



Общая химическая технология



**Кафедра «Химические технологии
нефтегазового комплекса»**

Лекционный курс

**Авторы
Собчинский А.И.,
Папина Е.Н.,
Тягливая И.Н.**

**Ростов-на-Дону
2017**

Аннотация

Лекционный курс составлен в соответствии с программой дисциплины «Общая химическая технология» и предназначен для студентов направления 18.03.01 «Химическая технология» очной и заочной формы обучения.

Авторы

к.т.н., доцент кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Собчинский А.И.

инженер кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Папина Е.Н.

к.х.н., доцент кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Тягливая И.Н.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЛЕКЦИЯ №1.....	5
1 Химическая технология.....	5
1.1 Классификация химических производств.....	7
1.2 Сырьевые ресурсы химического производства.....	8
1.3 Классификация химического сырья.....	8
1.4 Химико-технологические процессы.....	10
ЛЕКЦИЯ №2.....	13
2 Основные компоненты химического производства.....	13
2.1 Химическое сырье.....	13
2.2 Ресурсы и рациональное использование сырья.....	14
2.3 Подготовка химического сырья к переработке.....	15
2.4 Замена пищевого сырья непищевым и растительного минеральным.....	18
ЛЕКЦИЯ №3.....	19
3 Вода в химической промышленности.....	19
3.1 Использование воды, свойства воды.....	19
3.2 Промышленная водоподготовка.....	20
ЛЕКЦИЯ №4.....	24
4 Энергетика химической промышленности.....	24
4.1 Использование энергии в химической промышленности.....	24
4.2 Источники энергии.....	25
4.3 Классификация энергетических ресурсов.....	25
ЛЕКЦИЯ №5.....	28
5 Экономика химического производства.....	28
5.1 Технико-экономические показатели химического производства.....	28
5.2 Структура экономики химической промышленности.....	29
5.3 Материальные и энергетические балансы химического производства.....	31

Общая химическая технология

ЛЕКЦИЯ №6	33
6 Основные закономерности химической технологии	33
6.1 Понятие о химико-технологическом процессе	33
6.2 Процессы в химическом реакторе.	35
6.2.1 Химический процесс.....	35
6.2.2 Скорость химической реакции	35
6.2.3 Общая скорость химического процесса	37
6.2.4 Термодинамические расчеты химико-технологических процессов	37
6.2.5 Равновесие в системе	38
6.2.6 Расчет равновесия по термодинамическим данным	41
6.2.7 Термодинамический анализ	41
ЛЕКЦИЯ №7	44
7 Гомогенные процессы.....	44
7.1 Характеристика гомогенных процессов.....	44
7.1.1 Гомогенные процессы в газовой фазе	45
7.1.2 Гомогенные процессы в жидкой фазе	46
7. 2 Основные закономерности гомогенных процессов	47
ЛЕКЦИЯ №8	49
8 Гетерогенные процессы	49
8.1 Характеристика гетерогенных процессов	49
8.2 Процессы в системе газ- жидкость (Г-Ж).....	50
8.3 Процессы в системе жидкость – твердое (Ж-Т)	53
8.4 Процессы в системе газ – твердое (Г – Т)	54
Библиографический список	56

ЛЕКЦИЯ №1

1 Химическая технология

«Технология или учение о выгодных (т.е. поглощающих наименее труда человеческого и энергии природы) приемах переработки природных ресурсов в продукты, потребные (необходимые, или полезные, или удобные) для применения в жизни людей». (Д.И. Менделеев).

Химическая технология изучает процессы переработки, в которых преобладают химические и физико-химические явления, приводящие к коренному изменению состава, свойств и строения веществ.

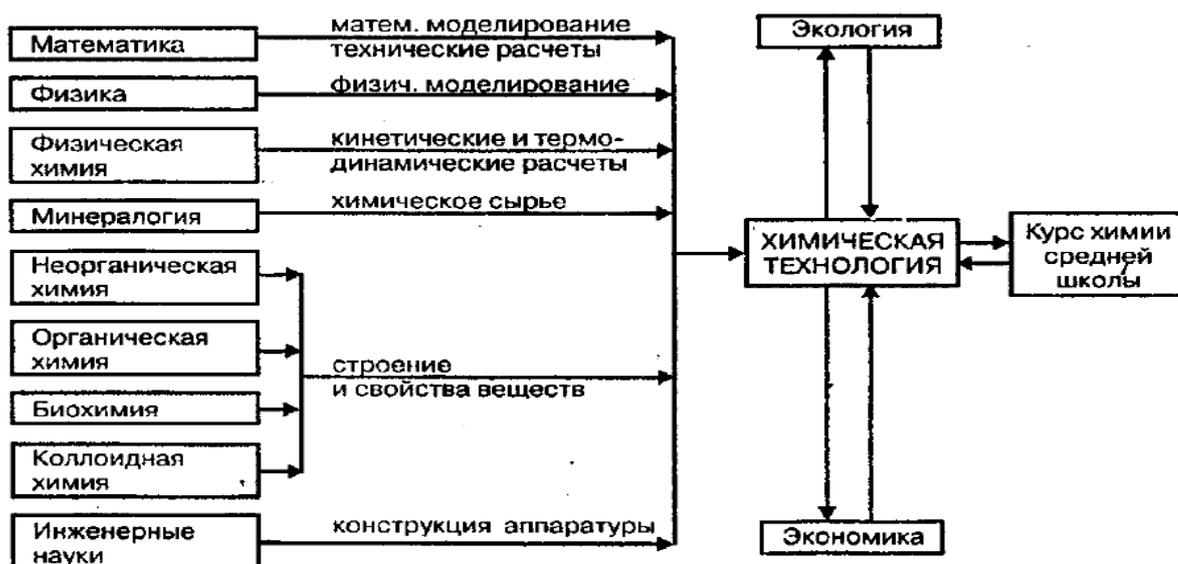
Происхождение слова «технология» (от греческих «technos»—искусство, ремесло и «logos» - учение, наука) вполне отвечает его содержанию: *учение об умении перерабатывать исходные вещества в полезные продукты.*

В зависимости от основных приемов переработки исходных веществ и назначения продуктов различают: технологию металлов (их получение и обработка), технологию машиностроения (изготовление машин и аппаратов), пищевую технологию (получение продуктов питания) и т.д.

Химическая технология – прикладная наука о способах (методах) и процессах массовой химической переработки сырьевых материалов в продукты потребления и средства производства, осуществляемых с участием химических превращений, технически, экономически и социально целесообразным путем.

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. Химическая технология базируется на химических науках, таких как физическая химия, химическая термодинамика и химическая кинетика и не существует без тесной взаимосвязи с экономикой, физикой, математикой и другими техническими науками.

Общая химическая технология



Современное химическое производство перерабатывает гигантские объемы сырья, использует большое количество энергии различных видов, что осуществляется при больших объемах капитальных и эксплуатационных затрат. Отсюда вытекает одно из основополагающих требований к современному производству – его экономичность. Следовательно, технология это наука о наиболее экономичных методах и средствах переработки сырых природных веществ в продукты потребления.

Технологии делятся на механические и химические. В *механических технологиях* рассматриваются процессы, в которых изменяется форма или внешний вид и физические свойства материалов, а в *химической технологии* – процессы коренного изменения состава, свойств и внутреннего строения вещества.

Число веществ, используемых человеком в своей практической деятельности, очень велико и постоянно возрастает, поскольку ежедневно открываются и синтезируются все новые соединения. В настоящее время насчитывается около 500 тыс. неорганических и более 10 млн. органических веществ, каждое из них отличается от другого своими свойствами. Многие из этих веществ получают в результате химической переработки, поэтому число технологических процессов весьма велико. Отсюда следует, что химическая технология чрезвычайно многообразна и сложна.

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

- *молекулярный уровень*, на котором механизм и кинетика химических превращений описывается как молекулярное взаимодействие (микрокинетика);
- *уровень малого объема*, на котором явления описываются как взаимодействие макрочастиц (гранул, капель, зерен катализатора). Для анализа явлений на этом

Общая химическая технология

уровне и описания химического процесса введено понятие - *макрокинетика*, задачей которой является изучение влияния на скорость химических превращений процессов переноса масс исходных веществ и продуктов реакции, процессов теплопередачи и влияние состава катализатора;

– *уровень потока*, на котором описание явлений дается как взаимодействие совокупности частиц. С учетом характера движения их в потоке и изменения температуры, концентраций реагентов по потоку;

– *уровень реактора*, на котором описание явления дается с учетом конструкций аппарата, в котором реализован процесс;

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

Таким образом, проблема различия между теоретической химией и химической технологией есть проблема различия между фундаментальными научными исследованиями и реальным промышленным производством, на нем основанном.

1.1 Классификация химических производств

Химические производства можно разделить на две группы: на производства неорганических и органических веществ.

Промышленность неорганических веществ включает: 1) производства основных химических веществ (кислоты, щелочи, соли, удобрения и др.);

2) производство тонких неорганических продуктов (реактивы, редкие элементы, полупроводники, фармацевтические препараты и др.);

3) электрохимические производства (хлор, щелочи, кислород, водород и др.);

4) металлургия (черная, цветная, металлургия благородных и редких металлов и др.);

5) производство силикатов (стекло, цемент, керамика и др.);

6) производство минеральных красок и пигментов.

Промышленность органических веществ включает: 1) основной (тяжелый) органический синтез (спирты, кислоты, эфиры, переработка CH_4 , CO , H_2 , C_2H_4 и др.);

2) производство полупродуктов и красителей;

3) тонкий органический синтез (фармацевтические препараты, кинофотореактивы и др.);

4) производство высокомолекулярных веществ (пластические массы, искусственные и синтетические волокна, каучук и др.);

5) переработка горючих материалов (нефти, угля, сланцев и др.);

6) производство пищевых продуктов (сахар, жиры и др.).

Компоненты химического производства

Переменные компоненты постоянно потребляются или образуются в производстве. К ним относятся:

• ***сырье***, поступающее на переработку;

• ***вспомогательные материалы***, обеспечивающие технологический процесс;

Общая химическая технология

•**продукты** (основные и дополнительные) — как результат переработки сырья; продукты производства далее могут использоваться как продукты потребления, после чего они теряют первоначальные свойства и превращаются в отходы, и как полупродукты для их дальнейшей переработки в другие продукты;

•**отходы производства** — неподлежащие дальнейшей переработке вещества и материалы, удаляемые затем в окружающую среду;

•**энергия**, обеспечивающая функционирование производства.

Постоянные компоненты закладываются в производство (оборудование, конструкции) или участвуют в нем (персонал) на весь или почти весь срок его существования. Они включают:

- аппаратуру (машины, аппараты, емкости, трубопроводы, арматура);
- устройства контроля и управления;
- строительные конструкции (здания, сооружения);
- обслуживающий персонал (рабочие, аппаратчики, инженеры и другие работники производства).

1.2 Сырьевые ресурсы химического производства

Сырье (переменный компонент производства) — вещества и материалы, подвергшиеся ранее воздействию труда и предназначенные для дальнейшей переработки.

Это определение можно пояснить на примере: нефть, прежде чем использовать ее в качестве сырья, необходимо добыть из месторождения. **Сырьевые ресурсы** — источники сырья для переработки в промышленном производстве. Источниками сырья для химической промышленности являются природные материалы, полупродукты и вторичное сырье.



1.3 Классификация химического сырья

Источником **природных материалов** является окружающая нас среда — земные недра, гидросфера и атмосфера; растительный и животный мир.

Промышленные природные материалы классифицируют:

-по происхождению: минеральные, воздух и вода, растительные и животные;

-по агрегатному состоянию: твердое, жидкое, газообразное;

Общая химическая технология

- по химическому состоянию: неорганическое и органическое;

- по видам запасов: возобновляемое и невозобновляемое.

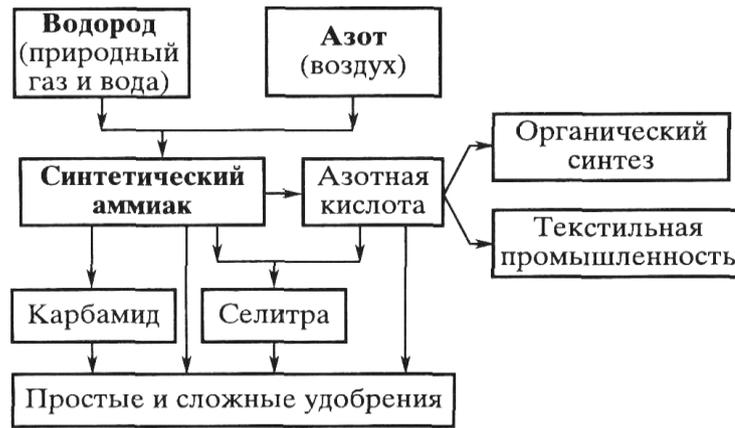
По степени изученности месторождений запасы полезных ископаемых подразделяются на категории А, В и С. В категорию **А** включаются детально разведанные, опробованные и подготовленные для эксплуатации запасы. Данные о запасах по категории **А** служат для обоснования производственного планирования объема добычи. По категории **В** учитывают установленные геологоразведочными работами запасы сырья, качество которых проверено лишь лабораторными исследованиями. Данные о запасах категории **В** используются для разработки проектных заданий. К категории **С** относятся запасы, определяемые на основе геологического изучения по естественным обнаружениям и поданным геофизической разведки с частичным опробованием качества сырья. Сведения о запасах по категории **С** являются предварительными и служат для обоснования перспективных планов развития промышленности и ассигнований на последующие геологоразведочные работы. Сумма запасов по категориям **А+В+С** образует *промышленные запасы*. На их основе производится расчет обеспеченности планируемого производства данной химической продукции запасами сырья. При определении этой обеспеченности в основном принимают во внимание балансовые запасы промышленных категорий с учетом наличия в них необходимого количества полезных ископаемых категорий **А** и **В**.

(**Минерал** – химическое соединение, существующее в виде индивидуального вещества в природе. **Композит из минералов** – горная порода. **Руда** – горная порода пригодная для извлечения целевого продукта).

Экономическая характеристика исходного сырья. По степени экономической эффективности использования запасы минерального сырья делятся на две группы – *балансовые и забалансовые*. К *балансовым* относятся полезные ископаемые, которые по своему качеству соответствуют требованиям промышленности и по условиям залегания могут быть добыты и переработаны в настоящее время экономически эффективными способами. Запасы сырья, характеризующиеся низким содержанием полезного вещества, присутствием неблагоприятных сопутствующих компонентов и сложным и условиями их залегания, вследствие чего они при современном состоянии техники и экономики не могут эффективно эксплуатироваться, относятся к *забалансовым*. Забалансовые запасы подлежат отдельному учету и представляют интерес как объект перспективного промышленного освоения.

Полупродукты — вещества и материалы, являющиеся продуктом в одном производстве и исходным в другом. Например, продукт производства аммиак может выступать в качестве продукта потребления — удобрения, так и полупродукта — сырья для производства азотной кислоты. В свою очередь, азотная кислота может быть продуктом потребления, например, в текстильной промышленности, и полупродуктом-сырьем в производстве селитры.

