

# ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Часть 2

Промышленные  
химико-технологические  
процессы



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

# **ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

## **Часть 2. Промышленные химико-технологические процессы**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия  
Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета*

*Составители Ю.Б. Швалёв, Д.А. Горлушко*

2-е издание, дополненное

Издательство  
Томского политехнического университета  
2020



УДК 66+66.011(075.8)  
ББК 35+35.115я73  
О-27

**Общая химическая технология. Часть 2. Промышленные химико-технологические процессы** : учебное пособие / сост.: Ю.Б. Швалёв, Д.А. Горлушко ; Томский политехнический университет. – 2-е изд., доп. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – 193 с.

В пособии приведены примеры технологического оформления важнейших химических производств, отдельный раздел посвящен вопросам охраны окружающей среды в химической технологии.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики».

**УДК 66+66.011(075.8)**  
**ББК 35+35.115я73**

*Рецензенты*

Доктор химических наук, профессор ТГПУ  
*С.В. Ковалева*

Доктор химических наук, профессор НИ ТГУ  
*А.А. Бакибаев*

© Составление. ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020  
© Швалёв Ю.Б., Горлушко Д.А.,  
составление, 2010  
© Швалёв Ю.Б., Горлушко Д.А.,  
составление, с изменениями, 2020  
© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2020



## ВВЕДЕНИЕ

Во второй части пособия рассмотрены общие вопросы химической технологии, связанные с большинством производств неорганического и органического профиля, а также описаны технологии важнейших химических продуктов.

В первой главе пособия освещены проблемы экологии химических производств, включающие очистку промышленных выбросов, отходящих газов и сточных вод промышленных предприятий. В связи с тем, что энергетика определяет развитие всей промышленности и ее проблемы в значительной степени решаются методами химической технологии, в пособии изложены современные энергетические проблемы в совокупности с методами химической переработки топлива. Приведены технологии водорода и синтез-газов, которые, в свою очередь, служат исходными веществами для синтеза ряда неорганических и органических продуктов. Подробно рассмотрено производство аммиака, использующее в качестве сырья азотоводородную смесь, а затем производство азотной кислоты из аммиака. Технология серной кислоты предшествует рассмотрению технологий основных минеральных удобрений. Отдельная глава посвящена способам переработки нефти. В завершающей пособие главе приведены особенности процессов биотехнологии.

В настоящее время количество химических продуктов, производимых промышленностью России, достигает десятков тысяч, поэтому рассмотрение каждой конкретной технологии не представляется возможным. Из многочисленных производств в пособии рассмотрены технологии наиболее крупнотоннажных, имеющих стратегическое значение.



# Глава 1

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

С середины XX в. воздействие человека на природу (антропогенный пресс), включая загрязнение таких жизненно важных для человека природных ресурсов, как атмосферный воздух, пресная вода и плодородная почва, запасы которых на планете ограничены, приобретает глобальный характер. Ежегодно из недр Земли извлекается более 100 млрд т различных пород, топлива и выбрасываются в атмосферу сотни миллионов тонн оксидов углерода, азота и серы, более 400 млн т твердых частиц золы, сажи и пыли; сбрасывается в гидросферу около 600 млрд т промышленных и бытовых стоков, почти 10 млн т нефти и нефтепродуктов; на разбавление сточных вод расходуется 40 % объема мировых ресурсов устойчивого речного стока; вносится в почву почти 100 млн т минеральных удобрений. В биосферу поступает до 50 % извлеченных из недр металлов, 30 % химического сырья, 67 % теплоты, вырабатываемой электростанциями. Ежегодно создаются сотни тысяч тонн, не встречавшихся ранее в биосфере химических соединений, многие из которых не поддаются биологическому и физическому разрушению.

Происходят значительные спонтанные изменения в атмосфере, почве, воде, растительном и животном мире, а также во взаимосвязях между ними. Загрязнение биосферы разрушительно действует на ход биогеоэкологического и генетического процессов даже вдали от очагов непосредственного загрязнения. Масштабы загрязнения биосферы столь велики, что естественные процессы метаболизма и разбавляющая способность атмосферы и гидросферы в ряде районов мира не в состоянии нейтрализовать вредное влияние хозяйственной деятельности человека. Вследствие загрязнения биосферы нарушаются сложившиеся в ходе длительной эволюции природные системы и связи в биосфере, подрывается способность природных комплексов к саморегуляции. Экологические нарушения проявляются в сокращении численности и видового разнообразия растений и животных, в снижении продуктивности рек, озер и морей, лесов и сельскохозяйственных угодий, деградации экосистем.



Состояние водных ресурсов, особенно в европейской части России, не соответствует санитарно-гигиеническим нормам. Водные источники загрязнены различными нефтепродуктами, соединениями биогенных элементов – азота, фосфора, синтетическими поверхностно-активными веществами, углеводородами, фенолами, соединениями тяжелых металлов, хлоридами, сульфатами, ядохимикатами, пестицидами и т. п.

Хотя сброс загрязненных сточных вод в России в 1990-е гг. ежегодно сокращался из-за снижения валового внутреннего продукта, объемы загрязненных сточных вод в поверхностных водоемах крайне велики (например, в 1996 г. – примерно 22 500 млн м<sup>3</sup>, из которых промышленные стоки составляли почти 7500 млн м<sup>3</sup>). В общей доле загрязненных стоков доля химической и нефтехимической промышленности составляет 21,4 %, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной – 19,4 %, энергетики – 14,4 %, машиностроения – 8,3 %. В хранилищах-накопителях, на полигонах, свалках и других учтенных местах захоронения сосредоточено 1,4 млрд т токсичных отходов, занимающих площади более 1,5 млрд тыс. км<sup>2</sup>, причем только 80 % этих площадей соответствуют действующим нормам.

