется направление химического процесса; выявляют условия равновесия, по которым устанавливаются начальные и конечные значения параметров процесса;

- составляют материальный и тепловой балансы реактора;

- по значениям рабочих и равновесных параметров определяют движущую силу процесса и на основе законов кинетики находят коэффициент скорости процесса;

- по полученным данным определяют основные размеры реактора: ёмкость, площадь поперечного сечения, поверхность нагрева (охлаждения), поверхность фазового контакта и другие характеристики.

Расчёт ведется по общей зависимости:  $A = m/\Delta K$ , где:  $A$  - основной размер реактора,  $m$  - количество вещества, перерабатываемое в единицу времени,  $\Delta$  - движущая сила процесса,  $K$  - коэффициент скорости процесса.

Многообразие химических и физических явлений, лежащих в основе разнохарактерных технологических процессов, выдвигает самые различные требования к химическим реакторам.

Однако все без исключения реакторы должны удовлетворять следующим основным требованиям:

1) обеспечивать большую производительность;

2) давать возможно более высокую степень превращения при максимальной селективности процесса;

3) иметь малые энергетические затраты на транспортировку и перемешивание реагентов;

4) быть достаточно простыми в устройстве и дешёвыми, для чего при изготовлении реакторов необходимо использовать чёрные металлы, недорогие изделия силикатной промышленности, недефицитные пластмассы;

5) наиболее полно использовать теплоту экзотермических реакций и теплоту, подводимую извне, для осуществления эндотермических процессов;

6) быть надёжными в работе, по возможности наиболее полно механизированными и обеспечивать автоматическое регулирование процесса.

Реакторы так же, как и химические процессы, делят *по наивысшей температуре процесса* на низко- и высокотемпературные; *по применяемому давлению* - на аппараты, работающие на высоком, повышенном, нормальном и низком (под вакуумом) давлениях. **Реакторы также классифицируют** по фазовому состоянию реагентов на аппараты для осуществления гомогенных и различных гетерогенных процессов.

**Наиболее важными критериями для классификации химических реакторов** являются: 1) непрерывность, или периодичность, операции; 2) режим движения и перемешивания реагентов; 3) температурный режим в реакционном объёме аппарата.

Рассмотрим классификацию реакторов по этим признакам.

**Непрерывность или периодичность операции.** По аналогии с технологическими процессами различают реакторы периодического, непрерывного и полунепрерывного действия.

**В реакторы периодического действия** реагенты загружаются в начале операции. После определенного времени, необходимого для достижения заданной степени превращения, аппарат разгружают. Основные параметры процесса (концентрация реагентов и продуктов реакции, температура, давление и т. п.) изменяются во времени. Реакторы периодического действия работают, как правило, при сильном перемешивании реагентов, близком к полному смешению, и, соответственно, при одинаковой температуре во всем реакционном объёме в любой момент времени работы.



**Реакторы непрерывного действия** от пуска до остановки непрерывно (или систематическими порциями) питают исходными веществами и выводят из них продукты реакции.

**Реакторы полунепрерывного действия** характеризуются тем, что сырьё поступает в аппарат непрерывно или определенными порциями через равные промежутки времени, а продукты реакции выгружаются периодически. Возможна и непрерывная выгрузка продукта при периодической подаче сырья. Такие реакторы работают в переходном режиме, основные параметры процесса изменяются во времени.

**Режим движения реагентов.** По режиму движения реагентов различают два предельных типа реакторов непрерывного действия: идеального вытеснения и полного (идеального) смешения (перемешивания).

**Реактор идеального вытеснения (РИВ)** характеризуется тем, что реагенты последовательно «слой» за «слоем», без перемешивания, ламинарным потоком проходят весь реакционный путь, определяемый, как правило, длиной (высотой) аппарата, которая обычно бывает значительно больше его диаметра.

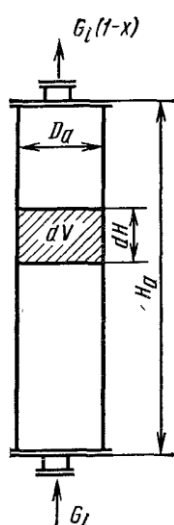


Рис. 5.1. Модель аппарата идеального вытеснения

**Реактор полного смешения** характеризуется тем, что частицы реагента (ион, молекула, или зерно твёрдого материала), попавшие в данный момент времени в аппарат, благодаря интенсивному перемешиванию, имеет равную со всеми частицами вероятность первыми покинуть его. В реакторах полного смешения любой элемент объёма мгновенно смешивается со всем содержимым реактора, так как скорость циркуляционных движений по высоте и сечению аппарата во много раз больше, чем скорость линейного перемещения по оси реактора.

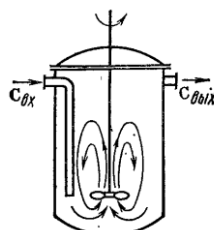


Рис. 5.2. Реактор полного смешения – смеситель с пропеллерной мешалкой

Поскольку в единичном реакторе смешения при больших степенях превращения движущая сила стремится к нулю, скорость процесса оказывается очень низкой. Поэтому для обеспечения достаточного общего выхода продукта применяют каскад реакторов полного перемешивания (рис. 6.3) со сравнительно небольшой степенью превращения в каждой ступени. **В каскаде реакторов полного перемешивания** состав реакционной смеси изменяется при переходе из одного аппарата в другой, а в каждом реакторе концентрационные и температурные поля безградиентны. Расчёт каскада реакторов осуществляется путем суммирования всех изменений, происходящих в каждой ступени каскада.

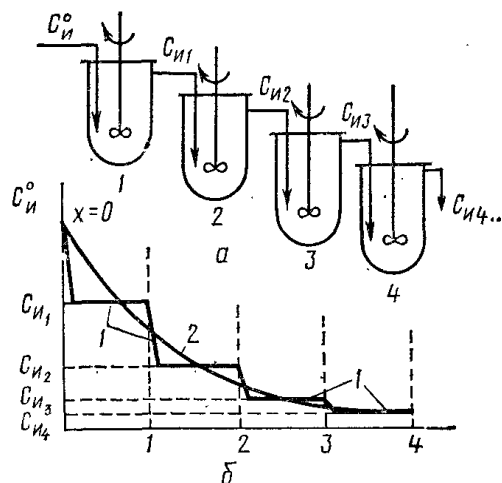


Рис. 5.3. Каскад реакторов смешения:

- а) принципиальная схема; б) изменение концентрации основного исходного вещества по ступеням каскада (1) и среднее (2).

**Температурный режим.** По температурному режиму реакторы подразделяются на адиабатические, изотермические и политермические, называемые также программно-регулируемыми.

**Адиабатические реакторы** при спокойном (без перемешивания) течении потока реагентов не имеют теплообмена с окружающей средой, т.е. снабжены хорошей тепловой изоляцией. Вся теплота реакции аккумулируется потоком реагирующих веществ.

**Реакторы для гомогенных процессов.** Гомогенные реакторы в большинстве случаев являются типовой химической аппаратурой. Основные типы гомогенных реакторов приведены на рис. 5.4.

Газофазные процессы проводят, как правило, в камерных и трубчатых реакторах. Часто применяют пламенные реакторы-горелки и камеры сгорания, в которых для смешивания газовых реагентов имеются специальные устройства - сопло, эжектор, центробежный смеситель и др. Камерные реакторы используются для синтеза хлороводорода (рис. 5.4, а), для сжигания серы, термического хлорирования метана (рис. 5.4, б), термоокислительного пиролиза метана и др. По гидродинамическому режиму некоторые камерные реакторы, например, с центробежным смесителем (рис. 5.4, в), приближаются к полному смешению, а некоторые - к идеальному вытеснению (рис. 5.4, а).

Камерные реакторы обычно футерованы кислотоупорным или жароупорным материалом; горелки выполняют из легированных сталей или специальных металлов (например, тантал для синтеза  $\text{HCl}$  из элементов). Трубчатые реакторы выполняются в виде газовых теплообменников (рис. 5.4, г) или охлаждаемых реакторов типа труба в

трубе (рис. 5.4, *д*) и работают при режиме идеального вытеснения. Для проведения жидкофазных процессов наиболее характерны реакторы с различными перемешивающими устройствами. Периодические процессы ведут обычно в одиночных резервуарах с механическими мешалками и другими видами перемешивания (рис. 5.4, *е*) или в автоклавах. Для непрерывных жидкофазных процессов применяют проточные реакторы - одиночные с перемешиванием (рис. 5.4, *ж*), каскад реакторов с мешалками (рис. 5.4, *з*), а также реакторы вытеснения такие же, как и для газофазных процессов, например, охлаждаемый трубчатый реактор вытеснения (рис. 5.4, *д*). Жидкофазные гомогенные реакторы применяются для реакций обмена в растворах (например, нейтрализация), этерификации, диазотирования, полимеризации, поликонденсации и др.