Общая химическая технология



На рисунке показаны возможные пути использования аммиака, полученного из природного сырья.

Вторичное сырье — исходные в производстве вещества и материалы, являющиеся отходами других производств и потребления. Их источниками являются отходы производства и отходы потребления. *Отходы производства* — остатки сырья и вспомогательных материалов, которые утратили свои первоначальные качества, а так же продукты, не являющиеся целью производственного процесса. *Отходы потребления* — бывшие в употреблении вещества и изделия, восстановление которых экономически нецелесообразно. Основные пути использования отходов производства и потребления в промышленном производстве следующие: 1) регенерация непрореагировавшего сырья и материалов с последующим возвратом в производство; 2) извлечение ценных компонентов как продуктов производства; 3) выделение компонентов и придание им с помощью специальных операций товарной ценности; 4) использование отходов в качестве вторичного сырья в других производствах или других отраслях промышленности. Во всех случаях предполагается одно из двух назначений вторичного сырья как исходного компонента: а) вторичное сырье частично или даже полностью заменяет первичное в каком-либо производстве; б) на основе вторичного сырья создается новый химико-технологический процесс.

1.4 Химико-технологические процессы

Химико-технологический процесс — это совокупность операций, позволяющих получать целевой продукт из сырья.

Группы процессов химической технологии. Все многообразие *процессов химической технологии* можно свести к пяти основным группам процессов: 1) гидродинамические; 2) тепловые; 3) диффузионные (или массообменные); 4) механические; 5) химические.

Химический и технологический подходы

Химический подход:

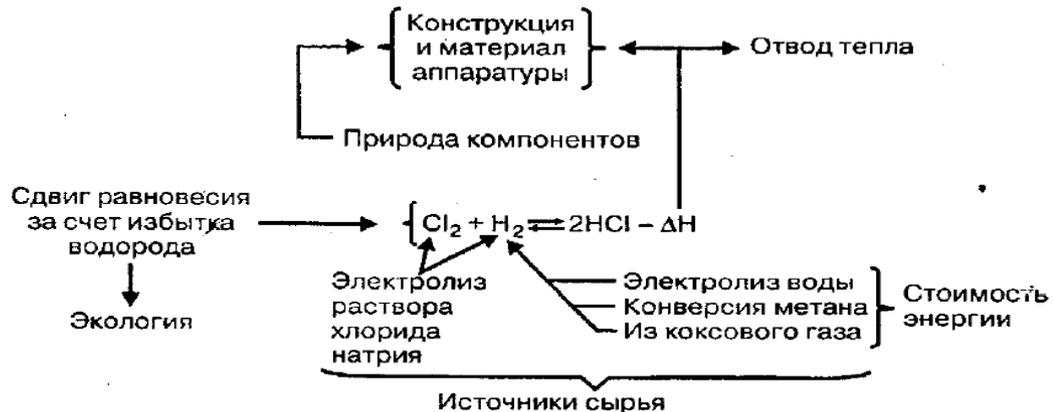
- Термодинамика процесса (свободная энергия, обратимость).
- Кинетика процесса (скорость обычной или цепной реакции, температурная зависимость, необходимость использования катализаторов процесса).

Технологический подход:

Общая химическая технология

- сырье – (доступность, стоимость, чистота сырья, экономические характеристики);
- конструктивные особенности аппаратуры (безопасность, непрерывность процесса, материал аппарата, методы подачи компонентов);
- экономичность, эффективность методов подачи и расходования энергии;
- техника безопасности производства;
- конверсия тепла, проблемы теплоотвода;
- себестоимость целевого продукта.

Процесс: $H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$



Критерии технологического процесса

1. Расходный коэффициент – количество сырья или энергии, которое затрачивается на производство единицы массы или объема готовой продукции.

2. Выход готового продукта (Φ) – отношение реально полученного количества продукта (n_r) к максимально возможному его количеству, которое могло быть получено при данных условиях осуществления химических реакций (n_{rmax})

$$\Phi = n_r / n_{rmax}$$

3. Селективность процесса.

Полная (интегральная) селективность F – это отношение количества исходного реагента, расходуемого на целевую реакцию, к общему количеству исходного реагента, пошедшего на реакцию.

Мгновенная (дифференциальная) селективность F'

Отношение скорости превращения (w) исходных реагентов (A) в целевой продукт (R) к суммарной скорости расходования исходных реагентов (A).

$$F' = [w(A \rightarrow R)] / w(A)$$

4. Производительность и интенсивность.

Производительность – количество продукта, полученного в единицу времени:

$$\Pi = M_{пр} / t$$

Интенсивность – производительность, отнесенная к какой-либо величине, характеризующей размеры аппарата – его объем, площадь поперечного сечения, длину сектора.

$$I = \Pi / V$$

Общая химическая технология

Качество продукта – совокупность технических, эксплуатационных и экономических свойств продукта, характеризующих его пригодность для потребления.

Химическая технология как наука о крупномасштабном производстве имеет дело со значительными массами и объемами перерабатываемой и производимой продукции. Для оценки работы таких крупных агрегатов необходимы крупные единицы. Поэтому в химической технике наряду с общепринятыми единицами СИ (м, Кг, сек, моль) используются и другие.

<i>величина</i>	<i>обозначение</i>	<i>наименование</i>	<i>обозначение</i>
Масса	m	килограмм, тонна	кг, т
Энергия, работа	A	килоджоуль, киловатт час	кДж, кВт ч
Давление	P	паскаль, мегапаскаль	Па, МПа
Мощность	N	киловатт	кВт
Температура	T, t	Кельвин, градус Цельсия	К, °С
Время		секунда, сутки, час	сек, сут., ч
Количество теплоты	Q	килоджоуль	кДж
Тепловой эффект	H	килоджоуль	кДж
Производительность	П.	тонны в сутки, год	т/сут, т/год
Интенсивность	И	килограмм на м ² час килограмм на м ³ час	кг/м ² кг/м ³
Количество вещества	v	килограмм моль, тонна	кгмоль,
Константа скорости	K	моль	
Молярная концентрация	C	зависит от порядка реакции моль на м ³ ;	моль/м ³ кг/м ³ ; т/м ³
Плотность кубическая		килограмм на м ³ , тонна на м ³	
Выход продукта	X		%
Степень превращения	PK		
Расходный коэффициент	S F	доля единицы, процент количество сырья, энергии на единицу продукции	т/т м ²
Площадь	W		м ²
Поверхность контакта			
Объемная доля		доля единицы	

ЛЕКЦИЯ №2

2 Основные компоненты химического производства

Химическая технология изучает закономерности проведения химических процессов получения различных по своей природе и назначению продуктов. Независимо от конкретного вида производственной продукции и типа процесса ее получения любое производство включает несколько обязательных элементов: сырье, т.е. объект превращения; энергию, т.е. средство воздействия на объект и аппаратуру, в которой это превращение осуществляется. Особое место в химической промышленности занимает вода. Она не только служит средой, в которой протекают многие химические превращения, но широко используется в процессе, как растворитель, теплоноситель, хладагент, транспортное средство. Поэтому воду правомочно считать четвертым обязательным элементом химического производства.

2.1 Химическое сырье

Сырье – один из основных элементов технологического процесса, который определяет в значительной степени экономичность процесса, выбор технологии. **Сырьем** называются природные материалы, используемые в производстве промышленных продуктов.

В химическом производстве на различных стадиях переработки можно выделить следующие материальные объекты: исходное вещество или собственно сырье, промежуточные продукты (полупродукты), побочные продукты и отходы.

Полупродуктом называется сырье, подвергшееся обработке на одной или нескольких стадиях производства, но не потребленное в качестве готового целевого продукта. Он может быть использован на последующих стадиях производства. Например, каменный уголь → коксовый газ → водород → аммиак.

Побочным продуктом называется вещество, образовавшееся в процессе переработки сырья, наряду с целевым продуктом, но не являющееся целью данного процесса. Например, аммиачная селитра, мел в производстве нитроаммофоски.

Отходами производства называются остатки сырья, материалов, полупродуктов, образующихся в производстве и полностью или частично утратившие свои качества. Например, фосфогипс в производстве суперфосфата.

Полупродукты, побочные продукты и отходы после предварительной обработки или без нее могут быть использованы в качестве сырья в других процессах.

Все химическое сырье классифицируется по различным признакам: по происхождению, химическому составу, запасам и агрегатному состоянию.

Химическое сырье принято делить на:

- *первичное* (извлекаемое из природного источника);
- *вторичное* (промежуточные и побочные продукты);
- *природное*;
- *искусственное* (полученное в результате переработки природного сырья).

Ценность сырья зависит от уровня развития техники. Например, хлористый калий в 19 веке был используемым отходом при извлечении хлористого натрия из

Общая химическая технология

сульвинита. В н.в. хлористый калий – исходное сырье в минеральных удобрениях. К веществам, используемым в качестве химического сырья, предъявляется ряд общих требований. Сырье для химического производства должно обеспечить:

- малостадийность производственного процесса;
- агрегатное состояние системы, требующее минимальных затрат энергии для создания

оптимальных условий протекания процесса;

- минимальное рассеяние подводимой энергии;

- возможно более низкие параметры процесса;

- максимальное содержание целевого продукта в реакционной смеси.

2.2 Ресурсы и рациональное использование сырья

В себестоимости химической продукции доля сырья достигает 70%. Поэтому весьма актуальна проблема ресурсов и рационального использования сырья при его переработке и добыче. В химической промышленности в качестве сырья используются соединения более 80 элементов. Эти элементы, входящие в состав земной коры, которая является основным источником химического сырья, распределены в ней неравномерно по природе, концентрациям и географическому расположению. 9 Элементов составляют более 98% массы земной коры: O_2 – 49.13%, SiO_2 – 26%, Al – 7.45%, Fe – 4.2%, Ca – 3.25%, Na – 2.4%, Mg – 2.35%, K – 2.35%, H_2 – 1% , остальные – 1.87%. Такой важный для жизни элемент, как углерод составляет 0.35%. 76 Элементов, включая широко применяемые свинец, ртуть, мышьяк – 0.06%..

По степени изученности и пригодности запасы сырья делятся на три категории:

А - запасы, детально разведанные, подготовленные к разработке,

В - запасы, установленные в результате геологоразведочных работ,

С - запасы, определенные по результатам геофизической разведки.

Возможность использования сырья определяется его ценностью, доступностью и концентрацией полезного компонента. Доступность сырья для его добычи определяется географическим расположением запасов, глубиной залегания, разработанностью промышленных методов извлечения.

Существенное влияние на возможность использования сырья оказывает концентрация полезного элемента. Например, титан рассеян в земной коре, отнесен к редким элементам, хотя его содержание в коре 0.61%, в два раза больше углерода. В отличие от титана углерод сконцентрирован в доступных растительных, животных материалах, особенно в мощных залежах топлива и карбонатов. Не меньшее значение имеет химическая прочность соединений, в которые входят необходимые элементы. Например, алюминий связан в виде прочных химических соединений - алюмосиликатов, из которых алюминий трудно извлечь. Поэтому его производство началось лишь в конце 19 века.

В н.в. на долю РФ приходится 45% мировых запасов газа и 23% ископаемых углей. В РФ и странах СНГ сосредоточено 60% торфа, 60% калийных солей , 33% фосфора от мировых запасов. Высокая доля сырья в с/с химической продукции, быстрое истощение запасов сырья, удорожание процессов добычи его

Общая химическая технология

(мировая добыча минерального сырья в 20 веке выросла в 3.4 раза, с/с добычи нефти выросла в 2 раза, природного газа в 2.5 раза) выдвинули две задачи:

– разработку объективной оценки скорости исчерпания запасов химического сырья,

– рациональное использование химического сырья.

1. Количественной характеристикой скорости исчерпания сырья предложено считать *индекс исчерпания резервов (ИИР)*, который представляет % расходования данного вида сырья в год. Чем выше ИИР, тем больше скорость расходования сырья.

t исчерп. = $100/\text{ИИР}$;

t исчерп.- время исчерпания сырья в год.

2. Основными направлениями рационального использования химического сырья являются:

- применение более дешевого сырья;

- использование вторичных материальных ресурсов;

- использование менее концентрированного сырья;

- комплексная переработка сырья

Комплексное использование сырья приводит к сокращению капитальных вложений в производство, снижению с/с продукции.

- замена пищевого сырья на непищевое;

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

- рециркуляция сырья, т.е. вторичная переработка выработавших срок эксплуатации, вышедших из строя и морально устаревших изделий. Пример, извлечение ценных металлов из металлолома.

2.3 Подготовка химического сырья к переработке

Сырье, предназначенное для переработки в готовую продукцию, должно удовлетворять определенным требованиям. Это достигается комплексом операций, составляющих процесс подготовки сырья к переработке.

Целью подготовки сырья является процесс придания ему состава и свойств, обеспечивающих оптимальное протекание химико-технологического процесса его переработки. В комплекс операций по подготовке сырья входят: *классификация, измельчение (или укрупнение), обезвоживание, обогащение*.

В местах добычи сырья строят крупные обогатительные фабрики, комплексно применяющие различные методы подготовки сырья. Методы обогащения различны для твердых материалов, жидкостей и газов.

Твердые материалы (минералы) - физически обособленные вещества или смеси веществ в природе. В природе насчитывается более 2500 минералов, включающие органические и неорганические вещества. Одни и те же вещества могут быть в составе различных минералов. Перед обогащением горная порода измельчается.

Измельчением называется механический процесс деления твердого тела на части за счет приложения внешних сил. Измельчение производят методами удара (1), раздавливания (2) и истирания (3). Измельчение до частиц 10^{-3} м называется дроблением и осуществляется в дробилках.

Общая химическая технология

Мерой измельчения является степень измельчения, определяемая как

$$I = D_n / D_k,$$

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

В отдельных случаях проводят укрупнение материала методами брикетирования или агломерации. Далее проводят классификацию или рассеивание материала.

Классификацией называется процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции (классы) по размерам составляющих их частиц. Рассеивание осуществляется методом грохочения на металлических ситах, называемых грохотами. Можно пропустить материал через несколько грохотов со все уменьшающимися отверстиями и получить несколько фракций. Рассеивание применяется и для сортировки по крупности зерен более или менее однородного состава, так делят уголь. Применяют плоские и цилиндрические грохоты. Классификацию можно осуществить помимо грохочения разделением смеси частиц по скорости их осаждения в жидкой фазе (гидравлическая классификация), разделением смеси частиц по скорости их осаждения в воздухе с помощью сепараторов (воздушная классификация).

Обезвоживание материала достигается методами стекания, отстаивания (жидкая система) и сушки.

Обогащением называется процесс отделения полезной части сырья от пустой породы с целью повышения концентрации полезного компонента. В результате обогащения сырье разделяется на концентрат полезного компонента и хвосты с преобладанием в них пустой породы. Количественными показателями процесса обогащения являются:

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

$$\eta_k = m_k / m_c$$

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

$$X_i = m_{kk} / m_{kc}$$

3. **Степень обогащения** сырья – отношение массовой доли полезного компонента в концентрате к массовой доле его в обогащаемом сырье.

$$X_o = \mu / \mu_{kc}$$

Выбор метода обогащения зависит от агрегатного состояния и различия свойств компонентов сырья. При обогащении твердого сырья используются механические, химические и физико-химические методы.