Крайне опасным с непредсказуемым воздействием на окружающую среду является смешение различных токсичных отходов и их совместное хранение. В этих случаях образуются сотни промежуточных и конечных продуктов в зависимости от внешних факторов: температуры, концентрации веществ, их растворимости, рН растворов, которые не являются традиционным объектом санитарной службы. Объем образующихся за год токсичных отходов на предприятиях страны в 1,6 раза превышает объем используемых и обезвреживаемых отходов.

Из-за несовершенства технологических процессов предприятий микробиологической промышленности возможно загрязнение окружающей среды жизнеспособными микроорганизмами и продуктами их жизнедеятельности. Высокая токсичность продуктов микробиологического синтеза, а также опасность возникновения заболеваний аллергической этиологии ставят задачи по усовершенствованию технологических процессов и снижению загрязнения среды (вплоть до полной ликвидации всех специфичных выбросов).

Экологическая напряженность нарастает также из-за неэффективного использования природных ресурсов. Ежегодно в России теряется 14 % добытого угля, 28 % хромовой руды, 8 % медной руды, 61 % калийных солей, почти половина поваренной соли, 14 % гипса. Из эксплуатируемых пластов извлекается всего 30 % нефти, потери древесины достигают до 20 % вырубки, сельскохозяйственной продукции – от 20 до 40 %.



Охрана природы и рациональное использование природных ресурсов в условиях быстрого развития промышленности, транспорта, сельского хозяйства являются одной из важнейших государственных задач. Охрана окружающей среды обеспечивает экологическую безопасность – важнейшую составную часть национальной безопасности России.

Основные принципы сохранения окружающей среды и ее устойчивого развития определены Конституцией Российской Федерации. Однако радикальные рыночные реформы и различные экономические кризисы, произошедшие за прошедшее десятилетие в России, привели к разбалансированию процессов управления и контроля в сфере охраны окружающей среды и рационального природопользования, способствовали противопоставлению экономических интересов экологическим.

В число главных задач охраны природы и рационального использования природных ресурсов входят:

- комплексное управление природоохранной деятельностью в стране, разработка и проведение единой научно-технической политики в охране природы и рациональном использовании природных ресурсов;
- государственный контроль использования и охраны земель, поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха, растительного (в том числе лесов) и животного (в том числе рыбных запасов) мира, морской среды и природных ресурсов территориальных вод, континентального шельфа и экономической зоны России, а также общераспространенных полезных ископаемых.

Особое внимание обращается на необходимость разработки и внедрения процессов, обеспечивающих резкое сокращение потерь полезных ископаемых при их добыче и переработке, создания технологических схем и оборудования, снижающих вредные выбросы, оснащения всех источников вредных выбросов очистным оборудованием, сокращения как минимум до установленных предельных норм выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, водные объекты и почву.

Особое место в реализации защитных мероприятий по охране окружающей среды принадлежит современной технологии очистки и утилизации всех выбросов и отходов.

Разрабатываются замкнутые системы водопотребления, малоотходные технологические процессы и безотходные производства, системы водо-, пыле- и газоочистки, процессы использования твердых, жидких и газообразных отходов в качестве вторичного сырья. Методы химической технологии широко применяют для охраны биосферы в черной и цветной металлургии, ядерной энергетике, нефтехимической, электронной и других отраслях промышленности.



Существенным является также производство продукции, предназначенной для охраны окружающей среды. Это в первую очередь активные угли и другие адсорбенты, коагулянты, флокулянты, флотореагенты, катализаторы, ионообменные смолы, различные фильтры, термо- и химически стойкие материалы и ткани, нейтрализующие добавки (щелочи, кислоты, известь и известковое молоко, кальцинированная сода) и иные реагенты и материалы, необходимые для очистки промышленных выбросов и стоков от добычи и обогащения полезных ископаемых, в гидрометаллургии и других технологических процессах. Например, насадки фильтрующих устройств для очистки отходящих газов изготавливают из полиэтилена, пропилена, пенополиуретанов и т. п. При температуре отходящих газов до 393 К применяется лавсан, до 473 К – полиамидные волокна (оксалон, финилон), до 573 К – стекловолокна. В агрессивных средах используются материалы на основе фторсодержащих волокон (тефлон, полифен). Одним из перспективных направлений работы по очистке сточных вод и газовых выбросов является широкое внедрение мембранных методов.

Вопросы охраны природы – важное направление международного сотрудничества. В 1948 г. создан Международный союз охраны природы и природных ресурсов. В 1972 г. Стокгольмская конференция ООН наметила общие принципы в области охраны природы; 28-я сессия Генеральной Ассамблеи ООН учредила «Программу ООН по окружающей среде» (ЮНЕП). С 1971 г. ЮНЕСКО осуществляет программу «Человек и биосфера». В 1979 г. МСОП (Международный Союз охраны природы и природных ресурсов) совместно с ЮНЕП и Всемирным фондом дикой природы выработал «Всемирную стратегию охраны природы». В 1981 г. Генеральная ассамблея ООН по инициативе СССР приняла резолюцию «Об исторической ответственности государств за сохранение природы Земли для нынешних и будущих поколений».