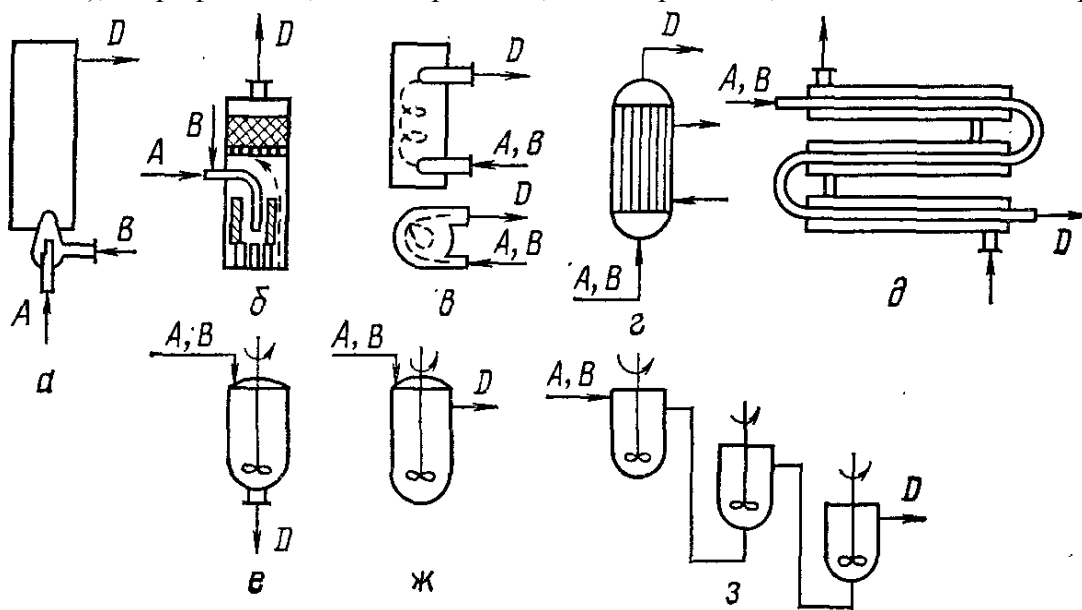


Рис. 5.4. Типы реакторов для гомогенных процессов газофазных (*а-д*) и жидкофазных (*д-з*): *а, б* – камерные реакторы с горелками (*а* – режим идеального вытеснения, *б* – промежуточный); *в* – камерный реактор с сильным перемешиванием, изотермический; *г, д* – трубчатые реакторы вытеснения политермического режима; *е-з* – реакторы полного смешения (*е* – одиночный периодического действия, *ж* – одиночный непрерывного действия, *з* – каскад реакторов); А, В – исходные реагенты; Д – продукты реакции.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Сформулируйте основные требования, предъявляемые к математической модели химического реактора.
2. Какие признаки могут быть положены в основу классификации химических реакторов?
3. Каковы различия в условиях перемешивания в проточных реакторах смешения и вытеснения?
4. Сформулируйте допущения модели идеального смешения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Мухленов, И.П.* Общая химическая технология. Теоретические основы химической технологии /И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина, И.Э. Фурмер. – М.: Альянс, 2009. – 256 с.

2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2008. – 528 с.

3. *Бесков, В.С.* Лабораторный практикум по общей химической технологии /В.С. Бесков. – М.: Бином, 2010. – 280 с.

#### Дополнительная

1. *Бесков, В.С.* Общая химическая технология /В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.

2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2004. – 528 с.

3. *Ксензенко, В.И.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии /В.И. Ксензенко, И.М. Кувшинников, В.С. Скоробогатов. – М.: КолосС, 2003. – 328 с.

4. *Кондауров, Б.П.* Общая химическая технология /Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артёмов. – М.: Академия, 2005. – 336 с.

## ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ (ХТС). СТРУКТУРА И ОПИСАНИЕ ХТС

### 6.1. Общая характеристика ХТС

Реальное химическое производство представляет собой совокупность большого числа взаимосвязанных технологических аппаратов, предназначенных для переработки сырья в продукты потребления и средства производства. Это сложный комплекс, в котором во многих случаях оптимальные параметры работы аппаратов не совпадают между собой.

**Химико-технологическая система** представляет собой совокупность взаимосвязанных технологических потоков и действующих как одно целое аппаратов, в которых осуществляется определённая последовательность технологических операций.

С развитием химической технологии как науки началось более детальное изучение ХТС и поиск оптимальных вариантов её содержания и функционирования. Для этого целесообразно создать такую модель ХТС, которая отражала бы технологические связи между элементами, сущность химико-механического процесса и экономику процесса.

### 6.2. Классификация моделей ХТС

По определению *В.В.Кафарова*, существует два вида моделей ХТС: математическая и обобщённая.

**Математические модели** - формализованное представление системы, позволяющее анализировать её математическими методами, в том числе математическим моделированием. Эти модели дают математическое описание функционирования ХТС в виде формул, графиков. Математические модели делятся на символические и иконографические.

*Символические математические модели* в виде формул, уравнений, неравенств передают взаимосвязь между элементами, параметрами и показателями эффективности функционирования системы.

*Иконографические математические модели* в графической форме отображают качественные свойства ХТС или количественные соотношения между параметрами ХТС. Они дают возможность качественного и частично количественного установления связей между элементами ХТС.

*Обобщённые модели* дают общее представление о функционировании ХТС, об элементах, об исходном сырье, промежуточных и конечных продуктах ХТС. Обобщённые модели бывают двух типов — операционно-описательные и иконографические.

*Операционно-описательная* даёт упрощённое представление о ХТС, т.е. словесные сведения о функционировании системы. Эти модели включают так называемую химическую схему процесса, в основу которой положены химические реакции, протекающие при переработке сырья.

*Иконографические обобщённые модели* представляют ХТС в графическом изображении. Такая модель позволяет получить наглядное представление о способе соединения отдельных элементов системы. Это дается в виде схем: функциональной, технологической, структурной, операторной.

*Функциональная схема ХТС* показывает технологические связи между основными подсистемами, каждая из которых выполняет какую-либо технологическую операцию.

*Технологическая схема ХТС* показывает тип и способы соединения элементов, последовательность технологических операций.

*Операторная схема ХТС* построена таким образом, что каждый элемент ХТС представляет собой совокупность нескольких типов технологических операторов. Операторная схема ХТС не только показывает взаимосвязь между отдельными элементами ХТС, но она даёт сведения о физико-химической сущности процессов, протекающих в системе.

### 6.3. Типы технологических связей

Существует определенное взаимодействие между отдельными элементами (технологическими операторами) ХТС. Это взаимодействие обеспечивается наличием технологических связей между ними. Различают следующие технологические связи: последовательные, последовательно-обводные (байпас), параллельные, обратные (рециклы) и перекрёстные.

*Последовательная технологическая связь*, т.е. *типичная схема с открытой цепью* характерна тем, что выходящий из элемента ХТС поток целиком поступает в следующий элемент, т.е. выходящий из данного элемента поток является входящим для последующего элемента. При этом все технологические потоки пребывают в элементе только один раз, т.е. не возвращаются в него.

В каждом из реакторов происходит увеличение степени превращения и соответственно, растёт суммарная степень превращения.

*Последовательно-обводная технологическая связь (байпас)*: операторы химического превращения соединены последовательно, т.е., например, имеется батарея реакторов или многополочный реактор.

*Параллельные технологические связи* применяются в тех случаях, когда ставится задача увеличения производительности и мощности ХТС без увеличения степени превращения и мощности отдельных реакторов.

*Обратная технологическая связь (циклическая схема, рецикл)* заключается в том, что имеется обратный технологический поток, который связывает выходной поток какого-либо последующего элемента ХТС с входом одного из предыдущих элементов.

**ХТС, состоящую из нескольких элементов химического превращения с отводом целевых продуктов из первого и второго элементов, называют системой или сопряжённым рециклом.**

Наличие обводного потока (рецикла) обеспечивает многократное возвращение в один и тот же элемент системы потоков реагентов, что создаёт условия более полного превращения исходного сырья. Например, синтез аммиака, метанола и др.

При проведении сложных реакций различного порядка наличие рецикла в некоторых случаях способствует увеличению селективности. Циркуляция даёт возможность использования теплоты реакции для подогрева исходных реагентов. Указанные достоинства обратной технологической связи обусловили ее широкое применение в ХТС.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что собой представляет ХТС?
2. Что является конструктивными параметрами ХТС?
3. Что представляют собой ХТС?

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

#### Основная

1. *Мухленов, И.П.* Общая химическая технология. Теоретические основы химической технологии /И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина, И.Э. Фурмер. – М.: Альянс, 2009. – 256 с.

2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2008. – 528 с.

3. *Бесков, В.С.* Лабораторный практикум по общей химической технологии /В.С. Бесков. – М.: Бином, 2010. – 280 с.

#### Дополнительная

1. *Бесков, В.С.* Общая химическая технология /В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.

2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2004. – 528 с.

3. *Ксензенко, В.И.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии /В.И. Ксензенко, И.М. Кувшинников, В.С. Скоробогатов. – М.: КолосС, 2003. – 328 с.

4. *Кондауров, Б.П.* Общая химическая технология /Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артёмов. – М.: Академия, 2005. – 336 с.

## СЫРЬЕВАЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ПОДСИСТЕМЫ ХТС

### 7.1. Сырьевая и энергетическая база химической промышленности

В нашей стране имеется мощная минерально-сырьевая база, позволяющая практически полностью удовлетворять потребности народного хозяйства в минеральном сырье. Россия занимает первое или одно из первых мест в мире по разведанным запасам большинства полезных ископаемых, например, фосфатов, калийных солей, сульфата натрия, поваренной соли, асбеста, природного газа, угля, железных и марганцевых руд, ряда цветных металлов.

С точки зрения использования сырья *характерными особенностями химического производства* являются:

1. Многовариантность сырьевой базы, включающей природные полезные ископаемые, сельскохозяйственную продукцию, воздух и воду.