К **механическим методам** обогащения относятся:

– **гравитационные**, основанные на различной скорости оседания частиц различной плотности и размеров в потоке газа или жидкости, или в поле центробежной силы;

– **электромагнитные**, основанные на различной магнитной проницаемости компонентов сырья;

– **электростатические**, основанные на различной электрической проводимости компонентов сырья.

Общая химическая технология

Гравитационные способы широко применяются для обогащения сырья в производстве силикатных материалов, минеральных солей и в металлургии. Существует много типов машин мокрого гравитационного обогащения, основанного на оседании частиц в потоке: гидравлические классификаторы, гравимойки, концентрационные столы, отсадочные машины и т.п. Очень эффективно применение центробежных гидравлических классификаторов. Примером такого классификатора может служить гидроциклон.

Электромагнитное обогащение происходит в магнитных сепараторах. Применяется для отделения магнитного железняка, хромистого железняка от пустой породы.

Электростатические сепараторы применяются для отделения электропроводных руд от диэлектрических пород: известняка, гипса и др.

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 раствора. Пример, обжиг минералов для разложения карбонатов, удаление кристаллизационной влаги, выжигание органических примесей.

К физико-химическим методам обогащения относится наиболее распространенный метод флотации. *Флотацией* называется метод обогащения твердого сырья, основанный на различии в смачиваемости его компонентов. На обогатительных фабриках флотационным методом разделяют на несколько фракций полиметаллические сульфидные руды, отделяют апатит от нефелина, обогащают каменные угли. Основным показателем смачиваемости минералов служит величина краевого угла смачивания, образующегося на твердой поверхности вдоль периметра смачивания, т.е. вдоль линейной границы раздела твердое тело – жидкость – воздух. Жидкость образует с несмачиваемой частицей тупой угол, а со смачиваемой частицей – острый. Силы поверхностного натяжения стремятся выровнять уровень жидкости, в результате этого несмачиваемая частица выталкивается, а смачиваемая погружается. Результат флотации зависит от различия в гидрофобности компонентов обогащаемого сырья. При флотации в систему вводят флотоагенты: ПАВ, активаторы, регуляторы pH среды и т.п.

Термическое обогащение. Основано на различной плавкости материалов, входящих в смесь. При нагревании легкоплавкие материалы вытекают из породы в жидком виде, так выплавляют серу из известняка, гипса.

Жидкости, точнее жидкие растворы, концентрируются выпариванием растворителя, донасыщением раствора полезным компонентом, выделением каких-либо компонентов в осадок (кристаллизация) или в газовую фазу (десорбция). Для разделения жидких смесей применяется *экстракция*.

Выпаривание воды применяется в производстве минеральных солей и щелочей, в цветной металлургии, для концентрирования труднолетучих кислот. Для концентрирования природных рассолов используют как испарение воды, так и вымораживание ее в зимнее время.

Газовые смеси разделяются на отдельные компоненты следующими способами:

Общая химическая технология

- 1) последовательной конденсацией газов при сжатии и понижении температуры;
- 2) последовательным испарением газов из предварительно сжиженной их смеси;
- 3) абсорбционно-десорбционным;
- 4) адсорбционно-десорбционным методом.

Комплексное использование сырья является очень важной задачей.

Многие горные породы, сложные минералы, включающие многокомпонентные смеси органических веществ, подвергаются комплексной переработке. При этом из одной породы можно получить различные металлы, неметаллические элементы, кислоты, соли, строительные материалы. Таким образом, комплексная переработка приводит к комбинации различных производств.

Примером может служить схема переработки апатитнефелиновой породы, громадные залежи которой имеются на Кольском полуострове. Породу измельчают и разделяют методом флотации на апатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ и нефелин $(\text{KNa})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Нефелиновая фракция содержит нефелин, немного апатита и титаномагнетита и небольшое количество минералов, включающих редкие металлы. Химическая переработка нефелина разработана и успешно осуществлена на металлургических заводах РФ, которые по существу являются металлургическо-химическо-цементными предприятиями. Разработаны и осуществлены на различных предприятиях отдельные операции переработки апатита.

2.4 Замена пищевого сырья непищевым и растительного минеральным

Успехи органической химии позволяют производить ряд ценных органических веществ из разнообразного сырья. Так, например, этиловый спирт (используемый в больших количествах в производстве синтетического каучука, искусственных волокон, пластмасс, взрывчатых веществ и т.п.) можно получить из пищевых продуктов (зерна, картофеля, сахарной свеклы), а можно и гидролизом древесины, гидратацией этилена, который получают из нефти или природного газа. Из 1 тонны древесины получают при гидролизе 160 кг этилового спирта, что заменяет 1.6 т картофеля, 0.6 т зерна, что намного дешевле. Из древесины получают глицерин, уксусную и лимонную кислоты, кормовые дрожжи. Таким образом, растительное сырье заменяется минеральным. С/С (себестоимость) синтетического спирта из нефти в 3 раза ниже, чем из пищевого сырья. Растительное и животное сырье уже вытеснено в основном в производстве красителей, лаков, пластмасс. Вытесняется растительное сырье веществами, полученными из природного газа, нефти и угля в производстве каучука, химического волокна и т.п.

ЛЕКЦИЯ №3

3 Вода в химической промышленности

3.1 Использование воды, свойства воды

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

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

В химической промышленности вода используется в следующих направлениях:

1. Для технологических целей в качестве:
 - растворителя твердых, жидких и газообразных веществ;
 - среды для осуществления физических и механических процессов (флотация, транспортировка твердых материалов в виде пульпы);
 - промывной жидкости для газов;
 - экстрагента и абсорбента различных веществ.
2. Как теплоноситель (в виде горячей воды и пара) и хладагента для обогрева и охлаждения аппаратуры.
3. В качестве сырья и реагента для производства различной химической продукции (водорода, ацетилена, серной и азотной кислот и т.д.).

Воды морей и океанов - источники сырья для добычи многих химических веществ: из них извлекаются NaCl, MgCl₂, Br, I и др. продукты. Так например, содержание элементов в водах океана составляет: К-3.8 *10⁻²%, V- 5*10⁻⁸%, Au – 4*10⁻¹⁰%, Ag –5*10⁻⁹%. Приняв массу воды на планете-1.4*10¹⁸, получим соответственно содержание в ней Au-5.6 * 10⁶т.

Масштабы потребления воды химической промышленностью зависят от типа производства. Так, расходный коэффициент по воде (м³/т продукции) составляет: для азотной кислоты-200, аммиака- 1500, синтетического каучука-1600. Например, завод капронового волокна расходует такое же количество воды, как город с населением 400 тыс. человек. Общее количество воды на Земле составляет 1.4 * 10¹⁸ м³.

Природную воду принято делить на 3 вида, сильно различающихся по наличию примесей:

Атмосферная вода – вода дождевых и снеговых осадков, содержит минимальное количество примесей, главным образом, растворенные газы CO₂, O₂, H₂S, а в промышленных районах NO_x, SO_x, почти не содержит растворенные соли.

Поверхностная вода – речные, озерные, морские, содержат различные минеральные и органические вещества, природа и концентрация которых зависят

Общая химическая технология

от климата, геоморфологических и гидротехнических мероприятий. Морская вода представляет многокомпонентный раствор электролитов и содержит все элементы, входящие в состав литосферы.

Подземная вода – вода артезианских скважин, колодцев, ключей, гейзеров. Для них характерно высокое содержание минеральных солей, выщелачиваемых из почвы и осадочных пород и малое содержание органических веществ.

Вода, используемая в химической промышленности должна удовлетворять по качеству определенным требованиям. Качество воды определяется совокупностью физических и химических характеристик, к которым относятся: цвет, прозрачность, запах, общее солесодержание, жесткость, рН, окисляемость. Для промышленных вод важнейшими из этих характеристик являются солесодержание, жесткость, рН, содержание взвешенных веществ.

Жесткостью называется свойство воды, обусловленное присутствием в ней солей Са и Mg. В зависимости от природы анионов различают *временную жесткость (устранимую, карбонатную)*, удаляемую при кипячении – Жв и *постоянную (некарбонатную)* – Жп. Сумма Жв и Жп называется общей жесткостью воды:

$$Ж_о = Ж_в + Ж_п$$

Принята следующая классификация по жесткости: *мягкая* (Са и Mg до 3 мгэкв/л), *умеренно-жесткая* (3-6 мгэкв/л) и *жесткая* (более 6 мгэкв/л).

В зависимости от солесодержания природные воды делятся на пресные (с/с менее 1г/кг), солоноватые (с/с от 1 до 10 г/кг) и соленые (с/с более 10г/кг).

Окисляемость воды обусловлена наличием в воде органических примесей и определяется количеством мг перманганата калия, израсходованного при кипячении 1л воды. рН Воды характеризует ее кислотность и щелочность.

Водооборотные циклы (ВОЦ) химико-технологических производств являются важным фактором рационального использования водных ресурсов. В этих циклах осуществляется многократное использование воды без выброса загрязненных стоков в водоемы, а потребление свежей воды для ее восполнения ограничено только технологическими превращениями и естественными потерями. В *химических производствах используется 3 схемы водооборота* в зависимости от технологических изменений, которые вода претерпевает в процессе производства:

1) вода только нагревается и д.б.(должна быть) перед возвратом охлаждена в бассейне или градирне;

2) вода только загрязнена и д.б. перед возвращением очищена в специальных очистных сооружениях;

3) вода нагревается и загрязнена. Это комбинация 1 –го и 2 –го типа ВОЦ.

3.2 Промышленная водоподготовка

Вредное влияние примесей, содержащихся в промышленной воде, зависит от их химической природы, концентрации, дисперсного состояния, а также технологии конкретного производства использования воды. Все вещества, присутствующие в воде, могут находиться в виде истинного раствора (соли, газы,

Общая химическая технология

некоторые органические соединения в коллоидном состоянии) и во взвешенном состоянии (глинистые, песчаные, известковые частицы).

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

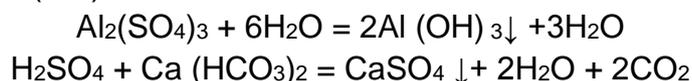
Промышленная водоподготовка представляет собой комплекс операций, обеспечивающих очистку воды – удаление из нее вредных примесей, находящихся в молекулярно-растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии.

Основные операции водоподготовки:

- *очистка от взвешенных веществ отстаиванием и фильтрованием;*
- *умягчение, в отдельных случаях – обесцвечивание;*
- *нейтрализация;*
- *дегазация;*
- *обеззараживание.*

Процесс *отстаивания* позволяет осветлять воду вследствие удаления из нее грубодисперсных веществ, оседающих под действием силы тяжести на дно отстойника. Отстаивание воды проводится в непрерывно-действующих отстойных бетонированных резервуарах. Для достижения полноты осветления и обесцвечивания декантируемую из отстойника воду подвергают коагуляции с последующим фильтрованием.

Коагуляция – высокоэффективный процесс разделения гетерогенных систем, в частности, выделение из воды мельчайших глинистых частиц и белковых веществ. Осуществляют коагуляцию введением в очищаемую воду небольших количеств электролитов $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ и др. соединений называемых коагулянтами. Физико-химическая сущность этого процесса в упрощенном виде состоит в том, что коагулянт в воде превращается в агрегат несущих заряд частиц, которые взаимодействуя с противоположно заряженными частицами примесей, обуславливают выпадение нерастворимого коллоидного осадка. Так, $Al_2(SO_4)_3$ в результате гидролиза и взаимодействия с солями кальция и магния, растворенными в воде, образует хлопьевидные положительно заряженные частицы $Al(OH)_3$:

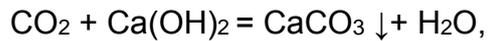


Взаимодействие положительно заряженных частиц гидроксида алюминия и несущих отрицательный заряд примесей приводит к быстрой коагуляции. Одновременно идет процесс адсорбции на поверхности осадка органических красящих веществ, в результате чего вода обесцвечивается.

Обеззараживание воды обеспечивается ее хлорированием или озонированием.

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

Общая химическая технология



или физическими способами – термической деаэрацией на воздухе или в вакууме.

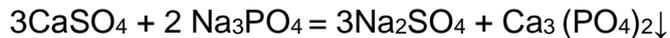
Одной из основных и обязательных операций водоподготовки технологической воды является ее умягчение. *Умягчением* называется обработка воды для понижения ее жесткости, т.е. уменьшения концентрации ионов кальция и магния различными физическими, химическими и физико-химическими методами.

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

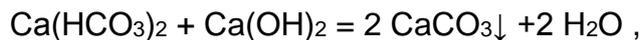


Этим методом удаляется только временная жесткость.

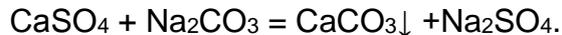
К *химическим* методам умягчения относятся фосфатный и известково-содовый, заключающийся в обработке фосфатом натрия или смесью гидроксида кальция и карбоната натрия. В первом случае протекает реакция образования нерастворимого фосфата кальция, выпадающего в осадок:



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

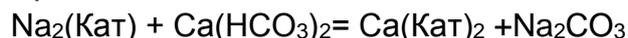


а сульфаты, нитраты и хлориды – с карбонатом натрия, чем устраняется постоянная жесткость:

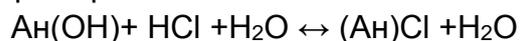


Обессоливание применяется в тех производствах, где к воде предъявляются особо жесткие требования по чистоте, например, при получении полупроводниковых материалов, химически чистых реактивов, фармацевтических препаратов. Обессоливание воды достигается методом ионного обмена, дистилляцией, электродиализом.

Метод ионного обмена основан на свойстве некоторых твердых тел (ионитов) поглощать из раствора ионы в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака. Иониты подразделяются на катиониты и аниониты. *Катиониты* содержат подвижные катионы натрия или водорода, а *аниониты* подвижные ионы гидроксила. В качестве катионитов применяют сульфогли, алюмосиликаты, искусственные смолы, в качестве анионитов искусственные смолы. Соответственно процессы ионного обмена подразделяются на Н(Na)-катионирование, например:



и анионирование, например:

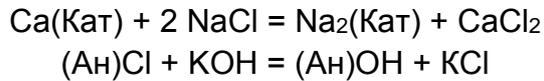


где: (Кат) и (Ан) – не участвующая в обмене матрица ионита.