### **§ 1.1. Классификация промышленных загрязнений биосферы**

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

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



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

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

Третья группа источников загрязнения окружающей среды – результат низкой культуры эксплуатации оборудования. Загрязнения этой группы проявляются в аварийных ситуациях и в условиях нормальной эксплуатации при низкой ответственности и квалификации кадров или недостатке организационного порядка.

Причинами появления этой группы источников являются, например, утечки нефти и нефтепродуктов при отборе проб, переливы при заполнении резервуаров, наполнении цистерн на сливноналивных эстакадах, разгерметизация аппаратуры и арматуры из-за ее неисправности, спуск нефтепродуктов и реагентов в канализацию в аварийных ситуациях и при подготовке аппаратуры к ремонту.

Таким образом, вредные выбросы подразделяют на три группы:

- технологические отходы, источниками которых служат процессы-загрязнители;
- потери продуктов из-за несовершенства оборудования и низкой культуры его эксплуатации;



- дымовые газы, образующиеся при сжигании топлива в печах технологических установок, при сжигании газов на факеле и др.

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

Промышленные загрязнения биосферы (рис. 1.1) подразделяют на две основные группы: материальные (т. е. вещества), включающие в себя механические, химические и биологические загрязнения, и энергетические (физические) загрязнения.



Рис. 1.1. Схема классификации промышленных загрязнений биосферы

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

К энергетическим загрязнениям относятся все виды энергии: тепловой, механической (вибрации, шум, ультразвук), световой (видимое, инфракрасное и ультрафиолетовое излучение), электромагнитные поля, ионизирующие излучения (альфа-, бета-, гамма-, рентгеновское и нейтронное) – как отходы разнообразных производств. Некоторые виды загрязнений, например радиоактивные отходы и выбросы, образующиеся при взрывах ядерных зарядов и авариях на атомных электростанциях и предприятиях, являются одновременно материальными и энергетическими.

Для снижения уровня энергетических загрязнений в основном экранируют источники шума электромагнитных полей и ионизирующих излучений, используют поглощение шума, демпфирование и динамическое гашение вибраций.



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

## **§ 1.2. Источники загрязнения атмосферы**

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

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

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

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

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

Естественное загрязнение атмосферы учитывается при определении общего уровня загрязнения воздушного бассейна.

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

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

Предприятия химической промышленности выбрасывают в атмосферу значительно меньше вредных веществ, но многообразие химических производств и их близкое расположение к населенным пунктам часто делают эти выбросы наиболее опасными, т. к. среди них имеется ряд особо вредных химических соединений, отличающихся высокой токсичностью.

Все примеси, содержащиеся в газообразных отходах, по агрегатному состоянию подразделяют на взвешенные частицы (аэрозоли)



твердых веществ – пыль, дым; жидкости – туман и газо- и парообразные соединения.

Наиболее массовыми загрязнителями атмосферы являются диоксид серы, оксид углерода, оксиды азота, различные углеводороды и пыль. На их долю приходится до 85 % общего количества вредных веществ, выбрасываемых в воздушный бассейн. Так, при сжигании органического топлива из воздуха забирается большое количество кислорода, а выделяются диоксид углерода, водяной пар, вредные азотные, сернистые и другие соединения и зола. По имеющимся расчетам расход кислорода на сжигание всех видов топлива составлял в 1860 г. 1,3 млрд т, в 1960 г. – 12, в 2000 г. – 57 млрд т. За один год в мире с продуктами сгорания выбрасывается в атмосферу более 400 млн т твердых веществ (золы, сажи и пыли), почти 150 млн т диоксида серы, 300 млн т оксида углерода, 50 млн т оксидов азота, до 5 млн т сероводорода и других вредных газов.

Токсичными выбросами в атмосферу предприятий химической промышленности являются органические растворители, амины, альдегиды, хлор и его производные, оксиды азота, синильная кислота, соединения фтора, диоксид серы, фосфор, ртуть, сероводород, сероуглерод, металлоорганические соединения и др. Значительные количества вредных веществ выбрасываются в атмосферу при производстве кислот, щелочей, удобрений, цемента, соды, аммиака, искусственных волокон, красителей, ядохимикатов, резиновых изделий, органических растворителей и т. п.

Диоксид серы окисляется кислородом воздуха до триоксида серы, который взаимодействует с парами воды и аммиаком, а образующиеся при этом серная кислота и сульфат аммония возвращаются на поверхность Земли вместе с атмосферными осадками. Использование двигателей внутреннего сгорания приводит к значительному загрязнению атмосферы оксидами азота, углеводородами и соединениями свинца.

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

Содержание вредных веществ в приземном слое атмосферы зависит от многих факторов: количества выброса, высоты, физических и химических свойств выбрасываемых ингредиентов, колебаний метеорологических условий, характера рельефа местности, режима работы источников, а также продолжительности «жизни» примеси в атмосфере. Степень опасности загрязнения воздуха определяется не только массой взвешенных веществ, но и их дисперсностью, которая определяет время витания частиц аэрозоля. Так, для частиц диаметром 1...10 мкм оно со-



ставляет 1...10 ч, а для частиц диаметром менее 1,0 мкм – 10...100 ч (в случае отсутствия осадков). К тому же размер взвешенных частиц обуславливает не только распространение их на значительные расстояния, но и их особое биологическое действие.

### § 1.3. Состав, свойства и классификация сточных вод

Применение и получение в различных технологических процессах разнообразных химических продуктов (исходных, промежуточных и конечных) обуславливает образование сточных вод, загрязненных всевозможными органическими и неорганическими соединениями. Ниже приведены характерные загрязнения и их источники.