2. Широкие возможности комплексного использования одних и тех же видов сырья для получения различных химических продуктов.

3. Многообразие методов химической переработки, позволяющих получать из одного и того же сырья широкую гамму химических продуктов. Например, из бензола могут быть получены каучук, полистирол, капролактамы, ядохимикаты и другие продукты.

С другой стороны это многообразие методов позволяет получать один и тот же продукт из различного сырья. Так, для производства ацетилена могут быть использованы природный газ, газы нефтепереработки, попутные газы нефтедобычи, карбид кальция.

Химическая промышленность использует в качестве сырья продукты горнорудной, нефтяной, газовой, лесной и целлюлозно-бумажной промышленности, чёрной и цветной металлургии.

Развитие сырьевой базы химической промышленности происходит в направлении более полного, по возможности, комплексного использования сырья, вовлечения в переработку сырья с низким процентным содержанием основного вещества, утилизации отходов внутри самой химической промышленности и других отраслей, а также вовлечения в химическую переработку всё большей массы разнообразного природного сырья, каким являются нефть, газы, уголь, сланцы, древесно-растительное сырьё, а также сырьевые ресурсы Мирового океана.

В ближайшем будущем основным сырьем для синтеза большой группы продуктов станут оксид углерода и метанол. Метанол уже в настоящее время широко используется для промышленного производства уксусной и муравьиной кислот, формальдегида и термореактивных пластмасс на его основе, простых и сложных эфиров, хлорметанов и метиламинов. Он находит также практическое применение для получения традиционных продуктов нефтехимии.

Варьирование сырьевых ресурсов позволяет выбирать надёжную сырьевую базу для развития химической промышленности в зависимости от наличия месторождения полезных ископаемых и технико-экономических показателей их использования.

### 7.2. Характеристика и классификация сырья

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

**Сырьём** называют **природные материалы, используемые в производстве промышленных продуктов.**

Полупродукты, являющиеся результатом химической переработки исходного сырья, в свою очередь служат сырьём для получения других веществ.



Природный газ служит сырьём для получения продуктов тяжелого органического синтеза, удобрений, пластических масс, синтетических каучуков, химических волокон, фармацевтических препаратов.

Нефть является ценнейшим сырьем для получения различных горюче-смазочных материалов, синтетических волокон, каучуков, пластических масс, моющих средств и многих других продуктов.

Вследствие роста промышленного производства и увеличения ассортимента химической продукции возникает необходимость в новых видах сырья.

***Сырьё химической промышленности классифицируют по различным признакам:***

- по происхождению: минеральное, растительное и животное;
- по запасам: невозобновляемое (руды, минералы, горючие ископаемые) и возобновляемое (вода, воздух, растительное и животное сырьё);
- по химическому составу: неорганическое (руды, минералы) и органическое (нефть, уголь, природный газ);
- по агрегатному состоянию: твёрдое (руды, минералы, уголь, сланцы, торф), жидкое (вода, рассолы, нефть) и газообразное (воздух, природный газ).

Кроме того, сырьё можно подразделить на первичное (минеральное, растительное и животное, горючие ископаемые, вода, воздух) и вторичное (промышленные и потребительские отходы), а также на природное и искусственное (кокс, химические волокна, синтетический каучук, синтетические красители, смолы).

В свою очередь, минеральное сырьё включает рудное (металлическое), нерудное и горючее (органическое). ***Рудное сырьё*** – это **железные, медные, хромовые, титановые и другие руды, содержащие в основном оксиды и сульфиды металлов. Руды, в состав которых входят соединения разных металлов, называются полиметаллическими.** ***Нерудное сырьё*** – поваренная соль, фосфориты, апатиты, гипс, известняк, глина, песок, асбест, слюда, сера. ***Горючие ископаемые*** – торф, бурые и каменные угли, сланцы, природный газ. Они состоят из органических соединений и используются в качестве сырья и энергоресурсов.

***Растительное*** (подсолнечник, картофель, сахарная свекла, подсолнечная, рисовая, хлопковая лузга, древесина, хлопок, лён, конопля, стержни початков кукурузы) и ***животное сырьё*** (шерсть, натуральный шёлк, пушнина, кожа, масла, жиры, молоко) перерабатывают в продукты питания (***пищевое сырьё***) или в продукты бытового и промышленного назначения (***техническое сырьё***).

Наиболее общими и распространенными видами сырья являются воздух и вода. Кислород воздуха широко используется для процессов окисления (например, топлива), азот воздуха – для синтеза аммиака, в качестве инертной среды в промышленности и в исследовательской работе. Воздух используют как хладагент при охлаждении воды (в градирнях) и других жидкостей, а также газов в теплообменниках. Нагретый воздух применяют как теплоноситель для нагрева газов или жидкостей.

Растительное и животное сырьё (древесина, хлопок, масла и жиры, молоко, кожа, шерсть) перерабатывают или в продукты питания (пищевое сырьё), или в продукты бытового и промышленного назначения (техническое сырьё).

Россия имеет огромную территорию с богатейшими месторождениями сырья. Благодаря трудам советских учёных В.И. Вернадского, Н.С. Курнакова, А.Н. Ферсмана, И.М. Губкина и других разработаны научные основы разведки, добычи и переработки различных видов минерального сырья для химической промышленности.

Поскольку сырьё в химической промышленности составляет в среднем 60 – 70% себестоимости продукта, то его правильный выбор и рациональное экономичное использование является одной из главных задач химической технологии.

***Важнейшие тенденции в развитии сырьевой проблемы:***

- 1) изыскание и применение более дешёвых видов сырья, использование местного сырья;
  - 2) применение концентрированного сырья (обогащение сырья);
  - 3) комплексное использование сырья;
  - 4) замена пищевого сырья непищевым и растительного - минеральным.
- Все эти направления рационального выбора и использования сырья взаимосвязаны.

### 7.3. Вторичные материальные ресурсы

Существенным источником химического сырья являются вторичные материальные ресурсы (ВМР). К ним относятся отходы производства, отходы потребления и побочные продукты.

**Отходами производства** называют **остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующиеся в процессе производства продукции, которые частично или полностью утратили свои качества и не соответствуют стандартам (техническим условиям)**. Эти остатки после предварительной обработки, а иногда и без неё, могут быть использованы в сфере производства или потребления.

**Отходами потребления** называют **различные бывшие в употреблении изделия и вещества, восстановление которых экономически не целесообразно**. Например, полностью изношенные, выбывшие из строя машины, изделия производственного назначения из стекла, резины и пластмассы, отработанные реактивы, катализаторы (отходы промышленного потребления) или пришедшие в негодность изделия домашнего обихода и личного потребления.

Побочные продукты образуются в процессе переработки сырья наряду с основными продуктами производства, но не являются целью производственного процесса. Однако побочные продукты, как правило, могут быть использованы в качестве готовой продукции. Они в большинстве случаев бывают товарными, на них имеются ГОСТы, ТУ и утверждённые цены, их производство планируется. Те **побочные продукты, которые получают при добыче или обогащении основного сырья**, принято называть **попутными продуктами** (например, попутный газ). Побочные и попутные продукты данного процесса, как правило, являются целевыми продуктами для другого производства.

Химическая промышленность, таим образом, выступает не только как потребитель природных ресурсов, но и как отрасль, сберегающая природное сырьё

### 7.4. Подготовка сырья в химико-технологическом процессе

**Обогащение сырья** – совокупность физических и физико-химических методов обработки минерального сырья (руды, угля) для удаления пустой породы и повышения содержания основного компонента в концентрате.

В химических производствах стремятся, как правило, применять более концентрированное сырьё, что позволяет интенсифицировать процессы и получать продукцию лучшего качества с меньшими затратами.

Содержание полезных компонентов в природном сырье часто бывает недостаточным для его эффективного применения, поэтому производится предварительное обогащение сырья, т.е. повышение содержания в нем ценного компонента или разделение его на несколько компонентов, являющихся сырьем для различных производств. При обогащении сырья на месте его добычи сокращаются транспортные расходы на перевозку его к месту переработки пропорционально увеличению концентрации полезного компонента в сырье.

Обогащение необходимо также потому, что запасы концентрированного сырья в природе постепенно истощаются и промышленность вынуждена отделять полезные компоненты бедного сырья от большого количества еще не используемой пустой породы. Методы обогащения принципиально различны для твёрдых материалов, жидкостей и газов.

Твёрдое минеральное сырьё находится в земной коре в составе горных пород, представляющих собой агрегаты минералов более или менее постоянного состава.

**Минералами** называют **физически обособленные вещества или смеси веществ в природе**. Насчитывается более 2500 минералов, включающих органические и неорганические вещества.

**Методы химического обогащения твёрдого сырья**, основанные на различных химических свойствах его составляющих (окисляемость, реакционная способность по отношению к различным реагентам), специфичны и рассматриваются, главным образом, при описании конкретных производств. **Методы термического обогащения**, основанные на различных температурах плавления компонентов сырья, применяются сравнительно редко.

Для обогащения горная порода измельчается так, чтобы нарушить связь между кристаллами или зёрнами различных минералов, которые затем и разделяются различными способами. При этом получают две или несколько фракций. **Фракция (или несколько фракций), обогащённая одним из полезных компонентов горной породы, называется концентратом. Фракции, состоящие из минералов, еще не используемых в данном производстве, т. е. из пустой породы, называются хвостами.**

Применяются главным образом механические способы обогащения твёрдых материалов: рассеивание (грохочение), гравитационное разделение, электромагнитная и электростатическая сепарация и флотация.