Поскольку процесс ионного обмена обратим, установление равновесия в системе означает прекращение процесса обессоливания. Поглощающая способность ионита характеризуется его обменной емкостью, равной количеству ионов кальция и магния, которое может поглотить единица объема или массы ионита, выраженное в грамм-эквивалентах: гэкв/м³ и гэкв/кг. От величины обменной

Общая химическая технология

емкости при данном объеме ионита зависит время рабочего цикла ионитовых фильтров. При насыщении ионита он может быть регенерирован промывкой растворами для Н катионитов кислоты, Na катионитов хлорида натрия и для анионитов раствором щелочи. В приведенных выше примерах работы анионитов при этом протекают реакции:



Полное обессоливание воды обеспечивается ее *дистилляцией* (термическое обессоливание) обычно после того, как вода предварительно очистится с помощью ионитовых фильтров. Вода последовательно проходит через катионитный и анионитный фильтры и поступает, распыляясь в дегазатор, где из нее удаляются растворенные диоксид углерода, кислород и другие газы. Для регенерации катионита в фильтр периодически подается кислота или раствор хлорида натрия, для регенерации анионита – раствор щелочи.

Электродиализом называется процесс диализа под воздействием электрического поля. При этом выделение солей из диализуемого раствора происходит в результате перемещения ионов через пористые мембраны, содержащие катионит у катода и анионит у анода, с последующим их разрядом на электродах.

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

Современные схемы промышленной водоподготовки включают все основные операции: осветление в грубых и коагуляционных отстойниках, фильтрование через зернистый материал, умягчение методом ионного обмена, дегазацию.

ЛЕКЦИЯ №4**4 Энергетика химической промышленности****4.1 Использование энергии в химической промышленности**

В химической промышленности протекают разнообразные процессы, связанные или с выделением, или с затратой, или с взаимными превращениями энергии. Энергия затрачивается не только на проведение химических реакций, но и на осуществление вспомогательных операций – транспортировку материалов, измельчение, фильтрацию, сжатие газов и т. п. Поэтому все химические предприятия - потребители энергии. Показателем энергоемкости химического производства является расход энергии на единицу получаемой продукции. Определяется он количеством кВт·ч, ккал, кДж или же количеством топлива (т, кг, м³), затраченных на производство весовых или объемных единиц продукта, например, кВт·ч/т, т/т, кг/м³ и т.п. Расход энергии на получение различных химических продуктов не одинаков, имеются производства с высокой и низкой энергоемкостью. На химических предприятиях применяются различные виды энергии.

Электрическая применяется для проведения электрохимических (электролиз растворов и расплавов), электротермических (плавление, нагревание, синтез при высокой температуре), электромагнитных процессов. Широко используется превращение электрической энергии в механическую, необходимую для физических операций: измельчение, смешение, центрифугирование, работы вентиляторов, компрессоров. Средний расход электрической энергии на производство некоторых видов продукции: серной кислоты - 60-100 кВт ч/т, аммиачной селитры – 7-15, суперфосфата- 2-10, аммиака - 2300-3500, фосфора - 13000-20000 кВтч/т. Источником электрической энергии является энергия воды на ГЭС и превращение тепловой энергии в механическую, а затем механическую в электрическую; тепловые и атомные электростанции, это электростатические превращения механической энергии в электрическую.

Тепловая энергия применяется для осуществления разнообразных физических процессов, не сопровождающихся химическими реакциями (нагревание, плавление, сушка, выпарка, дистилляция) и для нагрева реагентов при проведении химических реакций. Источником тепловой энергии служат топлива, при сжигании которых получают топочные газы. Они используются или непосредственно как теплоносители или для получения пара и других теплоносителей. Например, средний расход пара при получении аммиачной селитры составляет 0.1 Мкал/т, едкого натра- 4.0 Мкал/т, сульфата аммония –1.75 Мкал/т.

Внутриядерная энергия - выделяемая при различных превращениях атомных ядер или при синтезе ядер водорода в ядра гелия.

Химическая энергия используется в гальванических элементах и аккумуляторах, где она превращается в электрическую.

Световая энергия применяется для реализации фотохимических реакций, синтез хлористого водорода из элементов.

Общая химическая технология

Вторичные энергоресурсы (ВЭР), представляющие собой энергетические отходы или побочные продукты производства – отходящие газы, жидкости, пар.

Источники энергии, используемые на химических предприятиях, могут быть различными. Они оцениваются по характеристике энергетических ресурсов, энергетической ценности, запасам.

Энергетическая ценность химического топлива характеризуется:

- *калорийным эквивалентом*, представляющим отношение теплоты сгорания данного топлива к теплоте сгорания условного топлива (УТ), принимаемой за 29260 кДж:

$$\eta_k = Q_n / 29260$$

- *количеством энергии* в кВт*ч, получаемом при полном сгорании 1кг или 1м³ топлива. Эта величина составляет для каменного угля - 8, природного газа –10 кВтч/кг, кокса-7.2.

Из всей потребляемой химической промышленностью энергии 40 % составляет электрическая, 50 % - тепловая, 10 % - топливная.

4.2 Источники энергии

Основным источником энергии, потребляемой химической промышленностью, являются горючие ископаемые и продукты их переработки, энергия воды, биомасса и ядерное топливо. Энергетическая ценность отдельных источников энергии определяется количеством энергии, которое можно получить при их использовании. Для топлива она характеризуется количеством кВт *ч, получаемых при полном использовании теплоты сгорания 1кг или 1м³ топлива.

Все *энергетические ресурсы* подразделяются на *первичные и вторичные, возобновляемые и не возобновляемые, топливные и не топливные*.

Например, первичные ресурсы - ядерное топливо, ископаемые угли; невозобновляемые энергетические ресурсы – нефть, газ, солнечная радиация; возобновляемые гидроэнергетические ресурсы - энергия воды и ветра, биомасса; вторичные ресурсы - геотермальная энергия.

4.3 Классификация энергетических ресурсов

ВЭР (Вторич. Энер. Рес.) называется энергетический потенциал конечных, промежуточных и побочных продуктов и отходов химического производства, используемых для энергоснабжения агрегатов и установок. К ВЭР относятся тепловые эффекты экзотермических реакций, теплосодержание отходящих газов процесса, потенциальная энергия сжатых газов и жидкостей. Важнейшим источником энергии является химическое топливо (ископаемые угли, торф, нефтепродукты, природный газ, технические газы), составляющее в балансе энергоресурсов химической промышленности до 70 %. Структура потребления химического топлива: газ - 19.4 %, твердое топливо - 30.9 %, нефтепродукты - 47.2 %.

Второе место по масштабам энергетического вклада занимает гидроэнергия ГЭС и ядерная энергия АЭС.

По энергоёмкости химические производства делятся на три класса:

Общая химическая технология

1 класс - производства с расходом УТ (услов. топливо) более 2 т ($58 \cdot 10^3$ кДж) на 1т продукции. Это производства ацетилена, химических волокон, капролактама, полиэтилена.

2 класс - производства с расходом УТ от 1 до 2 т ($29 \cdot 10^3$ - $58 \cdot 10^3$ кДж) на тонну продукции. Это производства аммиака, карбоната натрия, метанола.

3 класс - производства с расходом УТ менее 1т ($29 \cdot 10^3$ кДж) на тонну продукции. Это производства разбавленной азотной кислоты, уксусной кислоты, этиленгликоля.

В химических производствах энергетические затраты влияют на технико - экономические (ТЭП) показатели процесса. Критерием экономичности использования энергии является коэффициент использования энергии, которым называется отношение количества энергии, теоретически необходимое на производство единицы продукции W_t к количеству энергии, практически затраченной на это $W_{пр}$:

$$\eta_э = W_t/W_{пр}$$

Для высокотемпературных эндотермических процессов коэффициент использования тепловой энергии не превышает 0.7, т.е. до 30 % энергии уходит с продуктами реакции в виде тепловых потерь.

Степень использования тепла в химико-технологическом процессе выражается тепловым к.п.д., под которым понимается отношение количества тепла, используемого непосредственно на осуществление химической реакции Q_t к общему количеству затраченного тепла $Q_{пр}$:

$$\eta_t = Q_t/Q_{пр}$$

Тепловой к.п.д. – частный случай коэффициента использования энергии. Для определения теплового к.п.д. аппарата составляется *тепловой баланс*, который основан на законе сохранения энергии. Он показывает, какое количество тепла поступает в реакционный аппарат и на что это тепло расходуется. Например, в печи для обжига известняка основной химической реакцией является термическая диссоциация карбоната кальция с получением оксида кальция. В данном случае тепловой к.п.д. - это отношение количества тепла, расходуемого на диссоциацию $CaCO_3$ Q_t к общему количеству затраченного тепла Q_p . В процентах он равен:

$$\eta_t = Q_t/Q_p \cdot 100 = 2850/4390 \cdot 100 = 65\%$$

Количество тепла, теряемое с продуктами, выходящими из печи

$$(834 + 90 / 4390) \cdot 100 = 21\%$$

Тепловой баланс известково-обжигательной печи

Приход		Расход	
Статья	кДж/кг	Статья	кДж/кг
От сгорания топлива	4390	1. На использование известняка	155
		2. На разложение $CaCO_3$	2850
		3. Потери тепла а) с отходящими	834

Общая химическая технология

		газами	
		б) от неполноты сгорания топлива	197
		в) с выгружаемой из печи известью	90
		г) через стенки печи	264
Итого	4390	Итого	4390

Тепло газообразных продуктов реакции или отходящих газов может быть использовано для предварительного нагрева материалов, поступающих в реакционные аппараты.

Тепловые потери в окружающую среду составляют $264/4390 \cdot 100 = 6\%$. В ряде химико-технологических процессов тепловые потери составляют 10-15%. Их уменьшают тепловой изоляцией аппаратуры, конструктивным оформлением аппаратов.

ЛЕКЦИЯ №5

5 Экономика химического производства

5.1 Техничко-экономические показатели химического производства

Для химической промышленности, как отрасли крупномасштабного материального производства, имеет значение не только технологии, но и тесно связанный с ней экономический аспект, от которого зависит нормальное функционирование и развитие производства. Этот аспект рассматривает экономика химической промышленности, т.е. наука, изучающая уровень использования всех видов ресурсов химического производства и разрабатывающая на основе его анализа наиболее эффективные пути и методы его организации и развития. Важнейшим критерием, характеризующим совершенство химического производства, является его экономическая эффективность. Она зависит от мощности технологических установок и от научно-технического уровня технологического процесса.

Техничко-экономический уровень производства определяется совокупностью **техничко-экономических показателей (ТЭП)**:

- *расходный коэффициент по сырью и энергии, выход готового продукта и степень превращения сырья,*

- *селективность процесса, производительность, интенсивность работы аппарата, качество продукта,*

- *себестоимость продукта.*

ТЭП зависят от ряда факторов, характеризующих состояние производства:

- *возраст предприятия (физический и моральный износ), техническое состояние оборудования, степень автоматизации производства;*

- *квалификация кадров, уровень организации труда, прогрессивность используемой технологии.*

ТЭП отражает возможности предприятия выпускать продукцию заданного качества и в заданном количестве. Они являются критериями, позволяющими установить экономическую целесообразность данного производства и его рентабельность. ТЭП используется для оценки текущего состояния производства, его планирования и обновления техники.

Расходным коэффициентом (РК) называется количество сырья или энергии каждого вида, затраченное на производства единицы массы или объема готовой продукции. По сырью расходный коэффициент (РК) выражается в т/т, $\text{нм}^3/\text{нм}^3$, по энергии в $\text{кВт}\cdot\text{ч}/\text{т}$, $\text{кВт}\cdot\text{ч}/\text{нм}^3$.

Выход готового продукта определяется как отношение массы полученного продукта к массе сырья, затраченного на его производство. Для одностадийного процесса, протекающего по схеме $A \rightarrow B$, выход равен $= m_B/m_A$. Для многостадийного процесса $A \rightarrow B \rightarrow D$ суммарный выход равен произведению выходов каждой стадии:

$$\eta_E = \eta_A \cdot \eta_B \cdot \eta_C$$

Общая химическая технология

Степенью превращения сырья называется отношение массы сырья, вступившего в химическое превращение за определенный промежуток времени к исходной массе:

$$X_A = m_{A0} - m_A / m_{A0},$$

где m_A - количество сырья, не вступившего в реакцию превращения за определенное время. Выход продукта и степень превращения выражаются в долях единиц или %.

Селективностью называется отношение массы целевого продукта к общей массе продуктов, полученных в данном производстве или к массе превращенного сырья за время t . Селективность характеризует преобладание одного из направлений процесса, превращение сырья приводит к образованию нескольких конечных продуктов.

Так, если процесс протекает по схеме $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow L$, где B - целевой продукт, то селективность по продукту B равна σ_B

$$\sigma_B = m_B / m_B + m_D \text{ или } \sigma_B = m_B / m_{A0} + m_A$$

Выход продукта, степень превращения сырья и селективность характеризуют глубину протекания химического процесса, его полноту и направленность в сторону образования целевого продукта.

Производительностью называется количество произведенного целевого продукта или переработанного сырья для его получения в единицу времени:

$$П = m / t,$$

где m - количество продукта, произведенного за определенное время.

Производительность выражается в кг/ч, $\text{м}^3/\text{сутки}$, т/год.

Интенсивностью аппарата называется его производительность, отнесенная к единице величины, характеризующей размеры рабочей части аппарата, его реакционный объем или площади сечения.

$$И = П/V \text{ или } И = П/S$$

Интенсивность – критерий эффективности работы аппарата, выражается в $\text{кг}/\text{м}^3$.

Качеством продукта называется совокупность технических, эксплуатационных, экономических и др. свойств, обуславливающих его пригодность для удовлетворения производственных потребностей в соответствии с его назначением.

5.2 Структура экономики химической промышленности

Важное значение для оценки экономической эффективности имеют и такие показатели как капитальные затраты, себестоимость продукции и производительность труда. Эти показатели зависят от структуры экономики химического производства, в частности от удельного веса в ней основных и оборотных фондов и фонда заработной платы.

Основные фонды являются материально-вещественным выражением средств труда. Они представляют часть средств производства, которая целиком участвует в процессе производства, но потребляются в течение многих производственных циклов, перенося свою стоимость на готовый продукт по частям. Основные фонды делятся на *основные производственные и основные непроизводственные фонды*. К основным производственным фондам относятся

Общая химическая технология

здания производственного и вспомогательного назначения, сооружения, аппараты, машины, оборудование, КИП, транспортные средства и т.п. К основным *непроизводственным* фондам относятся объекты, предназначенные для обслуживания населения и непроизводственной сферы деятельности (жилые дома, больницы и т. д.).

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

Оборотные производственные фонды – это предметы труда, обращенные в сфере производства. Это сырье, основные и вспомогательные материалы и т. п. Оборотные производственные фонды, выраженные в денежной форме, составляют оборотные средства предприятия. По назначению они делятся на производственные запасы, незавершенное производство и денежные средства.

Фонды обращения – все средства, функционирующие в сфере обращения. Это продукция, готовая к реализации; товары, находящиеся на пути к потребителю и на складах; средства расчета; задолженность.

Финансовые средства, предназначенные для простого и расширенного воспроизводства основных фондов, характеризуются капитальными затратами. *Капитальные затраты* – это сумма всех затрат, произведенных при строительстве данного цеха. Они включают затраты на приобретение оборудования, на строительство и монтажные работы.