Источники загрязнения	Состав загрязнения
Заводы по производству минеральных и неорганических солей	Неорганические кислоты, щелочи соли (фториды, сульфаты, фосфаты и др.)
Заводы основного органического и нефтехимического синтеза	Жирные кислоты, ароматические соединения, спирты, альдегиды и др.
Заводы по производству синтетических смол, полимеров, синтетических волокон и т. п.	Высокомолекулярные вещества, мономеры, частицы полимеров и др.
Нефтеперерабатывающие заводы, предприятия по термической переработке топлив	Нефтепродукты, масла и смолы, поверхностно-активные вещества и др.

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

Согласно классификации, разработанной Л.А. Кульским, загрязняющие примеси по отношению к дисперсной среде составляют четыре группы с общей для каждой из них физико-химической характеристикой.



К первой группе загрязнений относятся взвеси в воде нерастворимых веществ со степенью раздробленности от тонких взвесей до крупных частиц ( $10^{-5} \dots 10^{-4}$  см и более).

Примеси второй группы представляют собой разные типы гидрофильных и гидрофобных коллоидных систем, высокомолекулярные вещества и детергенты с размером частиц  $10^{-5} \dots 10^{-6}$  см, способные в зависимости от условий менять свою агрегативность.

Загрязнения третьей группы – это молекулярные растворы в воде газов и органических веществ с размером частиц  $10^{-6} \dots 10^{-7}$  см.

Загрязнения четвертой группы – это ионные растворы электролитов, диссоциирующих в воде, частицы которых менее  $10^{-7}$  см.

Для каждой группы подобран определенный комплекс методов очистки сточных вод. Фазово-дисперсное состояние сточных вод и их температура колеблется в широких пределах. Весьма различны также режимы образования и сброса сточных вод. Многие технологические процессы характеризуются периодическим возникновением и залповыми сбросами сточных вод.

Сточные воды, образующиеся в технологических процессах, классифицируют по происхождению и свойствам.

*Реакционные* воды характерны для реакций, протекающих с образованием воды. Они загрязнены исходными веществами и продуктами реакции. Очистка сточных вод обычно является серьезной проблемой.

Во многих видах сырья (например, в угле, нефти, сланцах) содержится *свободная* или *связанная* вода. В процессе технологической переработки она загрязняется различными веществами. Так, угли Канско-Ачинского бассейна содержат до 40 % влаги, которая в результате термической обработки углей загрязняется фенолами и другими органическими веществами.

При использовании воды в технологических процессах для промывания сырья и продуктов образуются *промывные* воды. Качество получаемых продуктов часто определяется тщательностью промывания.

*Маточные водные растворы* появляются в процессах получения или переработки продуктов в водных средах. Так, в результате суспензионной полимеризации стирола в водной среде образуются сточные воды, загрязненные стиролом, частицами полимеров, стабилизатором суспензии и т. п. В процессе кристаллизации из раствора образуются сточные воды, загрязненные минеральными веществами и др.

При использовании воды в качестве экстрагента или абсорбента возникают *водные экстракты* и *абсорбционные жидкости*, содержащие значительные концентрации химических веществ. Особенно в больших количествах абсорбционные жидкости образуются при мокрой очистке



газов (в скрубберах, пенных и других абсорбционных аппаратах и устройствах).

*Охлаждающие воды* используют на химических предприятиях для охлаждения продуктов и аппаратов; воды, не соприкасающиеся с технологическими продуктами, в системах оборотного водоснабжения.

Другие виды сточных вод образуются при работе вакуум-насосов, барометрических конденсаторов смешения, при гидрозолоудалении, конденсации паров воды, а также после мытья оборудования, тары, помещений и др.

Атмосферные осадки на территории, прилегающей к химическим предприятиям, также могут быть загрязнены химическими веществами.

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

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

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

Для сокращения водопотребления и уменьшения загрязнений водоемов на машиностроительных заводах также применяют замкнутый водооборотный цикл. Такие циклы создают с использованием локальных водоочистных систем, основанных на электрохимических, ионообменных и других современных методах очистки вод и утилизации их компонентов.



## § 1.4. Очистка промышленных выбросов

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

Степень очистки газа или жидкости, %,

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

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

Образующиеся промышленные выбросы представляют собой гетерогенные и гомогенные системы, содержащие твердые, жидкие или газообразные органические и неорганические вещества. К гетерогенным относятся системы «газ–твердое», «газ–жидкость», «жидкость–твердое», малорастворимые друг в друге «жидкость–жидкость». К гомогенным относятся системы: «газ–газ» и взаиморастворимые «жидкость–жидкость».

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

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

К важнейшим способам осаждения относятся:

- осаждение под действием силы тяжести, или отстаивание, которое применяется для разделения пылей, суспензий и эмульсий. Однако этот процесс характеризуется малой скоростью осаждения и не обеспечивает извлечения тонкодисперсных частиц. Он используется преимущественно для частичного разделения неоднородных смесей;
- осаждение под действием центробежной силы, что является наиболее эффективным способом разделения пылей, суспензий и эмульсий, а также паро(газо)-жидкостных систем. Центробежная сила может быть создана вращающимся потоком неоднородной смеси в неподвижном аппарате (циклоны и гидроциклоны) или вращением рабочего органа аппарата с находящейся в нем неоднородной смесью (отстойные центрифуги).