**Рассеивание материалов** по крупности их зёрен как метод обогащения применяется в тех случаях, когда порода состоит из прочных (вязких) и непрочных (хрупких) минералов; последние измельчаются легче, чем прочные, и при рассеивании проходят через отверстия сита. Так, например, отделяется фосфорит от пустой породы. **Рассеивание минерального сырья называется грохочением, а применяемые металлические сита – грохотами.**

**Гравитационное обогащение** (мокрое и сухое) основано на разной скорости падения частиц различной плотности и крупности в потоке жидкости или газа либо на действии центробежной силы. Данным способом можно разделить минералы, значительно отличающиеся по прочности (как и при рассеивании) или по плотности.

**Электромагнитное обогащение** применяется для отделения магнитовосприимчивых материалов от немагнитных, например магнитного железняка, хромистого железняка, рутила и других магнитных минералов от пустой породы.

**Флотация** – один из наиболее распространенных способов обогащения, применяемый в крупнейших масштабах. На обогатительных фабриках флотационным методом разделяют на несколько фракций полиметаллические сульфидные руды, отделяют апатит от нефелина, получают серный концентрат из серной руды, обогащают каменные угли и многочисленные минералы для производства различных солей. Флотация основана на различной смачиваемости минералов водой.

**Основная особенность флотации растворимых минералов** (как правило, солей) заключается в том, что средой для флотации служит насыщенный раствор солей, входящих в состав обогащаемого сырья.

**Термическое обогащение** основано на различной плавкости материалов, входящих в смесь. При нагревании легкоплавкие материалы вытекают из породы в жидком виде. Так, выплавляют серу из породы, состоящей в основном из сравнительно тугоплавких известняка, гипса. Так же отделяют битумы от неорганических примесей.

**Химические способы обогащения** основаны на применении реагентов, которые избирательно растворяют одно из веществ, составляющих смесь, или образуют с одним из веществ соединения, легко отделяемые от других при плавлении, испарении, осаждении из раствора. К операциям химического обогащения относят также обжиг минералов для разложения карбонатов, удаления кристаллизационной влаги, выжигания органических примесей и другие процессы, увеличивающие концентрацию полезного компонента в продукте обогащения. Все эти операции проводят не на обогатительных фабриках, а на заводах, производящих химическую переработку сырья.

## 7.5 Вода как сырьё и вспомогательный материал химического сырья

Химическая промышленность является одним из крупнейших потребителей воды и воздуха.

Вода применяется для получения водорода и кислорода, в качестве растворителя твёрдых, жидких и газообразных веществ; в качестве реакционной среды, экстрагента или абсорбера, транспортирующего агента; для нагревания и охлаждения веществ и аппаратуры; для образования пульп и суспензий; для промывки разных продуктов; очистки оборудования. Кроме того, вода широко используется в качестве рабочего тела в гидравлических, тепловых и атомных электростанциях.

### **Классификация природных вод и характеристика их примесей**

Природная вода подразделяется на атмосферную, поверхностную и подземную.

**Атмосферная вода** (дождь, снег) содержит наименьшее количество примесей, в основном – растворённые газы ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  и др.), соли, бактерии. Используется как источник водоснабжения в безводных и засушливых районах.

**Поверхностные воды** – воды открытых водоёмов, рек, озёр, морей, каналов и водохранилищ. В состав этих вод входят разнообразные минеральные и органические вещества.

**Морская вода** - многокомпонентный раствор электролитов и содержит все элементы, имеющиеся в земной коре.

В морской воде растворены многие соли (хлорид натрия до 2,6 %, хлорид и сульфат магния и др.), а также газы, входящие в состав воздуха (азот, кислород и углекислый газ). Воды различных морей и океанов отличаются друг от друга по общему содержанию солей и их составу.

**Подземные воды** – воды артезианских скважин, колодцев, ключей, гейзеров – характеризуется значительным содержанием минеральных солей, выщелачиваемых из почвы и осадочных пород, и небольшим количеством органических веществ.

В зависимости от солесодержания природные воды подразделяются на пресную воду – солесодержание до 1 г/кг, солоноватую – 1 - 10 г/кг и солёную – более 10 г/кг. Морская вода имеет солесодержание до 35 г/кг.

**Важнейшими показателями качества воды** являются такие её физические и химические характеристики, такие как запах, вкус, прозрачность, цвет, температура, содержание взвешенных веществ, сухой остаток, общая щёлочность и её составляющие, окисляемость и реакция воды.

**Общей щёлочностью воды ( $Щ_0$ )** называется суммарная концентрация содержащихся в воде анионов  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HSiO_3^-$ ,  $SiO_3^{2-}$  и некоторых солей слабых органических кислот (гуматов). Выражается в ммоль/л.

Так как все перечисленные вещества реагируют с кислотой, то **общая щёлочность воды определяется** количеством кислоты, затраченной на титрование с индикатором метиловым оранжевым.

## 7.6 Жёсткость воды

**Жёсткость воды** – один из важнейших показателей её качества. Жёсткость природных вод обуславливается наличием в них солей кальция и магния. Она выражается в миллимоль-литр или в миллимоль-кг ионов Ca и Mg. Различают три вида жёсткости: временную, постоянную и общую.

**Временная (карбонатная или устранимая) жёсткость ( $J_v$ )** обуславливается, в основном, присутствием в воде бикарбонатов  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , которые при кипячении переходят в нерастворимые соли и выпадают в виде плотного осадка (накипи):



**Постоянная (некарбонатная жесткость) ( $J_n$ )** обуславливается содержанием в воде хлоридов, сульфатов, нитратов Ca и Mg, остающихся при кипячении в растворённом состоянии.

Сумма временной и постоянной жесткости называется **общей жесткостью**.

По общей жёсткости (в ммоль/л) природные воды подразделяют на **мягкую** ( $J_0 < 2$ ), **среднюю** ( $J_0 = 2 \div 10$ ), **жёсткую** ( $J_0 > 10$ ) (в г/л).

**Окисляемость воды** – масса кислорода (в мг/л), необходимая для окисления веществ, присутствующих в ней, обуславливается, в основном, наличием органических веществ и лишь в незначительной степени – быстроокисляющихся соединений железа, сероводорода, нитритов.

**Активная реакция воды**, т.е. степень её кислотности или щёлочности, характеризуется концентрацией водородных ионов или значением pH.

При pH = 7 вода считается нейтральной, при pH < 7 – кислой, при pH > 7 – щелочной.

Обычно для большинства природных вод pH изменяется от 6,5 до 8,5. На химических предприятиях используют различную воду: речную, артезианскую, фильтрованную, коагулированную, охлаждённую, частично или полностью обессоленную, питьевую.

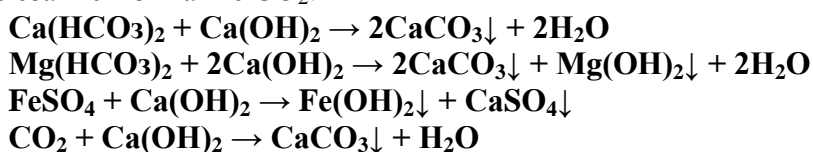
**Осветление воды** осуществляется в основном методами осаждения примесей, выделяющихся из воды в виде осадка. Эти методы называются также **реагентными**, так как для выделения примесей воду вводятся специальные реагенты. К процессам осаждения, применяемым для осветления воды, относятся коагуляция, известкование и магниальное обескремнивание.

Под **коагуляцией** понимают физико-химический процесс слипания коллоидных частиц и образования грубодисперсной микрофазы (флокул) с последующим её осаждением. В качестве реагентов, называемых коагулянтами, обычно применяют сульфаты алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и железа  $\text{FeSO}_4$ .

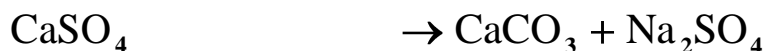
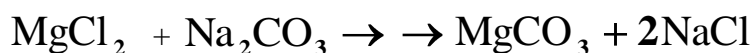
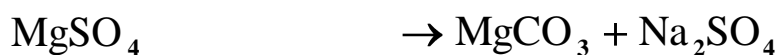
**Известкование воды** производится для снижения бикарбонатной щёлочности воды. Одновременно с этим уменьшаются жёсткость, солесодержание, концентрация грубодисперсных примесей, соединений железа и кремниевой кислоты.

**Умягчением воды** называется её очистка от кальция и магния, создающих жёсткость воды. Одним из наиболее эффективных способов умягчения воды является известковосодовый в сочетании с фосфатным. Процесс умягчения основывается на следующих реакциях:

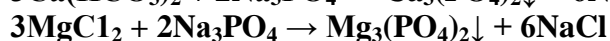
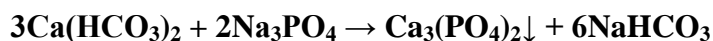
1. Обработка гашёной известью для устранения временной жёсткости, удаления ионов железа и связывание  $\text{CO}_2$ :



2. Обработка кальцинированной содой для устранения постоянной жесткости:



3. Обработка тринатрийфосфатом для более полного осаждения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ :



Растворимость фосфатов кальция и магния ничтожно мала, что обеспечивает высокую эффективность фосфатного метода.