Эффективность отдачи капитальных затрат оценивается таким критерием, как удельные капитальные затраты, т. е. затраты на единицу выпускаемой продукции:

$$P = K_3/m,$$

где K_3 - капитальные затраты в рублях;

m - мощность цеха, т/год

Важным показателем рентабельности производства является себестоимость продукции. *Себестоимостью* называется сумма всех затрат предприятия в денежном выражении связанных с изготовлением и реализацией единицы массы (объема) производимой им продукции. Соотношение затрат по различным статьям себестоимости различной продукции меняется. Например, в производстве фосфорной кислоты затраты на сырье составляют 80 %. Себестоимость продукции снижается при увеличении единичной мощности агрегата в соответствии с зависимостью

$$S = a * mb,$$

где S -себестоимость продукции руб/т;

m -мощность агрегата;

a и b – коэффициенты, причем $b = - 0.2$

Структура себестоимости

Статья расхода	Доля в себестоимости, %
----------------	-------------------------

Общая химическая технология

Сырье и основные материалы	57
Вспомогательные материалы	6.6
Топливо	1.6
Энергия	8.1
Зарплата	11.9
Амортизация оборудования	11.0
Прочие расходы	3.8
Всего	100

5.3 Материальные и энергетические балансы химического производства

Исходные данные для всех количественных расчетов, производимых при организации нового производства или оценке эффективности действующего основываются на материальных и энергетических балансах. Эти балансы составляются с использованием материальных потоковых графов, отражающих перемещение и трансформацию всех материальных участков технологического процесса. Любое химическое производство можно рассматривать как совокупность материальных потоков, участвующих в нем, компонентов сырья, промежуточных и побочных продуктов, готового продуктов и отходов.

Материальным потоком называется графическое отображение движения и изменения веществ, участвующих в химическом процессе. Материальный поток выражается в виде материально-потокового графа (МПГ) процесса, т.е. графической схемы, в которой отражены природа вещества, направления его перемещения, изменения агрегатного состояния и химического состава. На основе МПГ составляется материальный баланс, служащий основой для дальнейших расчетов.

Материальный баланс – вещественное выражение закона сохранения массы: масса веществ, поступивших на технологическую операцию (приход) равна массе веществ, получившихся в этой операции (расход): $M_{\text{прих.}} = M_{\text{расх.}}$

Материальный баланс составляется на единицу массы целевого продукта или на отдельный аппарат. Результаты представляются в виде таблицы.

<i>Приход</i>			<i>Расход</i>		
Вещество	кг	М	Вещество	кг	М
Сырье 1			Целевой продукт		
А			В С		
В			Побочный		
Сырье 2			продукт А Д		
С			Отходы		
Д			ВД		
			Потери		
Итого		1	Итого		1

М- массовая доля

Общая химическая технология

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

В основу *энергетического баланса* положен закон сохранения энергии: в замкнутой системе сумма энергий всех видов постоянна. Наиболее распространенным видом энергетического баланса является тепловой баланс:

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}}$$

Статьями прихода и расхода в тепловом балансе являются тепловые эффекты реакций ΔH , теплоты фазовых переходов (Q_1), теплосодержание веществ, участвующих в процессе (Q_2), теплота, подводимая в аппарат извне (Q_3), тепловые потери.

$$\Delta H + Q_1 + Q_2 + Q_3 = \Delta H' + Q'_1 + Q'_2 + Q'_3 + Q_p$$

где индекс ' относится к статьям расхода.

Тепловые вклады в баланс рассчитываются по известным формулам.

Тепловой эффект химической реакции:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{прод.реакции}} - \sum \Delta H_{\text{исх. веществ}}$$

Значения энтальпий берутся из таблиц.

Теплосодержание веществ:

$$Q_2 = m \cdot c \cdot t,$$

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

Теплота физических переходов:

$$Q_1 = m \cdot g,$$

где g- удельная теплота соответствующих фазовых переходов;
m –масса вещества.

Подвод и отвод тепла в систему рассчитывается по потере тепла теплоносителя:

$$Q_3 = m \cdot c \cdot (t_n - t_k),$$

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

$$Q_3 = K \cdot F \cdot (t_r - t_{\text{пр}}) \cdot \tau,$$

где K – коэффициент теплопередачи; F - поверхность теплообмена; t_r – температура теплоносителя обогреваемого аппарата; $t_{\text{пр}}$ – температура подогреваемого продукта; τ - время.

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

ЛЕКЦИЯ №6

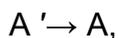
6 Основные закономерности химической технологии

6.1 Понятие о химико-технологическом процессе

В процессе химического производства исходные вещества (сырье) перерабатываются в целевой продукт. Для этого необходимо осуществить ряд операций, включающих подготовку сырья для перевода его в реакционно-способное состояние, собственно химическое взаимодействие компонентов сырья и заключительную обработку полученной реакционной смеси. При этом используются помимо основных химических процессов различные физические процессы: перемешивание, смешение, разделение, измельчение и т.д.

Химико-технологическим процессом (ХТП) называется сочетание связанных друг с другом и проводимых в определенной последовательности химических, физико-химических, физических и механических операций с целью получения из сырья готового продукта. В общем случае ХТП состоит из трех взаимосвязанных элементарных процессов:

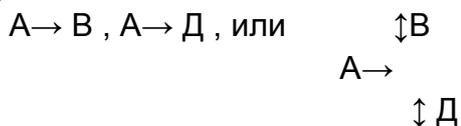
1. *Подготовка сырья к химической переработке.*



где А - сырье до подготовки, А – подготовленное сырье,

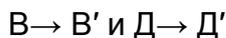
2. *Химическое превращение подготовленного сырья в продукты реакции*

по двум схемам:

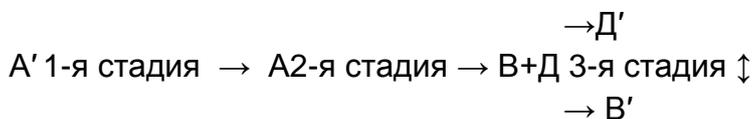


В реакционной смеси обычно происходит несколько последовательных реакций, приводящих к образованию целевого продукта и ряд побочных реакций, приводящих к образованию побочных продуктов. Обычно при анализе производственных процессов учитываются не все реакции, а те, которые имеют влияние на количество и качество основных продуктов.

3. *Выделение целевого продукта из реакционной смеси и его очистка:*



Принципиальная схема ХТП



Где А' - сырье до подготовки, А – подготовленное сырье, В+Д – реакционная смесь, В' - выделенный целевой продукт, Д' - побочный продукт.

Таким образом, из трех стадий ХТП первая и третья представляют физические процессы, вторая – химический процесс. Общая скорость технологического процесса может лимитироваться скоростью одной из трех стадий. Если наиболее медленно идут химические реакции, и они лимитируют общую скорость, т.е. процессы происходят в *кинетической области*. Если общая скорость лимитируется подготовкой сырья и подводом реагентов или отводом продуктов, то это значит, что процесс происходит в *диффузионной области*.

Общая химическая технология

Эффективность осуществления ХТП требует соблюдения некоторых условий. Поэтому для каждого ХТП разрабатывается технологический режим.

Технологическим режимом называется совокупность параметров, обеспечивающих устойчивое и максимально эффективное проведение ХТП.

Параметром технологического режима называют величину, используемую в качестве основного показателя действия какого-либо устройства или режима работы аппарата.

Параметр – величина количественная и используется для количественной оценки процесса. К основным параметрам ХТП относятся: *температура, давление, концентрация реагентов, интенсивность катализатора, время контактирования реагентов, объемная скорость потока реагента, сила тока и т.д.*

Оптимальные условия проведения ХТП достигаются таким сочетанием его основных параметров, при котором обеспечивается наибольший выход целевого продукта с высокой скоростью и наименьшей себестоимостью. *Параметры технологического процесса определяют принципы конструирования соответствующих реакторов.* Характер и значения параметров технологического режима положены в основу классификации ХТП.

Однако все параметры взаимосвязаны. Значительное изменение одного из них влечет за собой резкое изменение других. Поэтому выбираются параметры, оказывающие решающее влияние.

Химические реакции подразделяются:

По фазовому (агрегатному) состоянию взаимодействующих веществ: гомогенные (однородные), гетерогенные (неоднородные). Гомогенными системами называются такие системы, в которых все реагентные вещества находятся в одной какой-либо фазе Г, Ж, Т. Гетерогенные системы включают 2 или большее количество фаз: Г-Ж, Г-Т, Ж-Ж (не смешиваются) Ж-Т. В гомогенных системах взаимодействие веществ реакции происходят обычно быстрее, чем в гетерогенных, механизм всего процесса проще, управление процессом легче, поэтому технологи стремятся к гомогенным процессам. Гетерогенные процессы более распространены в промышленности.

По механизму взаимодействия реагентов на гомолитические и гетеролитические.

По протеканию во времени на обратимые и не обратимые.

По знаку теплового эффекта на экзотермические (-ΔН) и эндотермические (+ΔН).

По использованию катализатора на каталитические и не каталитические.

По значению температур на низкотемпературные и высокотемпературные.

По типу контакта реагентов в гетерогенной системе.

По виду реакции на простые (одностадийные) и сложные (многостадийные). Простыми называются реакции, для осуществления которых требуется преодоление только одного энергетического барьера. Сложные реакции включают в себя несколько последовательных или параллельных реакций.

Общая химическая технология

Для исследования ХТП наибольшее значение имеет классификация реакций по фазовому состоянию системы, по условиям протекания, по типу контактов и по наличию катализатора. Именно от типа химической реакции зависит выбор конструкции аппаратов и параметры технологического режима.

6.2 Процессы в химическом реакторе.

6.2.1 Химический процесс

Химические процессы осуществляются в химическом реакторе, представляющем основной аппарат производственного процесса. От конструкции химического реактора и режима его работы зависит эффективность всего ХТП. В технологической схеме химический реактор сопряжен с другими ее элементами – аппаратами подготовки сырья, аппаратами разделения реакционной смеси и очистки продуктов.

Под химическим процессом в реакторе понимают химическую реакцию или совокупность нескольких реакций и *сопутствующие ей явления массо- и теплопереноса*. В химическом реакторе условно выделяют три зоны, в каждой из которых протекают процессы, подчиняющиеся разнообразным закономерностям: **зону подвода реагирующих веществ в зону химической реакции, зону химических реакций и зону отвода продуктов из зоны химических реакций**. В первой и третьей зонах реактора протекают физические процессы, подчиняющиеся общим законам массопередачи: закон фазового равновесия, коэффициент скорости массообмена процесса и т. д. Ускорение этих процессов и интенсификация работы химических реакторов могут быть достигнуты путем перемешивания системы, интенсификации подачи реагентов, увеличение скорости потока. Во второй зоне реактора протекает ряд последовательных или параллельных химических реакций, каждая из которых характеризуется скоростью (кинетический фактор), состоянием равновесия в системе (термодинамический фактор).

6.2.2 Скорость химической реакции

Скорость химической реакции, протекающей в реакторе, описывается общим уравнением:

$$V = K * L * \Delta C$$

L -параметр, характеризующий состояние реагирующей системы;

K - константа;

ΔC - градиент концентраций, представляющий частный случай движущей силы реакции.

Движущей силой процесса (ДС) называется разность между предельным значением данного параметра процесса (концентрация, температура, давление) и его действительным значением в данный момент времени, т.е. ΔC , ΔT , ΔP . Чем больше ДС процесса при постоянстве других параметров, тем выше скорость характеризуемого этим параметром процесса. K и L - различны для гетерогенных и гомогенных систем.

Для реакций, протекающих в гомогенной системе, скорость определяется количеством полученного целевого продукта в единицу времени в единице объема системы:

Общая химическая технология

$$V_{\text{гом}} = K \cdot V \cdot \Delta C \quad (6.1)$$

K – константа скорости химической реакции,
 V – реакционный объем, величина которого обратно пропорциональна времени контактирования.

Для реакций, протекающих в гетерогенной системе, количество получаемого целевого продукта в единицу времени относят к единице поверхности соприкосновения фаз, на которой протекает реакция:

$$V_{\text{гет.}} = K_m \cdot F \cdot \Delta C \quad (6.2)$$

K_m - коэффициент массопередачи, представляющий количества вещества в кг, передаваемого из одной фазы в другую через поверхность раздела фаз равную 1 м² при градиенте концентрации равном 1 кг/м² в течение одного часа, м/ч,
 F – поверхность раздела фаз, м²,

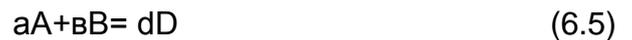
Выражение для ΔC процесса ΔC зависит от обратимости химической реакции. Для необратимых гомогенных реакций, например:



ΔC равна произведению конечных концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta C = C_A^a \cdot C_B^b \quad (6.4)$$

Для *обратимых* гомогенных реакций:



ΔC представляет произведение разности конечных концентраций реагирующих веществ и их равновесных концентраций:

$$\Delta C = (C_A - C_{Ax})^a \cdot (C_B - C_{Bx})^b \quad (6.6)$$

C_A и C_B - концентрации вещества на выходе из реактора;
 C_{Ax} и C_{Bx} – равновесная концентрация веществ в реакторе.

Одним из важнейших условий интенсификации ХТП, от которых зависят производительность и размеры аппарата, является повышение скорости химической реакции. В общем случае она является функцией четырех переменных: *константы скорости K или коэффициента массопередачи (K_m)*, *реакционного объема V* , *поверхности раздела фаз F* , *ΔC процесса ΔC* увеличение каждой из них способствует увеличению скорости реакции.

1. Константа K (K_m) – сложный параметр, значение которого зависит от химической природы и физических характеристик реагентов, их агрегатного состояния, конструкции реактора. Она может быть увеличена за счет повышения температуры, использования катализатора и т.п.

2. Реакционный объем связан со временем пребывания реагентов в зоне реакции и его увеличение определяет возможность достижения равновесия химических реакций.

3. Увеличение поверхности раздела фаз достигается:

– для системы Г-Ж созданием пленки жидкости, стекающей по насадке, вспениванием жидкости и т.п.;

– для системы Г-Т фильтрацией газа через твердую фазу и перемешиванием;

– для системы Ж-Т измельчением твердой фазы, применением кипящего слоя и т.п.;

Общая химическая технология

– для системы Ж-Ж интенсивным перемешиванием, созданием эмульсии.

4. Увеличение ДС обеспечивается:

- повышением концентрации реагентов за счет использования более концентрированного сырья;
- увеличением давления для систем с участием газообразных веществ;
- уменьшением концентрации продуктов реакции отводом их из системы;
- изменением температуры и как следствие интенсификацией процессов сорбции и десорбции реагентов и продуктов реакции.

6.2.3 Общая скорость химического процесса

Поскольку для гетерогенных систем процессы в зонах реактора 1, 3 и 2 подчиняются различным законам, они протекают с различной скоростью. Общая скорость химического процесса в реакторе определяется скоростью наиболее медленной стадии его. Здесь возможны два крайних случая:

1. Скорость химической реакции (в зоне 2) меньше скорости физических процессов подвода реагентов и отвода продуктов (в зонах 1 и 3):

$$V_{\text{хр}} < V_{\text{под (от)}}$$

В этом случае *химический процесс лимитируется скоростью химической реакции* и ускоряется факторами, влияющими на нее: повышение температуры, увеличение концентрации реагентов, повышение давления (для газообразных систем). Принято говорить, что *в этом случае гетерогенный химический процесс протекает в кинетической области*.