Фильтрование обеспечивает почти полное освобождение жидкостей или газов от взвешенных частиц, которые отлагаются в виде осадка



на фильтре или в самом фильтре и постепенно забивают его поры. Соответственно, различают фильтрование с отложением осадка и фильтрование с забивкой пор фильтра. Движущей силой процесса фильтрования является разность давлений перед фильтром и после него. Она может создаваться подачей разделяемой смеси под давлением (фильтры давления), созданием разрежения за фильтровальной перегородкой (вакуум-фильтры) или центробежной силой (фильтрующие центрифуги).

В качестве фильтрующих материалов используют хлопчатобумажные, шерстяные, стеклянные и синтетические ткани, проволочные сетки, пористые металлы, керамику и металлокерамику, а также сыпучие материалы (уголь, песок, гравий, диатомит и др.). Для улавливания субмикронных частиц из газовзвесей применяют волокнистые фильтры, наполненные термостойкой стеклянной бумагой.

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

*Физико-химические* методы включают в себя флотационные, экстракционные, электрохимические и сорбционные методы, дистилляцию и ректификацию, обратный осмос и др. К сорбционным методам относятся абсорбция, адсорбция и ионный обмен.

Перечисленными физико-химическими методами, кроме абсорбции, очищают сточные воды от мелкодисперсных, коллоидных и растворенных веществ.

Абсорбцию и адсорбцию широко используют для очистки газов от паро- и газообразных вредных веществ.

*Физические* методы включают в себя осаждение в электрическом и магнитном полях, акустическую коагуляцию, выпаривание сточных вод и др. Электрическое поле в электрофильтрах служит для осаждения твердых и жидких частиц из газов. Магнитное поле используют для селективного извлечения из суспензий частиц с магнитными свойствами (ферромагнитные частицы, железосодержащие шламы и др.). Акустическая коагуляция происходит при облучении ультразвуком газов, содержащих пыли, дымы и туманы. Возникающее при этом агрегирование частиц интенсифицирует процесс их осаждения.

*Биохимическими* методами очищают сточные воды. Они основаны на биохимическом окислении органических и некоторых неорганических веществ в результате жизнедеятельности микроорганизмов. В технике очистки используют *аэробный* метод – при непрерывном притоке



кислорода воздуха и *анаэробный* – в отсутствие кислорода. Аэробный способ более универсален и распространен. Он позволяет достигнуть максимальной скорости биологического окисления и максимальной эффективности обезвреживания примесей.

*Термические* методы очистки твердых, жидких и газообразных примесей заключаются в окислении содержащихся в них токсичных органических веществ кислородом воздуха при высокой температуре до нетоксичных соединений. Термическое обезвреживание отходов производства осуществляется чаще всего их сжиганием при температуре 1123...1253 К.

### § 1.5. Очистка отходящих газов химических производств

Методы очистки газов обуславливаются физико-химическими свойствами примесей, их агрегатным состоянием, дисперсностью, химическим составом и концентрацией.

Снижение выброса вредных веществ в атмосферу возможно при внедрении новых прогрессивных технологических процессов, лучшей герметизации технологического оборудования, увеличении единичной мощности агрегатов, разработке новых видов катализаторов, абсорбентов, конструировании более эффективных типов массообменных устройств, аппаратов пыле- и газоочистки.

**Очистка от аэрозолей.** Для очистки отходящих газов от аэрозолей используют в основном механические и физические методы.

*Механические методы* очистки делят на сухие и мокрые. К сухим относят: гравитационное, инерционное и центробежное осаждение пыли в осадительных камерах различного типа, жалюзийных пылеосадителях и циклонах, фильтрование через тканевые и волокнистые фильтры.

Мокрые методы являются универсальными для очистки газа от частиц пыли, дыма и тумана. Они основаны на промывании газа жидкостью (водой) в аппаратах мокрой очистки: башнях с насадкой, орошаемых циклонах, пенных аппаратах, скрубберах Вентури и др. Высокой эффективностью улавливания частиц отличаются пленочные аппараты (пыле- и золоулавливание пленками жидкости, сепарация брызг в тарельчатых и ректификационных аппаратах с двумя зонами контакта фаз).

В зависимости от формы контактирования фаз мокрую пылеочистку можно проводить тремя способами: улавливание в объеме (слое) жидкости (рис. 1.2, а), улавливание пленками жидкости (рис. 1.2, б), улавливание распыленной жидкостью в объеме газа (рис. 1.2, в).

При объемно-жидкостном способе поток запыленного газа пропускают через определенный объем жидкости. Для этой цели используют пенные пылеуловители с провальными тарелками – тарельчатые



скрубберы (рис. 1.3), эффективность которых может достигать 90...95 % при улавливании частиц размером 2 мкм и более.

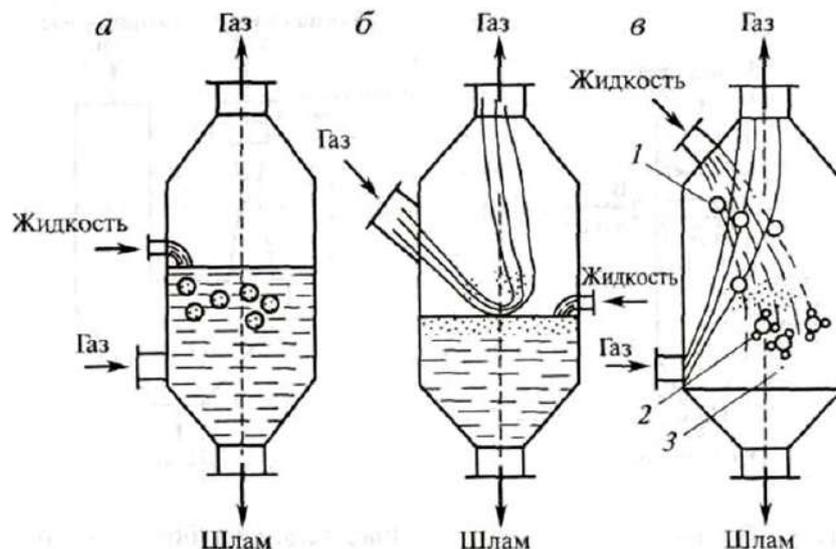


Рис. 1.2. Схемы мокрого пылеулавливания:  
1 – пузырьки газа; 2 – капли жидкости; 3 – твердые частицы