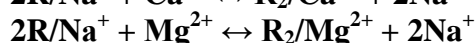
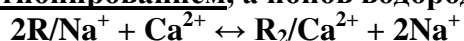
## 7.7 Метод ионного обмена

В настоящее время для умягчения, обессоливания и обескремнивания воды широко применяется *метод ионного обмена*. Его сущность состоит в том, что твёрдое тело – ионит, поглощает из раствора электролита положительные или отрицательные ионы в обмен на эквивалентное количество других, одноимённо заряженных ионов. В соответствии со знаком заряда обменивающихся ионов различают катиониты и аниониты.

**Катиониты** – нерастворимые в воде вещества, представляющие собой соли или кислоты с анионом, обуславливающим нерастворимость в воде. **Аниониты** – основания или соли с нерастворимым катионом. Аниониты содержат подвижную гидроксильную группу (ОН- аниониты).

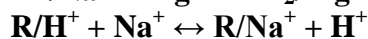
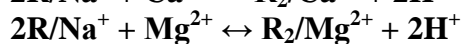
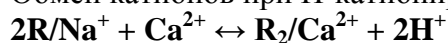
*Важной характеристикой ионитов является обменная ёмкость, показывающая способность ионита поглощать определенное количество ионов в данных условиях.* Обменная ёмкость определяет продолжительность рабочего цикла ионитовых фильтров. При достижении заданного предела обменной ёмкости ионита проводят процесс его восстановления (ионный обмен, проводимый в обратном порядке).

*В основе катионного процесса умягчения лежат* реакции обмена ионов натрия и водорода катионитов на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . **Обмен ионов натрия называется Na - катионированием, а ионов водорода - H-катионированием:**



где R - комплекс матрицы и функциональной группы без ионного обмена (его принято считать одновалентным).

Обмен катионов при H-катионировании протекает согласно реакциям:



При достижении катионитами заданного предела обменной ёмкости их регенерируют промывкой раствором NaCl или кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Важная часть комплексного технологического процесса водоподготовки – удаление из воды растворённых газов.* Наличие газов в воде объясняется их сорбцией и протеканием химических реакций в процессе различных стадий очистки.

*Основной способ удаления из воды растворённых газов – десорбция (термическая деаэрация).* Принцип её заключается в создании контакта воды с паром, в котором парциальное давление газа, удаляемого из воды, близко к нулю, что является необходимым условием десорбции. Этот процесс осуществляется в основном в деаэраторах (вакуумы), атмосферных, постоянного давления, которые по способу распределения воды и пара разделяются на струйные, плёночные и барботажные. Интервал рабочего давления в вакуумных деаэраторах составляет 0,0075-0,05 МПа.

Для получения дистиллята, необходимого для производства химически чистых реактивов, лекарственных препаратов, применяется термическое обессоливание воды с помощью испарителей кипящего типа. При этом дистиллят производят в основном из воды, предварительно умягченной на ионитовых фильтрах.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. По каким признакам классифицируют сырьё химической промышленности?
2. Что такое вторичные материальные ресурсы?
3. Что такое обогащение сырья и зачем его выполняют?
4. Что является характерными особенностями химического производства?
5. Что такое сырьё? Какие виды сырья Вы знаете?
6. Для каких целей используются в химической технологии вода и воздух?
7. По каким признакам классифицируют природные воды?

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

#### Основная

1. *Мухленов, И.П.* Общая химическая технология. Теоретические основы химической технологии /И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина, И.Э. Фурмер. – М.: Альянс, 2009. – 256 с.

2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2008. – 528 с.

3. *Бесков, В.С.* Лабораторный практикум по общей химической технологии /В.С. Бесков. – М.: Бином, 2010. – 280 с.

#### Дополнительная

1. *Бесков, В.С.* Общая химическая технология /В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.

2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2004. – 528 с.

3. *Ксензенко, В.И.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии /В.И. Ксензенко, И.М. Кувшинников, В.С. Скоробогатов. – М.: КолосС, 2003. – 328 с.

4. *Кондауров, Б.П.* Общая химическая технология /Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артёмов. – М.: Академия, 2005. – 336 с.

## ВАЖНЕЙШИЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

### 8.1. Сырьевая база

В синтезах сложных органических соединений различают исходные вещества, промежуточные продукты (полупродукты) и готовый продукт.

**Исходные вещества** – *простые углеводороды: метан, этилен, ацетилен, бензол*, являющиеся основным сырьём органического синтеза, получают при химической переработке газообразных, жидких и твёрдых видов топлива.

**Полупродукты: окись этилена, фенол, нитробензол** – образуются в результате предварительной химической обработки исходных веществ и в свою очередь могут служить сырьём для получения более сложных органических веществ. Связь исходного сырья можно представить схемой:



Продукт нефтехимической и коксобензольной промышленности – бензол служит хорошим растворителем жиров, смол, каучука, серы. В тоже время он представляет собой исходное сырьё для получения нитробензола, анилина, хлорбензола, фенола, стирола и других химических продуктов и полупродуктов, используемых для изготовления красителей, синтетического каучука, пластмасс, лаков, фармацевтических препаратов. Из продукта окисления этилена окиси этилена, получают этиленгликоль, искусственный альдегид, диоксан, стирол и на их основе – синтетические смолы, каучуки, пластмассы, лаки, волокна, моющие средства и другие промышленные продукты.

В настоящее время промышленность органического синтеза использует следующие основные виды сырья: природные и попутные газы; газообразные и жидкие углеводороды, получаемые при перегонке нефти, крекинге и пиролизе нефтепродуктов; твёрдые парафиновые углеводороды и тяжёлые нефтяные остатки; коксовый и сланцевый газы.

Для органического синтеза в больших количествах используются и неорганические соединения: кислоты, щёлочи, сода, хлор, без которых невозможно осуществление многих процессов. Как правило, любое сырьё необходимо предварительно очистить от влаги, механических примесей, сернистых соединений и других примесей и разделить, выделив индивидуальные углеводороды. Таким образом, получают очищенное сырьё, из которого дальнейшей переработкой можно получить те или иные полупродукты и целевые продукты.

Используя разнообразные методы разделения исходных материалов, а также наиболее современные процессы их переработки, получают важнейшие соединения, являющиеся непосредственным сырьём органического синтеза: синтез-газ (смесь CO и водорода); насыщенные алифатические углеводороды (от метана до пентана); индивидуальные моноолефины (от C<sub>2</sub> и выше) и их смеси; диолефины: бутадиен, изопрен; ацетилен; ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилол.

### 8.2 Процессы органического синтеза

Для производства продуктов органического синтеза используются типичные реакции органической химии: галогенирование, сульфирование, окисление, восстановление, гидрирование, дегидрирование, гидратация, дегидратация, нитрование, алкилирование, циклизация, изомеризация, конденсация, полимеризация.



Деление процессов органического синтеза и название их по видам реакций оправданы тем, что многие из них идут в кинетической области, т.е. общая скорость процесса  $v$  определяется скоростью реакции и вычисляется по уравнению:

$$v = dG/dt = kv\Delta C$$

или

$$v = dx/dt = k\Delta C,$$

в котором **движущая сила процесса  $\Delta C$  равна произведению концентраций реагирующих веществ в соответствии с кинетическим уравнением, определяющим порядок реакции, а константа скорости подчиняется уравнению Аррениуса.**

В процессах органического синтеза протекает не одна химическая реакция, а несколько параллельных и последовательных реакций. В результате, кроме целевого продукта, получают ещё побочные продукты и отходы производства. Соответственно, константа скорости процесса  $k$  может быть сложной функцией констант скоростей нескольких реакций:  $k = f(k_1, k_2, k_3, k_4, \dots)$ , причём функциональная зависимость может сильно изменяться с повышением температуры, давления и концентрации реагирующих веществ и других параметров режима. Для процессов органического синтеза часто применяют селективные катализаторы, ускоряющие только основную реакцию.

В газовых реакциях окисления, хлорирования, гидрирования и других движущую силу  $\Delta C$  и скорость процесса увеличивают, варьируя температуру и давление, смещая тем самым равновесие в сторону целевого продукта.

Наряду с катализаторами для увеличения константы скорости процесса в производстве органических полупродуктов используют инициаторы, фотосинтез, радиационное облучение. Под действием облучений можно проводить окисление парафиновых углеводородов, хлорирование бензола, полимеризацию полиэтилена, вулканизацию каучука. Образующиеся продукты обладают более ценными свойствами, чем полученные обычным путём.

Процессы органического синтеза влияют на технологические схемы нефтеперерабатывающих заводов, вызывая глубокое переплетение топливного и химического производства.

### 8.3 Химико-технологический процесс получения уксусной кислоты

Уксусная кислота  $CH_3COOH$  является слабой кислотой. Образует многочисленные растворимые в воде соли (ацетаты) (например, ацетат натрия  $CH_3COONa$ ), этерифицируется спиртами с получением сложных эфиров. Уксусная кислота обладает высокой коррозионной активностью по отношению ко многим металлам, особенно при температуре кипения, что необходимо учитывать при выборе материалов для аппаратуры. Техническая уксусная кислота обладает большей коррозионной активностью, которая усиливается в контакте с воздухом. Из неметаллических материалов стойки по отношению к уксусной кислоте специальные сорта керамики и эмали, кислотоупорные цементы и бетоны, и некоторые виды полимерных материалов (полихлорвиниловые и фенолальдегидные пластмассы). Ингибитор коррозии в растворах уксусной кислоты — перманганат калия.