2. Скорость химической реакции (в зоне 2) больше скорости физических процессов подвода реагентов и отвода продуктов (в зоне 1 и 3):

$$V_{\text{хр}} > V_{\text{под (от)}}$$

В этом случае *химический процесс лимитируется процессом диффузии (массопереноса) компонентов к поверхности раздела фаз и обратно* и ускоряется факторами, влияющими на диффузию: повышение давления, перемешивание, гомогенизация системы. Принято говорить, что *в этом случае гетерогенный химический процесс протекает в диффузионной области*.

Очевидно, что зависимость скорости процесса от важного фактора – температуры в этих областях различна.

Зависимость скорости химического процесса от температуры

В кинетической области 1 скорость химического процесса является функцией температуры, в 3 диффузионной области – скорость практически не зависит от температуры.

Зона 2 – переходная зона. При изменении условий в переходной зоне (в данном случае температуры) гетерогенный химический процесс может переходить из одной области в другую, при этом на скорость будут воздействовать другие факторы.

6.2.4 Термодинамические расчеты химико-технологических процессов

При проектировании технологических процессов очень важны термодинамические расчеты химических реакций. Они позволяют сделать заключение о принципиальной возможности данного химического превращения,

Общая химическая технология

предварительно выбрать условия проведения процесса, определить равновесный состав продукта, что необходимо для составления энергетических балансов.

Термодинамические параметры делятся на экстенсивные и интенсивные.

Величины, пропорциональные массе термодинамической системы, называются экстенсивными, это - объем, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия. Экстенсивные параметры обладают свойством аддитивности.

Интенсивные величины не зависят от массы термодинамической системы и служат термодинамическими параметрами состояния. Это – температура, давление, а также экстенсивные величины, отнесенные к единице массы, объема или количества вещества. *Изменение интенсивных параметров с целью ускорения химико-технологического процесса называется интенсификацией.*

6.2.5 Равновесие в системе

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, т.е. самопроизвольное восстановление равновесия после снятия внешнего воздействия;
- динамический характер, т. е. устойчивое сохранение равновесия вследствие равенства скоростей прямого и обратного процесса;
- возможность воздействия на состояние равновесия как со стороны прямой, так и со стороны 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 ΔG определяет термодинамическую вероятность протекания реакции в данных условиях и глубину ее протекания. Знак и порядок величины ΔG позволяет оценить состояние равновесия системы. Значение ΔG равно нулю отвечает состоянию равновесия системы, при $\Delta G > 0$ наиболее вероятна обратная реакция, при $\Delta G < 0$ – прямая реакция.

Равновесной степенью превращения X^* называется степень превращения исходных веществ в продукты реакции, отвечающая состоянию устойчивого равновесия системы. Равновесная степень превращения характеризует глубину протекания процессов, степень приближения его результатов к оптимальным в данных условиях. Она функционально связана с константой равновесия, характер этой зависимости определяется порядком реакции:

Для реакции 1-го порядка

$$K_p = X_p / (1 - X_p) \quad \text{или} \quad X_p^* = K_p / (1 + K_p) \tag{6.7}$$

Для реакции 2-го порядка

$$K_p = 4X_p^* / (1 - X_p^*)^2 \tag{6.8}$$

Общая химическая технология

Так как условием равновесия при постоянных T и p служит минимум энергии Гиббса ($\Delta G = 0$), то в условиях химического равновесия должно также соблюдаться равенство

$$\sum \mu_j \cdot dn_j = 0,$$

где μ_j - химический потенциал компонента j ;

n_j - количество компонента j (моль).

Известно, что химическим потенциалом называется величина

$$\mu_j = (\Delta G / \Delta n_j)_{T, p, n_j} = G_j \quad (6.9)$$

Большая положительная величина μ указывает на высокую реакционную способность частиц.

Зависимость направления химического процесса от концентрации реагирующих веществ устанавливает **закон действующих масс**: *химическая реакция находится в равновесии, если отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций реагирующих веществ достигает постоянного значения, характерного для данной реакции при данной температуре.*

Применительно к простым гомогенным реакциям типа $A+B \leftrightarrow C+D$ математическое выражение закона действующих масс через концентрации веществ следующее:

$$K_c = k_1 / k_2 = c_C \cdot c_D / c_A \cdot c_B \quad (6.10)$$

где K_c - константа равновесия равная отношению констант скоростей прямой и обратной реакций.

Как следует из этого выражения, константа равновесия не зависит от концентрации, так как изменение концентрации одного из участников реакции вызовет такие изменения концентрации всех остальных веществ, что K_c сохранит свое числовое значение. Таким образом, основное значение закона действующих масс состоит в том, что он устанавливает связь между равновесными концентрациями всех реагирующих веществ. Константа равновесия зависит только от температуры.

Смещение равновесия в сторону образования целевого продукта может быть достигнуто изменением T , P и концентрацией реагента в процессе реакции.

1. Влияние температуры на положение химического равновесия подчиняется следующим правилам: *при повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции, а при понижении температуры - в направлении экзотермической реакции*

Характер этой зависимости определяется знаком теплового эффекта реакции. Для эндотермической реакции повышение температуры сдвигает равновесие в сторону образования продуктов реакции, т.е. увеличивается степень превращения, в случае экзотермической реакции – наоборот.

Функциональную зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении выражают уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$(dK_c/dT)_p = \Delta H^0 / RT^2 \quad (6.11)$$

ΔH^0 - изменение энтальпии при стандартном состоянии.

Для процессов, протекающих при постоянном объеме, зависимость константы равновесия от температуры передается уравнением изохоры Вант-Гоффа:

Общая химическая технология

$$(\ln K_c/dT) = \Delta U^0/RT^2 \quad (6.12)$$

ΔU^0 – изменение внутренней энергии в стандартном состоянии.

Уравнения изобары и изохоры реакции определяют зависимости константы равновесия от температуры в дифференциальной форме. Для практических расчетов равновесия при различных температурах требуется провести интегрирование этих уравнений.

2. Влияние давления (во всех реакциях с участием газообразных веществ) на положение химического равновесия подчиняется следующим правилам: при повышении давления равновесие сдвигается в направлении образования веществ (реагентов или продуктов) с меньшим объемом; при понижении давления – с большим объемом.

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

– объем газообразной системы уменьшается ($\Delta V < 0$), например, в реакции: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$, в этом случае повышение давления смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции;

– объем газообразной системы увеличивается ($\Delta V > 0$), например, в реакции: $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$, в этом случае смещение равновесия в сторону образования продуктов реакции достигается понижением давления;

– объем газообразной системы не изменяется, например, в реакции: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. В этом случае изменение давления не влияет на равновесную степень превращения, а только на скорость реакции.

3. Влияние концентрации на положение химического равновесия подчиняется следующим правилам: при повышении концентрации одного из реагентов равновесие сдвигается в направлении образования продуктов реакции, при повышении концентрации одного из продуктов реакции равновесие сдвигается в направлении образования реагентов.

Изменение концентрации (парциального давления) реагирующих веществ и продуктов реакции существенно влияет на состояние равновесия систем. При этом повышение концентрации исходных веществ смещает равновесия в сторону образования продуктов реакции и повышает равновесную степень превращения. Аналогично влияет уменьшение концентрации продуктов реакции, т.е. вывод их из равновесной системы. Так, например, для реакции: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, равновесная степень превращения и, следовательно, равновесное парциальное давление водорода возрастает с увеличением парциального давления паров воды и понижением парциального давления двуокиси углерода.

4. Влияние инертного газа. Введение инертного газа в систему при постоянном давлении подобно эффекту уменьшения общего давления.

Если реакция протекает с уменьшением числа молей ($\Delta n < 0$), разбавление инертным газом смещает равновесие реакции в сторону исходных реагентов, при увеличении числа молей ($\Delta n > 0$) равновесие смещается вправо. Поэтому в технологических процессах, сопровождаемых химическими реакциями, для которых $\Delta n < 0$, стремятся к уменьшению накопления инертных газов в системе.

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

$$p_j = O_n p \quad (6.13)$$

из которого видно, что эффект разбавления подобен эффекту уменьшения общего давления в системе.

6.2.6 Расчет равновесия по термодинамическим данным

Расчет константы равновесия и изменение энергии Гиббса позволяет определять равновесный состав реакционной смеси, а также и максимально возможное количество продукта. В основе расчета констант равновесия для идеальных газов лежат уравнения:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad \text{и} \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \quad (6.14)$$

где ΔH^0 и ΔS^0 – стандартные энтальпия и энтропия.

Эти уравнения связывают константу равновесия с изменением энергии Гиббса, зависящей от изменения энтальпии и энтропии. При этом, поскольку важно не абсолютное значение термодинамических функций отдельных участников реакции, а лишь их изменение, необходимо иметь какую-либо точку отсчета. В качестве такой принято, что для простых веществ (C , O_2 , H_2) в стандартных условиях и стандартном состоянии (для газов – идеальный газ, для жидкостей – чистая жидкость, для твердого тела – наиболее стабильная при данных условиях модификация) $G^0_{298} = 0$ и $H^0_{298} = 0$. Тогда каждое сложное соединение можно охарактеризовать стандартной энергией Гиббса, энтальпией и энтропией его образования из простых веществ. Значения термодинамических функций для большого числа простых веществ и соединений приводится в справочной литературе. Пользуясь справочными данными можно вычислить стандартные изменения энергии Гиббса, используя **правило Гесса**: *сумма энтальпий двух и более промежуточных реакций (стадий) при переходе от исходного состояния к конечному равна энтальпии реакции, которая непосредственно ведет от исходного к конечному состоянию.*

Энтальпия реакции – это разность между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования реагентов с учетом стехиометрических количеств веществ:

$$\Delta H = \sum (n \Delta H)_{\text{прод.}} - \sum (n \Delta H)_{\text{реаг.}}$$

Энтропия реакции ΔS (Дж/моль*К) определяется соотношением, аналогичным выражению для энтальпии реакции ΔH (кДж/моль).

6.2.7 Термодинамический анализ

Знание законов термодинамики необходимо инженеру не только для проведения термодинамических расчетов, но и для оценки энергетической эффективности химико-технологических процессов. Ценность анализа энергетической и экономической эффективности заключается в том, что часто на самых ранних стадиях исследования новых предложений удается предвидеть их экономическую целесообразность или, наоборот, полную бесперспективность.

Термодинамический анализ дает возможность установить это до составления проекта. В последние годы получил развитие эксергетический метод термодинамического анализа. Этот метод основан на применении понятия эксергия для исследования промышленных процессов.

Основные положения эксергетического метода.

Общая химическая технология

Сущность эксергетического метода заключается в том, что любые потоки энергоносителей (вода, пар, химические продукты) или энергии (электроэнергия, теплота) оценивают по той максимально полезной работе, которую они могут принести. Максимальную способность системы к совершению работы с учетом взаимодействия с окружающей средой, параметры которой не зависят от воздействия рассматриваемой системы, называют **технической работоспособностью** или **эксергией**.

В качестве окружающей среды при этом понимают среду практически неограниченных размеров, характеризующуюся относительно постоянными параметрами – температурой T_0 , давлением p_0 и химическим составом. Энергия, отведенная в окружающую среду в виде теплоты или работы, становится внутренней энергией окружающей среды. Окружающая среда служит аккумулятором энергии, имеющим большие размеры, параметры состояния окружающей среды, несмотря на получение энергии, не меняются. Таким образом, окружающая среда – это источник исходных веществ и приемник продуктов, который обладает минимальной свободной энергией и поэтому не может быть источником работы. Система, находящаяся в термодинамическом равновесии с окружающей средой, теряет способность совершать полезную работу. Если параметры состояния вещества соответствуют параметрам компонентов окружающей среды, практическая энергетическая пригодность вещества равна нулю. Поэтому состояние термодинамического равновесия его с окружающей средой принимают за нулевой уровень при расчете практической энергетической пригодности этого вещества. Теплота имеет тем меньшую практическую пригодность, чем меньше разница между температурой источника теплоты и температурой окружающей среды. Находящиеся в среде внешние источники массы и энергии, параметры которых существенно отличаются от параметров среды, рассматриваются отдельно от среды.

В общем, виде формула для определения эксергии потока вещества выглядит следующим образом:

$$E = E_k + E_p + \Delta_0 E + E_{sch} + E_j + \dots \quad (6.15)$$

E_{sch} -химическая эксергия,

E_j – ядерная эксергия ,

E_k и E_p – кинетическая и потенциальная эксергии,

$\Delta_0 E$ – физическая эксергия

Важнейшими составляющими данной формулы для процессов химической технологии являются физическая и химическая эксергия.

Сумма этих составляющих названа термической эксергией E_1 .

$$E_1 = \Delta_0 E + E_{sch}, \quad (6.16)$$

Для определения физической эксергии вещества пользуются формулой

$$\Delta_0 E = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (6.17)$$

ΔH – разность энтальпий в начале и конце процесса,

ΔS – изменение энтропии при переходе от исходных веществ к продуктам реакции при температуре окружающей среды.

Химическая эксергия рассчитывается по уравнению

$$E_{sch} = \sum \Delta \mu_j \cdot n_j \quad (6.18)$$

Эксергетический баланс, эксергетический КПД.

Общая химическая технология

Для оценки экономической эффективности технологических процессов используют уравнения материального и теплового балансов.

При этом следует отметить, что энергетический баланс учитывает только количественные соотношения энергий, на основе которых определяется производительность аппарата, расход теплоносителя и коэффициент полезного действия. Но при этом не дается оценка качественного различия энергоресурсов разной физической природы и разного потенциала. В связи с этим указанные балансовые уравнения, базирующиеся на законах сохранения и превращения массы и энергии, дополняют эксергетическим балансом, основанным на одновременном учете первого и второго начал термодинамики. Уравнение эксергетического баланса в общем, виде имеет следующий вид

$$\Sigma E' = \Sigma E'' + D, \quad (6.19)$$

где $\Sigma E'$ и $\Sigma E''$ - входящие и выходящие потоки эксергии,
D –потери эксергии

Термины «потери энергии» и «потери эксергии» имеют принципиальное различное содержание. Как известно, энергия исчезать не может, и потери энергии означают потери не вообще, а потери для данной системы или потери для данной цели, если часть энергии непригодна для нее по своей форме или параметрам. Потери эксергии означают, напротив, ее полное исчезновение, уничтожение, связанное с диссоциацией энергии. Для эксергии неприменим общий закон сохранения: сумма эксергий всех элементов системы в ходе процесса уменьшается, только при отсутствии потерь сумма эксергий до и после процесса остается постоянной, в каждом необратимом процессе эксергия преобразуется в энергию.