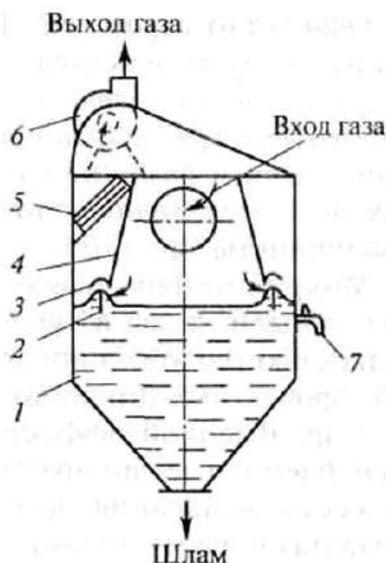


Рис. 1.3. Тарельчатый скруббер

При улавливании пыли пленками жидкости контакт газа и жидкости происходит на границе двух сред без перемешивания. Особую роль в захватывании твердых частиц играют тонкие пленки жидкости, образующиеся на поверхностях конструктивных элементов. К этой группе устройств относятся скрубберы с насадкой, мокрые циклоны, ротоклоны и т. п. Пылеуловитель вентиляционный мокрый (рис. 1.4) состоит из корпуса 1, в нижней части которого налита вода, двух неподвижных



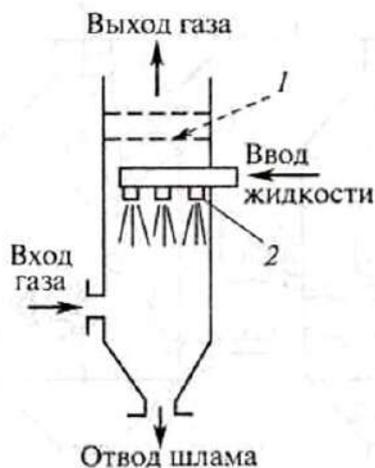
перегородок 2 и 4, одна из которых частично опущена в воду, а другая расположена над ее поверхностью, водоотбойника 3, пылеуловителя 5 и вентилятора 6. Аппарат снабжен устройствами для регулирования уровня воды 7, а также для взмучивания накапливающегося шлама.



*Рис. 1.4. Пылеуловитель ПВМ:*

*1 – корпус; 2, 4 – перегородки; 3 – водоотбойник; 5 – пылеуловитель; 6 – вентилятор; 7 – устройство для регулирования уровня воды*

Улавливание пыли распыленной жидкостью основано на вводе орошающей жидкости в запыленный объем (поток) газа в распыленном или дисперсном виде. Орошающая жидкость может распыляться форсунками под давлением либо энергией самого потока газа. Первый способ распыления используется в полых скрубберах (рис. 1.5), второй – в турбулентных промывателях и скрубберах Вентури (рис. 1.6).



*Рис. 1.5. Полный форсуночный скруббер: 1 – каплеуловитель; 2 – форсунка*



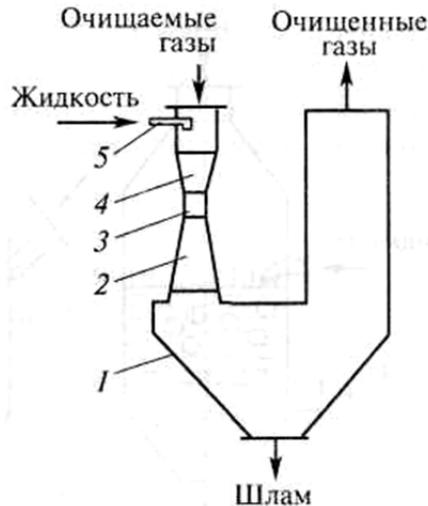


Рис. 1.6. Скруббер Вентури:  
 1 – каплеуловитель; 2 – диффузор; 3 – горловина; 4 – конфузор;  
 5 – устройство для подачи воды

*Физические методы* – это осаждение в электрическом поле и акустическая коагуляция. Метод электростатической очистки основан на зарядении взвешенных частиц аэрозоля в поле высокого напряжения и осаждении их на заземленных осадительных электродах. Этот метод применяется, в частности, для электрического осаждения пыли (рис. 1.7). Установки электроочистки газов (электрофилтры) – наиболее эффективные и универсальные из всех аппаратов газоочистки. Их основными достоинствами являются: возможность обработки больших объемов газа (миллионы кубических метров в час) при сравнительно малых гидравлических сопротивлениях (60...250 Па); высокая степень очистки (90...99,95 %); малые энергетические затраты (0,06...0,12 кВт·ч на 1000 м<sup>3</sup> очищаемого газа); возможность полной автоматизации.