В парах уксусная кислота обладает раздражающим действием на дыхательные пути, ПДК для нее составляет  $5 \text{ мг/м}^3$ .

Уксусная кислота находит широкое и разнообразное применение во многих отраслях промышленности, главным образом, в органическом синтезе. Уксусная кислота используется:

- в производстве красителей и фармацевтических препаратов;
- для получения ацетона;
- в производстве ацетилцеллюлозы и винилацетата;

- для получения монохлоруксусной кислоты (промежуточного продукта в производстве моющих средств);
- в качестве растворителя и коагулянта латексов;
- в пищевой и текстильной промышленности.

Основную массу уксусной кислоты потребляют производства ацетилцеллюлозы и винилацетата.

#### 8.4 История и промышленные методы уксусной кислоты

Уксусная кислота - первая из органических кислот, которая стала известна человеку. Впервые она была получена *И.Глаубером* в 1648 г. и в концентрированном виде путем вымораживания её водных растворов и разложением ацетата кальция серной кислотой *Г.Шталем* в 1666—1667 гг. Элементный состав уксусной кислоты был установлен *Я.Берцелиусом* в 1814 г.

До начала 19 века уксусную кислоту производили исключительно из природного сырья обработкой древесины.

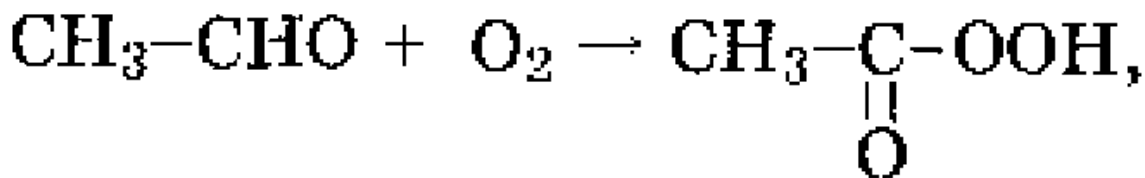
Основная масса уксусной кислоты производится из ацетальдегида, окислением бутановой и бензиновой фракций.

Первая установка по производству синтетической уксусной кислоты каталитическим окислением ацетальдегида была пущена на Чернореченском химическом заводе в 1932 г., а в 1948 г. было организовано её промышленное производство. К 60-м годам уксусная кислота производилась также пиролизом ацетона через кетен, окислением узких фракций бензина, а также выделением из продуктов окисления твердого парафина.

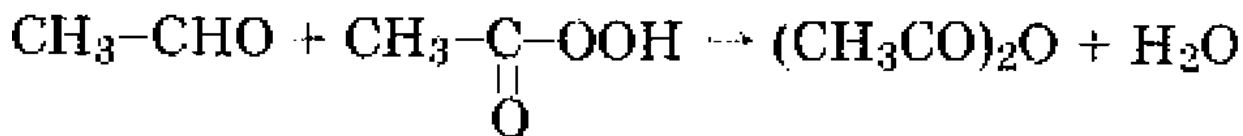
##### Производство уксусной кислоты окислением ацетальдегида

Окисление ацетальдегида молекулярным кислородом представляет гомогенную каталитическую реакцию, протекающую в жидкой фазе и выражаемую общим уравнением:  $\text{CH}_3\text{CHO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{COOH} - \Delta\text{H}$ .

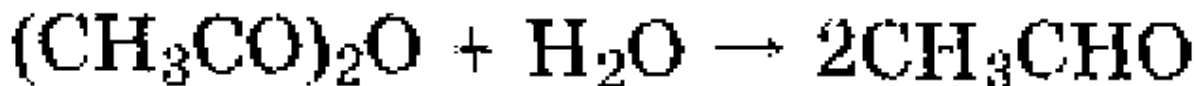
Реакция протекает по цепному механизму через стадию образования надуксусной кислоты:



которая, являясь сильным окислителем, окисляет ацетальдегид до уксусного ангидрида:



Уксусный ангидрид при достаточном количестве воды гидролизуется до уксусной кислоты:



При получении уксусной кислоты в качестве катализатора используется раствор ацетата марганца, а в качестве окислительного газа применяется чистый кислород.

*Технологический процесс производства уксусной кислоты окислением ацетальдегида* состоит из трех последовательных стадий:

- окисление ацетальдегида;
- выделение непрореагировавшего ацетальдегида из паро-газа;
- выделение уксусной кислоты из реакционной смеси и ее очистка.

**Основной аппарат технологической схемы** — окислительная колонна. Товарным продуктом в этом методе является уксусная кислота концентрацией после двухкратной ректификации 97,5 - 98,5%. Выход уксусной кислоты составляет 92% при степени превращения ацетальдегида 0,98.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что представляют собой исходные вещества?
2. Какой схемой можно представить связь исходного сырья с готовым продуктом?
3. Какие реакции используют для производства продуктов органического синтеза?
4. Из каких последовательных стадий состоит технологический процесс производства уксусной кислоты окислением ацетальдегида?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### Основная

1. *Мухленов, И.П.* Общая химическая технология. Теоретические основы химической технологии /И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина, И.Э. Фурмер. – М.: Альянс, 2009. – 256 с.
2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2008. – 528 с.
3. *Бесков, В.С.* Лабораторный практикум по общей химической технологии /В.С. Бесков. – М.: Бином, 2010. – 280 с.

### Дополнительная

1. *Бесков, В.С.* Общая химическая технология /В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.
2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2004. – 528 с.
3. *Ксензенко, В.И.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии /В.И. Ксензенко, И.М. Кувшинников, В.С. Скоробогатов. – М.: КолосС, 2003. – 328 с.
4. *Кондауров, Б.П.* Общая химическая технология /Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артёмов. – М.: Академия, 2005. – 336 с.

## ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

### 9.1 Введение

*Охрана окружающей среды есть* комплексная система мероприятий, направленных на сохранение, рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов, в том числе на сбережение видового многообразия (генофонда) флоры и фауны Земли, её недр, водных ресурсов, атмосферного воздуха и, следовательно, на сохранение природных условий развития человеческого общества.

С середины XX века воздействие человека на природу (антропогенный процесс), включая загрязнение таких жизненно важных для человека природных ресурсов, как атмосферный воздух, пресная вода и плодородная почва, запасы которых на планете ограничены, приобрело глобальный характер.

Ежегодно создаются сотни тысяч тонн не встречавшихся ранее в биосфере химических соединений, многие из которых не поддаются биологическому и физическому разрушению.

Масштабы загрязнения биосферы столь велики, что естественные процессы метаболизма и разбавляющая способность атмосферы и гидросферы в ряде районов мира не в состоянии нейтрализовать вредное влияние хозяйственной деятельности человека. Вследствие загрязнения биосферы нарушаются сложившиеся в ходе длительной эволюции природные системы и связи в биосфере, подрывается способность природных комплексов к саморегуляции. Экологические нарушения проявляются в сокращении численности и видового разнообразия растений и животных, в снижении продуктивности рек, озер и морей, лесов и сельскохозяйственных угодий, деградации экосистем.

Методы химической технологии широко применяют для охраны биосферы в чёрной и цветной металлургии, ядерной энергетике, нефтехимической, электронной и других отраслях народного хозяйства.

Существенным является также производство продукции, предназначенной для охраны окружающей среды. Это, в первую очередь, активные угли и другие адсорбенты, коагулянты, флокулянты, флотореагенты, катализаторы, ионообменные смолы, различные фильтры, термо- и химически стойкие материалы и ткани, нейтрализующие добавки (щелочи, кислоты, известь и известковое молоко, кальцинированная сода) и иные реагенты и материалы, необходимые для очистки промышленных выбросов и стоков, добычи и обогащения полезных ископаемых, в гидрометаллургии и других технологических процессах.

Одним из перспективных направлений работы по очистке сточных вод и газовых выбросов является широкое внедрение мембранных методов.

### 9.2 Классификация промышленных загрязнений атмосферы

Загрязнение биосферы — комплекс разнообразных воздействий человеческого общества на биосферу, приводящих к увеличению уровня содержания вредных веществ в биосфере, появлению новых химических соединений, частиц и чужеродных предметов, чрезмерному повышению температуры, шума, радиоактивности и т.п.

Источники загрязнения современного предприятия в зависимости от ситуации возникновения делят на эксплуатационные и аварийные. *Эксплуатационные источники загрязнения в свою очередь включают три большие группы.*

**Первая группа** объединяет источники загрязнений, возникающие в результате несовершенства технологии. Так, на нефтеперерабатывающем предприятии первая группа источников загрязнения воздуха связана с процессами каталитического крекинга (выжигание кокса), производства элементарной серы (дожиг остаточного сероводорода), производства битума (дожиг абгазов кубов окислителей), производства синтетических жирных кислот (дожиг газов омыления). Основными источниками загрязнения воды технологическими отходами являются: электрообессоливание нефти (вода с высоким содержанием солей и нефти); процессы щелочной серноокислотной очистки нефтепродуктов - сернисто-щелочные стоки; перегонка с водяным паром (стоки с содержанием нефтепродуктов); процессы алкилирования (кислые стоки); селективная очистка масел и др.