ЛЕКЦИЯ №7**7 Гомогенные процессы****7.1 Характеристика гомогенных процессов**

Гомогенные процессы, т.е. процессы, протекающие в однородной среде жидкие или газообразные смеси, не имеющие поверхностей раздела, отделяющих части системы друг от друга, сравнительно редко встречаются в промышленности. Чисто гомогенную систему получить трудно, так как любое вещество содержит примеси. Для многих промышленных процессов воздух считается гомогенной средой, а для процесса окисления аммиака тот же воздух из-за наличия в нем пыли, влаги считается гетерогенной средой. Исходное сырье всегда имеет примеси. Поэтому лишь условно можно принять за гомогенные те производственные процессы, которые протекают в газовой или жидкой фазе. В гомогенных системах реакции проходят быстрее, чем в гетерогенных. Осуществление и управление гомогенными процессами, протекающими в гомогенной среде, значительно облегчается. Аппаратура тоже проще. Поэтому многие промышленные гетерогенные процессы включают в качестве этапа гомогенный химический процесс в газовой или жидкой фазе.

Для гомогенизации системы при проведении химической реакции в однородной среде в промышленности используют разные способы:

1) поглощение газов, конденсация паров, растворение или плавление твердых материалов, приводящее к получению жидкой среды, в которой быстрее протекают реакции;

2) испарение жидкостей или выделение из них в газовую фазу нужных компонентов и проведение реакции в газовой фазе.

Например, в башенном методе получения серной кислоты после поглощения окислов азота гомогенно идет образование нитрозилсерной кислоты. В этом же способе используется и газовая реакция окисления двуокиси серы в трехокись при каталитическом действии газообразных окислов азота. Так проводятся многие реакции синтеза, разложения.

Рассмотрим характеристики некоторых реакций.

Ассоциацией называется соединение некоторого числа одинаковых молекул в более крупные частицы. Ассоциация молекул происходит как в индивидуальных веществах в жидком и газообразном состоянии, так и в растворах.

Например, газообразная двуокись азота в определенных условиях дает четырехокись



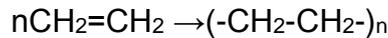
что и используется при прямом синтезе концентрированной азотной кислоты.

Уменьшение температуры и рост давления и концентрации увеличивают степень ассоциации и, наоборот, при повышении температуры и снижении давления и концентрации полученный компонент *диссоциирует*, т. е. процесс является обратимым.

Полимеризацией называют процесс соединения большого числа молекул мономера в одну большую молекулу того же состава. Следовательно, при полимеризации не происходит выделения каких-либо побочных продуктов.

Общая химическая технология

К полимеризации склонны ненасыщенные соединения, имеющие двойные и тройные связи, а также и насыщенные соединения циклического строения. Полимеризация непредельных углеводородов идет с выделением тепла и уменьшением общего числа молекул в системе, т.е. с уменьшением объема, например,



Поэтому повышение давления и понижение температуры способствует ходу процесса.

При деполимеризации происходит отщепление мономерных единиц от цепи макромолекулы. В промышленности широко используется гомогенная реакция диссоциации электролита на ионы. При высокой температуре диссоциирует и аммиак.



Эта реакция в газовой фазе начинается при 900-1000⁰С

Крекинг – метод деструктивной переработки, являющийся частным случаем пиролиза для жидкостей и газов.

Пиролиз – это термическая переработка горючих материалов при температуре 400-1500⁰С без доступа воздуха. При пиролизе в результате воздействия высоких температур органические вещества расщепляются с образованием свободных радикалов, предельных и непредельных углеводородов меньшего молекулярного веса, чем исходные.

Процессы крекинга углеводородов, полимеризации, да и многие другие химические реакции протекают по цепному механизму. Зарождение цепи происходит вследствие иницирующего действия некоторых высокоактивных веществ или света, высокой температуры и т.п. Развитие цепи протекает самопроизвольно. Цепные реакции затухают из-за обрыва цепи.

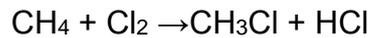
7.1.1 Гомогенные процессы в газовой фазе

Гомогенные процессы в газовой фазе широко применяются в технологии органических веществ. Для осуществления этих процессов органическое вещество испаряется, и затем его пары обрабатываются тем или иным газообразным компонентом: хлором, окислами азота, сернистым ангидридом и т.п.

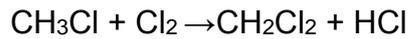
Значительное применение получил парофазный пиролиз, в котором химические реакции разложения осуществляются в паровой фазе, хотя процесс в целом относится к гетерогенным, поскольку химическим реакциям в паровой фазе предшествует испарение углеводородов.

Хлорирование углеводородов или их производных осуществляется при получении органических растворителей, ядохимикатов и разнообразных продуктов органического синтеза. В зависимости от применяемых средств иницирования различают следующие методы хлорирования: термическое, фотохимическое и каталитическое. Первые два метода - гомогенные. При термическом хлорировании энергия активации равна 20 ккал/моль. Процесс осуществляется при T=250-400⁰С. Чем менее реакционноспособны углеводороды, тем выше температура. При хлорировании метана последовательным замещением его водородных атомов получается смесь четырех производных.

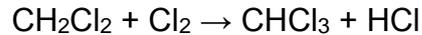
Общая химическая технология



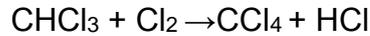
Хлористый метил



Хлористый метилен



Хлороформ



Четыреххлористый углерод

Изменяя условия процесса, соотношение исходных продуктов, режим хлорирования, можно направить реакцию в сторону преимущественного образования того или иного хлорпроизводного. Фотохимическое хлорирование углеводородов осуществляется по цепному механизму с большой скоростью при невысоких температурах в жидкой или паровой фазе, и направление этой реакции часто бывает иное, чем при термическом хлорировании. Энергия активации фотохимического хлорирования равна 10-15 ккал/ моль.

Сульфохлорирование, т.е. одновременное действие сернистого ангидрида и хлора на предельные углеводороды ($\text{RH} + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{R}-\text{SO}_2\text{Cl} + \text{HCl}$), используется для производства моющих средств. Это типичная цепная реакция, которую действием ультрафиолетового света удается селективно направить в

сторону образования сульфохлорида. Интерес представляет получение хлористого винила высокотемпературным хлорированием этилена. В этом случае с повышением температуры выше 300⁰С реакция замещения водорода на хлор начинает преобладать над реакцией присоединения хлора по двойной связи, при этом получается хлористый винил с высоким выходом. Гомогенно в жидкой или паровой фазе осуществляются и процессы нитрования. При парофазном нитровании исходные реагенты можно смешивать в любых соотношениях и процесс ведется при высоких температурах. При этом возрастает скорость реакции, более полно используется азотная кислота или окислы азота и резко снижается выход полинитросоединений.

7.1.2 Гомогенные процессы в жидкой фазе

Из большого числа процессов, идущих в жидкой фазе, можно отнести к гомогенным процессы нейтрализации щелочи в технологии минеральных солей без образования твердой соли. Например, получение сульфата аммония при взаимодействии аммиачной воды и серной кислоты. По такому принципу протекают и некоторые обменные реакции, идущие в растворах

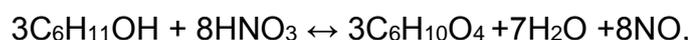


В жидкой фазе получают простые и смешанные эфиры из спиртов, так, например, этилсульфат разлагают спиртом



происходит образование некоторых сложных эфиров, процессы гидролиза этилсерной кислоты и др.

В гомогенной среде идут и такие важные процессы, как получение адипиновой кислоты:



синтез метилового спирта в присутствии серной кислоты.

Общая химическая технология

Жидкофазная полимеризация в растворах применяется в производстве лаков и некоторых смол.

7. 2 Основные закономерности гомогенных процессов

Гомогенные процессы, как правило, идут в кинетической области, т.е. общая скорость процесса определяется скоростью химической реакции, поэтому закономерности, установленные для реакций, применимы и к процессам, идущим в газовой и жидкой среде. *С точки зрения кинетики, химические реакции можно классифицировать по молекулярности*, т. е по числу молекул, принимающих одновременное участие в элементарном акте химического превращения, и *по порядку реакции*.

Порядок реакции равен сумме показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении реакции. Чаще всего порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью. По молекулярности реакции подразделяются на моно-, би- и тримолекулярные и по порядку - первого, второго и дробного порядка.

1. *Одномолекулярные (мономолекулярным) реакции.* К ним относятся:

- реакции внутримолекулярных перегруппировок $A \rightarrow D$, например, изомеризация, инверсия;
- реакции разложения $A \rightarrow D + D'$. В виде примера можно указать крекинг этана



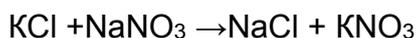
2. *Двумолекулярные (бимолекулярные)*, в которых элементарный акт осуществляется в результате встречи двух одноименных (2A) или разноименных (A+B) молекул исходных веществ. Бимолекулярные реакции в свою очередь можно подразделить на:

- реакции присоединения $A + A \rightarrow AA$, $A + B \rightarrow AB$ и разложения $2A \rightarrow D + D'$
- реакции замещения или обмена $A + BB' \rightarrow AB + B'$
- реакции двойного обмена $AA' + BB' \rightarrow AB + A'B'$

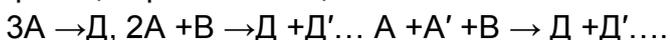
К бимолекулярным реакциям присоединения относятся присоединение атома или радикала к молекуле непредельного соединения и ассоциация насыщенных молекул. Например,



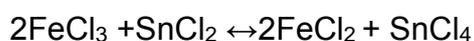
К реакциям замещения или обмена принадлежит большое количество реакций атомов и радикалов с различными молекулами. Типичная реакция двойного обмена в растворе



3. *Трехмолекулярные*, где встречаются и вступают в химическое взаимодействие три молекулы, могут быть реакции присоединения, обменного типа и реакции рекомбинации.



Так протекает взаимодействие хлорного железа и хлористого олова в водном растворе



Каждому из перечисленных типов реакций соответствует свое кинетическое уравнение, связывающее концентрации реагентов со временем. Влияние

Общая химическая технология

концентраций реагирующих веществ определяется законом действия масс, который является основным законом химической кинетики.

Зависимость скорости химической реакции от температуры сильно изменяется при возрастании порядка реакции. С ростом концентрации исходных веществ скорость реакции до достижения равновесного выхода увеличивается тем сильнее, чем выше порядок реакции. Скорость реакции наиболее сильно зависит от концентраций тех реагирующих веществ, которые входят в наибольшем количестве в уравнения химических реакций. При этом скорость мономолекулярных реакций с повышением концентраций будет возрастать быстрее, чем скорость реакций более низших порядков.

Для повышения концентраций реагентов в гомогенных системах применяются следующие методы:

- для газов: выделение из газовой смеси в более концентрированном виде, сжатие или сжижение, растворение газов для проведения реакции в растворе;
- для жидкостей: выпаривание, вымораживание, что позволяет получить раствор более насыщенный реагентами, или же дополнительный ввод реагента в раствор.

Давление влияет на увеличение скорости как прямой, так и обратной реакции пропорционально числу реагирующих молекул. Таким образом, давление влияет в основном через увеличение концентраций реагентов, что практически относится к реакциям, идущим в газовой среде, особенно с уменьшением объема. Давление на скорость реакций в растворах влияет очень мало.

Перемешивание ускоряет процессы, протекающие в диффузионной области вследствие замены медленной молекулярной диффузии быстрым конвективным переносом реагентов в зону реакции.

Типичные аппараты для проведения гомогенных процессов.

Для гомогенных реакций, проводимых в газовой среде, можно использовать реакционные аппараты простого устройства, в частности, полный объем без перемешивания (например, окислительный объем при окислении $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$) или с перемешиванием (например, печь с горелками при синтезе хлористого водорода).

Для процессов в жидкой фазе также используются реакционные емкости без перемешивания (баки, цистерны, котлы) и смесители с механическим (лопастные, пропеллерные и др. виды мешалок), пневматическим, струевым, центробежным и прочими видами перемешивания. Перемешивание обеспечивает не только получение однородных физических смесей, но и интенсификацию многих реакций и идущих при этом процессов тепло и массообмена. При работе под давлением применяют автоклавы.

ЛЕКЦИЯ №8

8 Гетерогенные процессы

8.1 Характеристика гетерогенных процессов

Гетерогенные химические процессы основаны на реакциях между реагентами, находящимися в разных фазах. Химические реакции являются одной из стадий гетерогенного процесса и протекают после перемещения реагентов к поверхности раздела фаз, а в ряде случаев и через межфазную поверхность.

Большинство промышленных химико-технологических процессов относится к гетерогенным. Огромное разнообразие гетерогенных процессов затрудняет их классификацию. В соответствии с принятой классификацией некаталитические гетерогенные процессы делят по фазовому состоянию реагентов на процессы в системах Г-Ж, Ж-Т, Г-Т и т.д.

Механизм гетерогенных процессов сложнее гомогенных, так как взаимодействию реагентов, находящихся в разных фазах, предшествует их доставка к поверхности раздела фаз и массообмен между фазами. Поэтому скорость гетерогенных некаталитических процессов, как правило, меньше скорости гомогенных процессов. Многие гетерогенные процессы не связаны с химическими реакциями и основаны только на физико-химических явлениях. К таким процессам можно отнести испарение без изменения состава, конденсацию, перегонку, растворение, экстракцию и т.п.

Химические гетерогенные процессы включают в качестве этапа химические реакции, которые идут в одной из фаз после перемещения туда реагентов или на поверхности раздела фаз.

Важными технологическими показателями промышленных процессов служат *равновесный выход продукта*, определяемый равновесием при данных условиях и *фактический выход продукта*, определяемый как равновесием, так и скоростью процесса.

Определение максимального равновесного выхода продукта гетерогенных процессов и возможностей его повышения основано на анализе равновесия в данной гетерогенной системе. На гетерогенные равновесия влияют температура, давление, концентрации реагентов и продуктов реакции. Равновесие гетерогенных процессов определяется константой равновесия химических реакций, законом распределения компонентов между фазами и правилом фаз.

Равновесные концентрации компонентов в соприкасающихся фазах определяются законом распределения вещества, который устанавливает постоянное соотношение между равновесными концентрациями вещества в двух фазах системы при определенной температуре. Постоянство соотношений не нарушается при изменении начальной концентрации компонента или общего давления в системе. На законе распределения основаны такие промышленные процессы, как абсорбция газов жидкостями, десорбция газов, экстрагирование. Частные случаи закона распределения для равновесий в системе Ж - Г известны под названием законов Генри и Рауля.

Равновесие фаз определяется правилом фаз. На основании правила фаз производят расчеты фазовых равновесий в различных гетерогенных системах и

Общая химическая технология

определяют количественный эффект изменения температуры, давления, концентрации реагентов.

Скорость гетерогенных процессов характеризуется величиной фактического выхода продукта или коэффициентом скорости процесса в кинетическом уравнении. Фактический выход продукта зависит от множества факторов как химических, влияющих на скорость химических реакций, так и физических и гидродинамических, влияющих на скорость массопередачи.

Химическим факторами являются константы скоростей химических реакций. *К физическим и гидродинамическим* относятся величина межфазной поверхности, коэффициент диффузии и другие физические свойства реагентов и продуктов реакции, геометрические параметры аппаратов, факторы, влияющие на турбулентность системы.