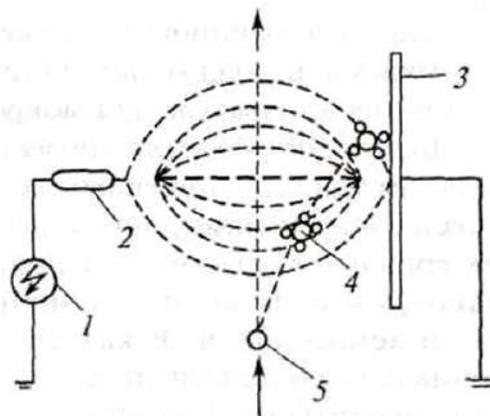


Рис. 1.7. Схема электрического осаждения пыли:  
 1 – источник электропитания; 2 – коронирующий электрод;  
 3 – осадительный электрод; 4 – ион газа; 5 – частица пыли



Электрофилтры широко используются для осаждения твердых и жидких частиц из газов в широком диапазоне размеров аэрозолей. Они применяются при температурах 253...773 К в условиях воздействия различных коррозионных сред и работают под разрежением и давлением очищаемых газов.

Процесс очистки газов от мелкодисперсной пыли или тумана можно интенсифицировать методом акустической коагуляции. Метод основан на агрегировании мелких аэрозольных частиц (сажи, тумана серной кислоты, дыма) при воздействии на очищаемый газ звуковым или ультразвуковым облучением.

**Очистка от парообразных и газообразных соединений.** Для очистки применяют методы абсорбции жидкостями, адсорбции твердыми поглотителями, а также методом каталитического окисления.

*Метод абсорбции жидкостью* основан на избирательной растворимости вредных примесей (физическая абсорбция) или на их взаимодействии с активными компонентами жидкого поглотителя (хемосорбция). Абсорбция жидкостями применяется для извлечения из газов диоксида углерода, сероводорода и других сернистых соединений, оксидов азота, паров кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), разнообразных органических соединений (фенолы, формальдегид, летучие растворители и др.).

В качестве абсорбентов, используемых для очистки газов, применяются вода, растворы аммиака, щелочей, суспензии гидроксида кальция, оксидов марганца и магния, этаноламины, масла и др. Абсорбционная очистка является циклическим процессом. При физической абсорбции регенерацию абсорбента осуществляют нагреванием и снижением давления, приводящим к десорбции и концентрированию примесей. Большинство хемосорбционных процессов обратимо, что позволяет изменением температуры и давления регенерировать абсорбент.

Абсорбционная очистная аппаратура аналогична рассмотренной выше аппаратуре для мокрого улавливания аэрозолей.

*Метод адсорбции твердыми поглотителями* основан на избирательном поглощении определенных компонентов из парогазовой смеси адсорбентами, представляющими собой твердые зернистые материалы с большой удельной поверхностью. В процессах адсорбционной очистки может протекать как физическая адсорбция, так и хемосорбция. В качестве сорбентов применяют активированный уголь, силикагель, алюмогель, природные и синтетические цеолиты (молекулярные сита).

Основные требования к промышленным сорбентам: высокая поглотительная способность, избирательность (селективность), термическая устойчивость, длительная служба без изменения структуры и свойств поверхности, возможность легкой регенерации. Адсорбцион-



ными методами извлекают в основном органические соединения, в первую очередь токсичные, а также пары ртути.

Адсорбционная очистка газов осуществляется в полочных реакторах периодического действия. Наиболее перспективными являются процессы адсорбции в кипящем слое сорбента. Регенерацию сорбента проводят нагреванием (выжиганием органических веществ), пропусканьем перегретого пара, воздуха, инертного газа (азота).

*Каталитические методы* основаны на реакциях в присутствии твердых катализаторов. В результате каталитических реакций примеси, содержащиеся в газе, превращаются либо в экологически безвредные соединения, либо в соединения, легко удаляемые из газа.

Каталитический метод применяют для окисления при низких температурах токсичных органических соединений, а также оксида углерода, оксидов азота, диоксида серы, сероводорода и др. Очистку газов на адсорбентах-катализаторах называют *адсорбционно-каталитической*. Каталитические методы позволяют утилизировать реакционную теплоту, что делает возможным создание энерготехнологических схем.

## § 1.6. Очистка сточных вод химических производств

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

Жидкие отходы представляют собой гомогенные (растворы) или гетерогенные (эмульсии и суспензии) системы. Собственно растворы, в свою очередь, можно разделить на две группы, в какой-то мере определяющие методы их переработки: органические жидкости с растворенными в них веществами и водные растворы.

Сточные воды химических производств очищают механическими, физико-химическими, биохимическими и термическими методами. Сущность этих методов описана в § 1.4. На рис. 1.8 приведена схема классификации основных методов очистки сточных вод по фазодисперсной характеристике и химическому составу примесей.

Выбор схемы очистки сточных вод зависит от многих факторов. Она должна обеспечивать минимальный сброс сточных вод в водоем, максимальное использование очищенных сточных вод в технологических процессах и схемах оборотного водоснабжения, более полное извлечение ценных примесей.

Для очистки сточных вод используют три основных типа очистных сооружений: локальные (цеховые), общие (заводские) и районные или городские. На химических предприятиях применяют в основном ло-



кальные и общие очистные сооружения. Районные или городские очистные сооружения предназначены для очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод района.