**Вторую группу** источников загрязнения составляет оборудование основных технологических цехов и вспомогательных производств. Загрязняющее действие оборудования не зависит от технологии процесса, а является результатом недостатков конструкции и специфики функционирования оборудования. В состав второй группы источников загрязнения входят: печи технологических установок, барометрические конденсаторы, резервуары хранения нефти и нефтепродуктов, градирни, нефтеловушки, пруды-отстойники, шламонакопители, насосы и компрессоры, оборудование факелов, сливноналивные эстакады, сушильные печи катализаторных фабрик, система циркуляции катализатора на установках каталитического крекинга. Группа оборудования источников загрязнения является самой многочисленной как по количеству точек-источников, так и по объему выделяемых загрязнений.

**Третья группа** источников загрязнения окружающей среды - результат низкой культуры эксплуатации оборудования. Загрязнения этой группы проявляются как в аварийных ситуациях, так и в условиях нормальной эксплуатации при низкой ответственности и квалификации кадров или недостатках организационного порядка. Причинами появления этой группы источников являются, например, утечки нефти и нефтепродуктов при отборе проб, переливы при заполнении резервуаров, переливы при наполнении цистерн на сливноналивных эстакадах, разгерметизация аппаратуры и арматуры из-за ее неисправности, спуск нефтепродуктов и реагентов в канализацию при аварийных ситуациях и при подготовке аппаратуры к ремонту.

Таким образом, **вредные выбросы подразделяют 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.

Удельный вес каждой группы загрязнителей в общем балансе вредных выбросов колеблется на разных предприятиях.

**Промышленные загрязнения биосферы подразделяют на две основные группы: материальные** (т.е. вещества), включающие механические, химические и биологические загрязнения, и **энергетические (физические) загрязнения**.

**К механическим загрязнениям** относятся аэрозоли, твёрдые тела и частицы в воде и почве. **Химические загрязнения** - разнообразные газовые, жидкие и твёрдые химические соединения, вступающие во взаимодействие с биосферой. **Биологические загрязнения** - микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности - это качественно новый вид загрязнений, возникший в результате применения процессов микробиологического синтеза различных видов микроорганизмов (дрожжевых, актиномицетов, бактерий, плесневых грибов и др.).

**К энергетическим загрязнениям** относятся все виды энергии - тепловой, механической (вибрации, шум, ультразвук), световой (видимое, инфракрасное и 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 атомных электростанциях и предприятиях, являются одновременно материальными и энергетическими.

Для снижения уровня энергетических загрязнений применяют, в основном, экранирование источников шума, электромагнитных полей и ионизирующих излучений, поглощение шума, демпфирование и динамическое гашение вибраций.

**Источники загрязнения биосферы подразделяют на сосредоточенные (точечные)** и рассредоточенные, а также **непрерывного** и **периодического действия**. **Загрязнения разделяют** также на **стойкие (неразрушаемые)** и **разрушаемые** под действием природных химико-биологических процессов.

### 9.3 Источники загрязнения атмосферы

Загрязнение воздушного бассейна происходит как естественным, так и искусственным путем. **Загрязнение естественным путем** - это пыльные бури, вулканическая деятельность, лесные пожары, унос капельной влаги с поверхности морей и океанов и т.д. В атмосферу при этом попадают как твёрдые, так и газообразные вещества.

Пыль, поднимаемая с поверхности земли, состоит из мелких частиц горных пород, почвы, остатков растительности и живых организмов.

При извержении вулканов в атмосферу вместе с газообразными продуктами, содержащими хлороводород, фтороводород, аммиак, хлор, оксид и диоксид углерода, диоксид серы, сероводород, водяные пары, выбрасывается пепел, частицы которого состоят в основном из кремнезёма.

Капельный унос с поверхностей морей и океанов приводит к загрязнению атмосферы растворёнными в воде солями кальция, магния, натрия, калия в виде микроскопических кристаллов.

В атмосфере помимо частиц неорганического происхождения содержатся в разных количествах мельчайшие микроорганизмы, грибки, бактерии, споры.

**Основными источниками искусственного загрязнения** являются мощные тепловые электростанции, работающие на твёрдом, жидком или газообразном топливе, автотранспорт, а также предприятия чёрной и цветной металлургии.

Наиболее характерными выбросами предприятий черной и цветной металлургии являются пыль, диоксид серы, оксиды азота, оксид углерода, углеводороды.

Все примеси, содержащиеся в газообразных отходах, по агрегатному состоянию подразделяют на взвешенные частицы (аэрозоли) твёрдых веществ - пыль, дым; жидкостей - туман и газо- и парообразные соединения.

Наиболее массовыми загрязнителями атмосферы являются диоксид серы, оксид углерода, оксиды азота, различные углеводороды и пыль. На их долю приходится до 85 % от общего количества вредных веществ, выбрасываемых в воздушный бассейн. Токсичными выбросами в атмосферу предприятий химической промышленности являются органические растворители, амины, альдегиды, хлор и его производные, оксиды азота, синильная кислота, соединения фтора, диоксид серы, фосфор, ртуть, сероводород, сероуглерод, металлоорганические соединения и др. Значительные количества вредных веществ выбрасываются в атмосферу при производстве кислот, щелочей, удобрений, цемента, соды, аммиака, искусственных волокон, красителей, ядохимикатов, резиновых изделий, органических растворителей и т.п.

Особый вид загрязнений воздушного бассейна представляют радиоактивные вещества, выделение которых возможно главным образом при испытаниях атомного и водородного оружия, а также авариях на атомных электростанциях.

#### **9.4 Состав, свойства и классификация сточных вод**

*Сточные воды* - это чрезвычайно сложные многокомпонентные растворы, содержащие растворимые и нерастворимые вещества, агрессивные, токсичные, пожаро- и взрывоопасные. В сточных водах нередко содержатся вещества, обладающие резким неприятным запахом (сульфиды, дисульфиды, сероводород, меркаптаны и др.). Наличие в сточных водах взвешенных, способных к полимеризации и накипеобразованию веществ может приводить к засорению трубопроводов и коллекторов, а поверхностно-активных веществ - к интенсивному пенообразованию.

Все сточные воды выводятся с территории химических предприятий по канализационной сети закрытых трубопроводов и каналов. При этом во избежание смешения сточных вод разных составов, как правило, применяется полная раздельная система их канализации.

Обычно в самостоятельные потоки выделяются следующие виды сточных вод: незагрязняющиеся в процессе производства (после охлаждения аппаратуры, некоторые конденсаты и т.п.); коррозионно-активные (кислые и щелочные); высокоминерализованные; загрязнённые органическими веществами; содержащие ценные компоненты, извлечение которых экономически целесообразно; содержащие нефтепродукты и масла; содержащие дурнопахнущие, особо токсичные, пожаро- или взрывоопасные примеси; дождевые воды; бытовые воды и др.

Значительные объёмы воды потребляются не только в процессах химической технологии, но и в химическом машиностроении, так же, как и в других отраслях машиностроительного комплекса, где при изготовлении машин и аппаратов вода участвует во многих вспомогательных операциях (отмывка, обезвоживание, травление, нанесение химических, гальванических и лакокрасочных покрытий, охлаждение с помощью эмульсий, смазка при прокатке и прессовании и т.д.). Сточные воды машиностроительных заводов характеризуются содержанием слаборастворяющихся поверхностно-активных веществ, фосфатов, органических веществ (бензина, трихлорэтана, тетрахлорида углерода и др.), солей тяжёлых металлов и других соединений.

Для сокращения водопотребления и уменьшения загрязнения водоёмов на машиностроительных заводах также применяют замкнутые водооборотные циклы. Такие циклы создают с помощью локальных водоочистных систем, основанных на электрохимических, ионообменных и других современных методах очистки вод и на утилизации их компонентов.

#### **9.5 Методы очистки промышленных выбросов в атмосферу**

Выбор методов очистки промышленных выбросов и аппаратурное оформление этих методов зависят от состава, свойств, концентрации загрязняющих веществ и требуемой степени очистки.

*Степень очистки газа или жидкости* (в %) определяется по формуле:

$$\eta = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100,$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — концентрация загрязняющего вещества до и после очистки.

Образующиеся промышленные выбросы представляют собой гетерогенные и гомогенные системы, содержащие твёрдые, жидкие или газообразные органические и неорганические вещества.

В химической технологии широко применяют механические, химические (реагентные), физико-химические, физические, биохимические и термические методы очистки.

**Механические методы очистки** основаны на использовании различия плотностей дисперсионной и дисперсной фаз (осаждение) или выделения твёрдой или жидкой фазы на пористой перегородке (фильтрование). Эти методы используют для очистки сточных вод от взвешенных веществ и отходящих газов от аэрозолей.

К важнейшим способам осаждения относятся:

- осаждение под действием силы тяжести, или отстаивание, которое применяется для разделения пылей, суспензий и эмульсий. Однако этот процесс характеризуется малой скоростью осаждения и не обеспечивает извлечения тонкодисперсных частиц. Он используется преимущественно для частичного разделения неоднородных смесей;

- осаждение под действием центробежной силы, являющееся наиболее эффективным способом разделения пылей, суспензий и эмульсий, а также паро(газо)-жидкостных систем.

**Фильтрование** обеспечивает почти полное освобождение жидкостей или газов от взвешенных частиц, которые отлагаются в виде осадка на фильтре или в самом фильтре и постепенно забивают его поры. Соответственно различают фильтрование с отложением осадка и фильтрование с забивкой пор фильтра. Движущей силой процесса фильтрования является разность давлений перед фильтром и после него. В качестве фильтрующих материалов используют хлопчатобумажные, шерстяные, стеклянные и синтетические ткани, проволочные сетки, пористые металлы, керамику и металлокерамику, а также сыпучие материалы (уголь, песок, гравий, диатомит и др.). Для улавливания субмикронных частиц из газовзвесей применяют волокнистые фильтры, наполненные термостойкой стеклянной бумагой.