Гетерогенные процессы, сопровождаемые химической реакцией могут быть трех типов:

1) когда химическая реакция протекает на поверхности раздела фаз, этот тип характерен для процессов с участием твердой фазы: Т-Ж, Т-Г, Г-Ж-Т и др.;

2) когда химические реакции протекают в объеме одной из фаз после переноса в нее вещества из другой, такие процессы наиболее распространены и могут идти с участием любых фаз в системах Г-Ж, Ж-Ж (несмешивающихся), Т-Ж, Г-Ж-Т и др.;

3) когда реакция происходит на поверхности вновь образующейся фазы, этот тип возможен для процессов взаимодействия твердых фаз.

Реакторы для проведения низкотемпературных некаталитических гетерогенных процессов не имеют характерных особенностей и аналогичны типовым аппаратам, в которых осуществляются физические процессы. Так, для процессов с участием газов и жидкостей (Г-Ж) применяется в основном колонная аппаратура: башни с насадкой или с разбрызгивающими устройствами, барботажные колонны, пенные аппараты. Процессы с участием жидких и твердых реагентов осуществляются в реакторах с различными перемешивающими устройствами: мешалками, пневматическим перемешиванием и др.

8.2 Процессы в системе газ- жидкость (Г-Ж)

Процессы, основанные на взаимодействии газообразных и жидких реагентов, широко используются в химической промышленности. К таким процессам относятся абсорбция и десорбция газов, испарение жидкостей, дистилляция и ректификация, пиролиз жидкостей с испарением продуктов пиролиза и т.п.

Абсорбцией называется поглощение газа (или компонента газа) жидкостью с образованием раствора. Абсорбция происходит при непосредственном соприкосновении жидкости и газа, причем газовые молекулы проникают в жидкость. В ряде случаев абсорбция сопровождается химическими реакциями в жидкой фазе. Такие процессы называются хемосорбционными. Абсорбционные и хемосорбционные процессы распространены и применяются в производстве серной кислоты, соляной, азотной, фосфорной кислот, аммиака и т.д.

Десорбция – процесс обратный абсорбции, заключается в выделении из жидкости растворенного в ней газа. В технике десорбция называется иногда

Общая химическая технология

отгонкой. При десорбции переход компонентов из раствора в газ происходит или вследствие нагревания жидкости, или в потоке инертного газа или водяного пара. Выделение компонента из жидкости в газ при нагревании происходит благодаря тому, что давление компонента над жидкостью становится выше, чем парциальное давление его в газе. Десорбция применяется в промышленности почти в таком же масштабе, как абсорбция, так как на практике абсорбцию часто комбинируют с десорбцией для получения в чистом виде поглощенного ранее газового компонента и регенерации поглотительного раствора. Десорбция применяется в производстве соды, в органическом синтезе, при концентрировании газов и т.п.

Испарение растворителя из растворов в химической технологии называется выпаркой. Этот же процесс называется концентрированием, например, концентрирование минеральных кислот и щелочей.

Конденсация – процесс, обратный испарению, это переход пара или газа в жидкость при охлаждении или сжатии газа. Конденсацию газовых компонентов из газовой смеси при умеренном или глубоком охлаждении в технологии называют сжижением газов. Процессы конденсации паров и газов

применяются при химической переработке твердого топлива, в производстве фосфора, спиртов, аммиака, при освобождении газов от паров воды и т.п.

Перегонка жидких смесей – дистилляция и ректификации более сложные процессы и представляют собой различные сочетания испарения с конденсацией.

Процессы пиролиза часто сочетаются с ректификацией продуктов. Как правило, пиролиз и крекинг жидкостей происходит с участием не только жидкой и газообразной, но также и твердой фазы, так как наряду с жидкими и газообразными продуктами образуется сажа или кокс.

Полимеризация в газе с образованием относительно низкомолекулярных жидких полимеров применяется ограниченно. Так, например, получение жидких полупродуктов органического синтеза частичной (оборванной) полимеризацией газообразных олефинов. Полученные таким образом полупродукты применяются для производства синтетических смол и т.п. применяется ограничено.

Равновесие в системе Ж-Г характеризуется правилом фаз, указывающим необходимые условия существования данного количества фаз, т.е. число параметров, характеризующих равновесие, законом распределения компонента между фазами и константой равновесия химических реакций. Для перечисленных процессов характерны, главным образом, двухфазные системы, содержащие один, два и более компонентов. Фазовое равновесие для этих систем изображается в виде диаграмм состав- свойство, чаще всего состав – температура кипения.

Для хемосорбционных процессов, когда, например, растворенный газ реагирует с жидкостью, равновесие характеризуется при помощи константы равновесия химической реакции. Расчеты к.п.д. связаны с равновесными соотношениями, хотя эта величина определяется в основном кинетикой процесса, так как фактическое количество поглощаемого или десорбируемого компонента зависит от скорости массопередачи. Абсорбционное равновесие можно сдвинуть

Общая химическая технология

в сторону увеличения растворимости газа понижением температуры, повышением концентрации поглощаемого компонента в газе или понижением давления. Поскольку десорбция является процессом обратным абсорбции, то и приемы сдвига десорбционного равновесия противоположны. Примером сдвига абсорбционного и десорбционного равновесия в сторону наибольшего выхода продукта (поглощенного или десорбированного газа) может служить очистка азотоводородной смеси от газообразных примесей перед синтезом аммиака.

При исследовании и описании абсорбционно-десорбционных процессов принято делить газы на хорошо, средне и плохо растворимые. Эта классификация учитывает скорость растворения их в жидкостях и концентрацию насыщенных растворов. К хорошо растворимым газам относятся быстро взаимодействующие с жидкостью, образующие с ней соединения, быстро диффундирующие внутрь жидкости от поверхности раздела. При абсорбции среднерастворимых газов скорости диффузии в газовой и жидкой фазах и химических реакций сопоставимы. Скорость абсорбции плохо растворимых газов определяется скоростью физико-химического взаимодействия с жидкостью или скоростью диффузии полученного соединения в жидкой фазе. В этом случае медленным актом является отвод продукта из зоны взаимодействия. Методы интенсификации процессов абсорбции и десорбции зависят в частности от того, в какой области, диффузионной или кинетической, идет процесс. Если абсорбция идет в кинетической области, т.е. сопровождается химическими реакциями, скорость которых меньше скоростей диффузии, то основными методами интенсификации являются обычные приемы увеличения скорости химических реакций: повышение температуры, концентрации реагентов, давления, а также применение катализаторов.

Для ускорения абсорбционных процессов, идущих в диффузионной и переходной областях, применяют иные методы в соответствии с иным характером движущей силы и коэффициента скорости процесса. В этом случае основными методами интенсификации являются:

- 1) максимальное развитие поверхности контакта фаз;
- 2) турбулизация и интенсивное перемешивание потоков газа и жидкости для увеличения коэффициента массопередачи;
- 3) понижение температуры для уменьшения парциального давления;
- 4) повышение начальной концентрации поглощаемого компонента в газе или увеличение общего давления.

Данные приемы широко применяются на практике при поглощении газов жидкостями. Так, в производстве аммиака применяют высокие давления в процессе абсорбции примесей CO_2 и CO из азотоводородной смеси, потому что в этом случае процесс очистки газа совмещается с его компримированием до высоких давлений, требуемых для синтеза аммиака.

Наиболее доступным приемом ускорения абсорбции является применение интенсивной аппаратуры, обеспечивающей высокое развитие поверхности жидкой фазы, турбулизацию газовой и хорошее перемешивание реагентов. Для этого применяют насадочные колонны, которые работают при интенсивном режиме, различные типы тарельчатых барботажных аппаратов, пенные аппараты и т.п. Интенсивность процессов в этих аппаратах дополнительно повышают, увеличивая скорости потоков реагирующих фаз.

8.3 Процессы в системе жидкость – твердое (Ж-Т)

Процессы с участием жидких и твердых реагентов служат основой многих химических производств. К таким процессам относятся адсорбция растворенных в жидкости веществ и десорбция их, растворение твердых веществ и кристаллизация из растворов, экстрагирование и выщелачивание, плавление твердых тел и кристаллизация из расплавов, полимеризация в среде жидких мономеров с образованием твердых полимеров и т.д.

Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами применяется в промышленности как для очистки растворов от примесей, так и для извлечения и переработки ценных растворенных веществ. Адсорбцией на активированном угле и других адсорбентах очищают нефтепродукты и смазочные масла, обесцвечивают воду, удаляя из нее органические примеси, разделяют сложные смеси растворенных веществ в производстве лекарств и т.п. Особенно важное значение как адсорбенты имеют высокомолекулярные и ионообменные смолы, при помощи которых ведут очистку воды, формалина, спиртов, вин, извлечение редких металлов.

Растворение твердых веществ в жидкости можно ориентировочно разграничить на физическое и химическое. Физическое растворение, при котором происходит лишь разрушение кристаллической решетки, обратимо, т.е. возможна обратная кристаллизация растворенного вещества. Этот тип растворения встречается в технологии минеральных удобрений и солей. На различной растворимости солей часто основано их разделение, этот прием применяется в производстве хлористого калия из сильвинита и карналлита, медного купороса. Химическое необратимое растворение сопровождается такого рода взаимодействиями растворенного вещества с растворителями или с химически активными веществами, присутствующими в растворе, при котором меняется природа растворенного вещества, и его кристаллизация в первоначальном виде невозможна.

Характерным примером химического растворения является растворение металлов в кислотах при травлении поверхности металлов, при получении медного купороса из медных отходов. Наибольшее применение в технике имеет избирательное растворение твердых веществ – экстрагирование или выщелачивание.

Экстрагированием или экстракцией называется разделение твердых или жидких смесей обработкой их растворителями, в которых компоненты смеси растворяются неодинаково. Экстрагирование из смеси твердых веществ производят различными растворителями: как органическими жидкостями (бензин, керосин, спирты, четыреххлористый углерод и т.д.), так и минеральными кислотами, щелочами и водой. Растворитель подбирается таким образом, чтобы в нем хорошо растворялся извлекаемый компонент, и слабо растворялись другие составные части смеси.

слабо растворялись другие составные части смеси.

Экстрагирование из смеси твердых веществ (выщелачивание) широко применяется в гидрометаллургии, т.е. при мокром извлечении металлов и их

Общая химическая технология

соединений из руд, рудных концентратов и промышленных отходов. Экстрагирование применяется также в производстве минеральных солей и удобрений, в производстве пищевых продуктов, лекарств. При выщелачивании в качестве растворителя часто используется вода и щелока. Например, выщелачивание алюмината натрия в производстве глинозема методом спекания. Процессы растворения, экстрагирования, выщелачивания на практике чаще всего сопровождаются кристаллизацией из растворов, т.е. выделением из раствора в твердом состоянии растворенных твердых веществ, их гидратов или новых соединений, полученных в результате химической реакции в растворе.

8.4 Процессы в системе газ – твердое (Г – Т)

Наиболее типичными технологическими процессами с участием газообразных и твердых реагентов (Г-Т) является адсорбция газов твердыми адсорбентами и десорбция адсорбированных газов, реакции компонентов газовой фазы с участием твердых катализаторов, возгонка и конденсация паров твердых веществ, пиролиз твердого топлива, различные виды обжига твердых материалов. Адсорбция так же, как и абсорбция, является частным случаем сорбционных процессов, т. е. поглощения газов, паров или растворенных веществ из растворов твердыми или жидкими сорбентами.

Адсорбция – это поглощение одного или нескольких компонентов из газа или раствора поверхностью твердого вещества, соприкасающейся с газом или жидкостью. Адсорбция тесно связана с поверхностными факторами и явлениями: удельной поверхностью адсорбента, поверхностным натяжением на границе адсорбент – газ, ориентацией молекул в поверхностном адсорбированном слое газа или жидкости.

Различают физическую адсорбцию, при которой не происходит химического взаимодействия, и хемосорбцию, сопровождающуюся образованием поверхностных химических соединений адсорбента с адсорбатом. Адсорбционные процессы широко применяются в химической промышленности. Адсорбция применяется при поглощении паров ценных летучих растворителей для их повторного использования (рекуперация растворителей) для очистки газов от загрязняющих примесей, для очистки воздуха от ядовитых веществ и т.п. Так же как в случае абсорбции, адсорбция газов и паров часто применяется в сочетании с десорбцией – для регенерации адсорбента и получения сорбированного газа в чистом виде. Адсорбция газов на твердых телах имеет большое значение для гетерогенных каталитических процессов, в которых она предшествует химической реакции. Десорбция же продукта реакции с поверхности катализатора является последней стадией каталитического процесса.

Возгонкой или сублимацией, называется испарение твердых веществ при нагревании, т. е. непосредственное превращение их из кристаллического состояния в пар, минуя стадию плавления. На практике возгонка обычно сочетается с последующей конденсацией возгонанных паров твердых веществ в кристаллы. Эти процессы применяются для получения металлов из руд или для очистки твердых веществ, обладающих невысокой температурой сгорания. Таким путем очищают технический иод для медицинских целей, нафталин и его производные и т.п.

Общая химическая технология

Пиролиз твердого топлива имеет ту же сущность, что и жидкого. При расщеплении макромолекул твердого топлива образуется обогащенная углеродом твердая фаза (кокс) и газовая, содержащая пары углеводородов. В газообразных продуктах происходят сложные химические превращения, в результате которых образуются новые соединения. Различные виды пиролиза твердого топлива, прежде всего коксование каменных углей, служат основой отдельных отраслей промышленности, в частности коксохимической.

Библиографический список

1. Ахметов Т. Г. Химическая технология неорганических веществ. В 2 кн. - М.: Высш. шк., 2002. - 688 с.
2. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для студ. вузов, обуч. по хим.-технол. спец. / ред. В. И. Ксензенко. – 2-е изд., стер. – Москва: Колос, 2003. – 328 с.
3. Соколов Р. С. Химическая технология: в 2 т. : учеб. пособие для студ. вузов/ Р. С. Соколов. – Москва: ВЛАДОС. – 2003 с.
4. Кутепов А. М. Общая химическая технология/ А. М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. - М.: Академкнига, 2003
5. Эрех К.Н. Химия и технология нефти и газа/ К.Н. Эрех, М.У. Расина, М.Г. Рудин. – Л.: 3 изд., 1985
6. Тихвинская М.Ю. Практикум по химической технологии: учебное пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец./ М.Ю. Тихвинская, В.Е. Волынский. – М.: Просвещение, 1984. 160 с.
7. Водоподготовка. Справочник/ Под. ред. С.Е. Беликова. – М.: Акватерм. 2007.240 с.
8. Бесков В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для вуз./В.С. Бесков, В.С. Сафронов. - М.: Химия,1999. - 472 с.
9. Потехин В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник для вузов/ В.М. Потехин, В.В. Потехин.– СПб: ХИМИЗДАТ, 2005. -944 с.
10. Кузнецова И.М. Общая химическая технология: Материальный баланс химико-технологического процесса, учеб. пособие для вузов / И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампыди, Н.Н. Батыршин - М.: Логос, 2007. - 264 с.