**Химическими (реагентными) методами очистки** являются нейтрализация кислот и щелочей, перевод ионов в малорастворимые соединения, соосаждение неорганических веществ, окисление, восстановление, электролиз, гидролиз и каталитическое окисление. Эти методы применяют главным образом для обезвреживания и удаления примесей неорганических соединений.

**Физико-химические методы** включают флотационные, экстракционные, электрохимические и сорбционные методы, дистилляцию и ректификацию, обратный осмос и др. К числу сорбционных методов относятся абсорбция, адсорбция и ионный обмен. Перечисленные физико-химические методы, кроме абсорбции, применяют для очистки сточных вод от мелкодисперсных, коллоидных и растворенных веществ.

**Физические методы** включают осаждение в электрическом и магнитном полях, акустическую коагуляцию, выпаривание сточных вод и др. Электрическое поле широко применяют в электрофильтрах для осаждения твёрдых и жидких частиц из газов. **Биохимические методы** применяют для очистки сточных вод. Они основаны на биохимическом окислении органических и некоторых неорганических веществ в



результате жизнедеятельности микроорганизмов. В технике очистки используют **аэробный метод** - при непрерывном притоке кислорода воздуха и **анаэробный** - в отсутствие кислорода. Он позволяет достигнуть максимальной скорости биологического окисления и максимальной эффективности обезвреживания примесей.

## 9.6 Очистка сточных вод химических производств

**К жидким отходам** относятся загрязнённые растворители, различные фильтраты, скрубберные жидкости, кубовые остатки, отработанные кислоты, масла и органические теплоносители, сточные воды и т.п.

**Жидкие отходы представляют собой** гомогенные (растворы) или гетерогенные (эмульсии и суспензии) системы.

Очистку сточных вод химических производств осуществляют механическими, физико-химическими, биохимическими и термическими методами.

**Механические методы очистки** включают в основном отстаивание, осветление и фильтрование. Они используются для удаления крупнодисперсных взвесей.

**Физико-химические методы** применяют для очистки сточных вод от мелкодисперсных, коллоидных и растворенных веществ. К числу этих методов относятся: флотация, дистилляция, ректификация, абсорбция, ионный обмен, обратный осмос и др.

**Флотация** широко применяется для осветления сточных вод, загрязненных легкими и высокодисперсными взвесями. **Принцип флотации** заключается в том, что диспергированные в суспензии пузырьки воздуха прилипают к частицам взвеси и всплывают вместе с ними на поверхность жидкости, образуя над ней пену. При этом в пенный слой помимо твёрдых взвесей переходят многие эмульсии, а также растворённые в сточных водах поверхностно-активные вещества разных классов.

Мелкодисперсные и коллоидные частицы, а также низкоконцентрированные эмульсии удаляют из сточных вод с помощью коагулянтов и флокулянтов. Повышение эффекта коагуляции достигается при добавлении флокулянтов (полиакриламины, активной кремниевой кислоты и др.). Добавление флокулянтов ускоряет образование хлопьев, улучшает их структуру и повышает эффективность осветления воды.

**Биохимические методы очистки сточных вод** применяют для обработки стоков, содержащих органические вещества в растворённом или тонкодисперсном виде. Некоторые микроорганизмы способны перерабатывать и неорганические соединения углерода, азота, фосфора, калия и других элементов. Биохимическая очистка производится в аэробных и анаэробных условиях. В основном используют аэробные условия, а анаэробные применяют преимущественно для сбраживания осадков и в ряде случаев для денитрификации сточных вод.

В процессе биохимической очистки сточных вод часть окисляемых микроорганизмами веществ используется в процессе биосинтеза (образование биомассы - активного ила или биоплёнки), а другая часть превращается в безвредные продукты окисления.

**Недостатками биохимических методов являются:** высокие капитальные затраты; малая скорость окислительных процессов, для завершения которых необходимы большие объёмы очистных сооружений; высокая чувствительность к изменению температуры и концентрации примесей; токсичное действие на микроорганизмы ряда органических и неорганических соединений.

## ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что представляет собой охрана окружающей среды?

2. Что представляют собой эксплуатационные источники загрязнения? На какие группы они делятся?
3. На какие группы подразделяют вредные выбросы?
4. Какие Вы знаете источники искусственного загрязнения?
5. Дайте определение сточных вод.
6. Какие виды очистки применяют в химической технологии?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### Основная

1. *Мухленов, И.П.* Общая химическая технология. Теоретические основы химической технологии /И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина, И.Э. Фурмер. – М.: Альянс, 2009. – 256 с.

2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2008. – 528 с.

3. *Бесков, В.С.* Лабораторный практикум по общей химической технологии /В.С. Бесков. – М.: Бином, 2010. – 280 с.

### Дополнительная

1. *Бесков, В.С.* Общая химическая технология /В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.

2. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2004. – 528 с.

3. *Ксензенко, В.И.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии /В.И. Ксензенко, И.М. Кувшинников, В.С. Скоробогатов. – М.: КолосС, 2003. – 328 с.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Бесков, В.С.* Общая химическая технология /В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.
2. *Бесков, В.С.* Лабораторный практикум по общей химической технологии /В.С. Бесков. – М.: Бином, 2010. – 280 с.
3. *Бесков, В.С.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии / В.С. Бесков, В.С. Сафронов. – М.: Химия, 200 с.
4. *Игнатенков, В.И.* Примеры и задачи по общей химической технологии / В.И. Игнатенков, В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2006. – 198 с.
5. *Кондауров, Б.П.* Общая химическая технология /Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артёмов. – М.: Академия, 2005. – 336 с.
6. *Ксензенко, В.И.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии /В.И. Ксензенко, И.М. Кувшинников, В.С. Скоробогатов. – М.: КолосС, 2003. – 328 с.
7. *Кузнецова, И.М.* Общая химическая технология. Материальный баланс химико-технологического процесса / И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампыди, Н.Н. Батыршин. – М.: Логос, 2077. – 264 с.
8. *Кутепов, А.М.* Общая химическая технология /А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2007. – 528 с.
9. *Москвичёв, Б.А.* Теоретические основы химической технологии / Б.А. Москвичёв, А.К. Григоричев, О.С. Павлов. – М.: Академкнига, 2005. – 272 с.
10. *Мухленов, И.П.* Общая химическая технология. Теоретические основы химической технологии /И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина, И.Э. Фурмер. – М.: Альянс, 2009. – 256 с.
11. *Соколов, Р.С.* Химическая технология / Р.С. Соколов. – М.: Владос, 2003. – 368 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

№ раздела	Наименование раздела	Стр
	Введение	3
<b>Лекция 1</b>	Лекция 1 Иерархическая организация и критерии эффективности химико-технологических производств	
1.1	Химическая технология как наука	4
1.2	Химическое производство	5
1.3	Понятие о химико-технологическом процессе	5
1.4	Классификация химико-технологических процессов	6
1.5	Технологические критерии эффективности ХТП	8
<b>Лекция 2</b>	Общие закономерности протекания ХТП	
2.1	Материальный и энергетический баланс	12
2.2	Состояние равновесия химической реакции	13
<b>Лекция 3</b>	Общие закономерности ХТП	
3.1	Скорость ХТП и способы ее регулирования	16
3.2	Зависимость скорости реакций от концентрации реагентов. Кинетические уравнения	17
3.3	Порядок (молекулярность) реакции	17
3.4	Способы изменения скорости простых и сложных реакций	18
<b>Лекция 4</b>	Промышленный катализ	
4.1	Сущность и виды катализа	23
4.2	Гомогенный и гетерогенный катализ	24
4.3	Технологические характеристики катализаторов	26
4.4	Аппаратурное оформление каталитических процессов	28
<b>Лекция 5</b>	Химические реакторы	
5.1	Основные требования к химическим реакторам	31
5.2	Классификация химических реакторов	31
<b>Лекция 6</b>	Химико-технологические системы (ХТС). Структура и описание ХТС	
6.1	Общая характеристика ХТС	37
6.2	Классификация моделей ХТС	37
6.3	Типы технологических связей	38
<b>Лекция 7</b>	Сырьевая и энергетическая подсистемы ХТС	
7.1	Сырьевая и энергетическая база химической промышленности	40
7.2	Характеристика и классификация сырья	40
7.3	Вторичные материальные ресурсы	42
7.4	Подготовка сырья в ХТП	42
7.5	Вода как сырье и вспомогательный материал химического сырья	44
7.6	Жесткость воды	45
7.7	Метод ионного обмена	46
<b>Лекция 8</b>	Важнейшие промышленные химические производства	
8.1	Сырьевая база	48
8.2	Процессы органического синтеза	48
8.3	Химико-технологический процесс получения уксусной кислоты	49
8.4	История и промышленные методы получения уксусной кислоты	50
<b>Лекция 9</b>	Охрана окружающей среды в химической технологии	
9.1	Введение	52
9.2	Классификация промышленных загрязнителей атмосферы	52
9.3	Источники загрязнения атмосферы	54
9.4	Состав, классификация и свойства сточных вод химических	55

	производств	
9.5	Методы очистки промышленных выбросов в атмосферу	55
9.6	Очистка сточных вод промышленных производств	57
	Библиографический список	59
	Содержание	60