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

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

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

Мелкодисперсные и коллоидные частицы, а также низкоконцентрированные эмульсии удаляют из сточных вод с помощью коагулянтов и флокулянтов. В качестве коагулянтов используют чаще всего  $Al_2(SO_4)_3$  и  $FeCl_3$  как отдельно, так и в смеси. В последнем случае процесс коагуляции протекает в более широком интервале рН и температур. Повышение эффекта коагуляции достигается при добавлении флокулянтов (полиакрилами́на, активной кремниевой кислоты и др.). Добавление флокулянтов ускоряет образование хлопьев, улучшает их структуру и повышает эффективность осветления воды.

Растворимые неорганические соединения удаляют из сточных вод с использованием различных ионных процессов: перевод в малодиссоциированные соединения (нейтрализация, комплексообразование), фиксация на твердой фазе ионитов (H- и Na-катионирование, OH-анионирование), сепарация изменением фазового состояния воды с переводом ее в паробразное состояние (дистилляция) или в твердую фазу (вымораживание, гидратообразование), перераспределение ионов в жидкой фазе (экстракция, обратный осмос), разделение ионов в электрическом поле и т. п. Чаще всего установками для проведения этих процессов дополняют основные очистные сооружения.

Растворенные в сточных водах газы и молекулярно-растворимые органические вещества удаляются с помощью активного угля, применение которого основано на том, что растворенные в воде примеси вступают в молекулярное взаимодействие с высокоразвитой поверхно-



стью угля и более или менее прочно на ней закрепляются. На углях хорошо сорбируются малорастворимые в воде соединения.

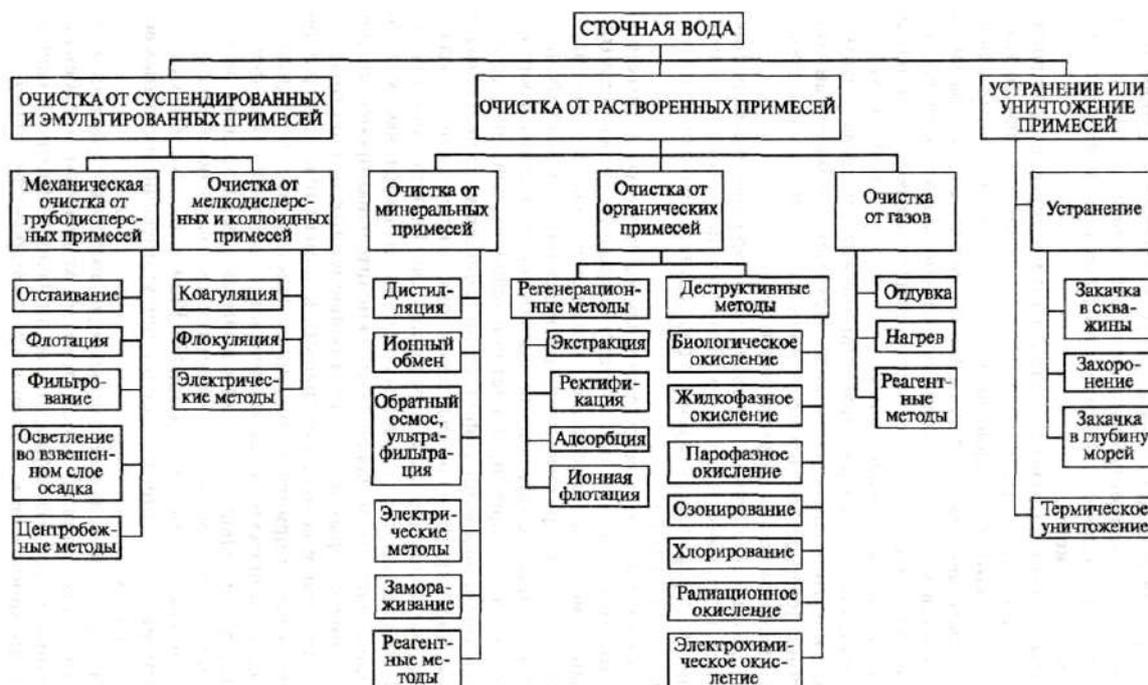


Рис. 1.8. Схема классификации основных методов очистки сточных вод

Биохимические методы очистки сточных вод применяют для обработки стоков, содержащих органические вещества в растворенном или тонкодисперсном виде. Некоторые микроорганизмы способны перерабатывать и неорганические соединения углерода, азота, фосфора, калия и других элементов.

Биохимическая очистка проводится в аэробных и анаэробных условиях, в основном в аэробных. В анаэробных условиях преимущественно сбраживают осадки и в ряде случаев проводят денитрификацию сточных вод.

При биохимической очистке сточных вод часть окисляемых микроорганизмами веществ используется в процессе биосинтеза (образование биомассы – активного ила или биопленки), а другая часть превращается в безвредные продукты окисления: воду,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}$  и др.

Биоочистные сооружения разделяют на две группы: сооружения, очистка в которых протекает при условиях, близких к естественным (поля орошения и фильтрации, биологические пруды), и сооружения, очистка в которых происходит в искусственно созданных условиях (биофильтры, аэротенки, аэрофильтры, метатенки).

Недостатками биохимических методов являются: высокие капитальные затраты; малая скорость окислительных процессов, для завер-



шения которых необходимы большие объемы очистных сооружений; высокая чувствительность к изменению температуры и концентрации примесей; токсичное действие на микроорганизмы ряда органических и неорганических соединений. Так, фенол, формальдегид, эфиры и кетоны вызывают денатурацию белков протоплазмы или разрушают оболочку клеток. Особенно токсичны соли тяжелых металлов (Hg, Sb, Pb, Cr, Co, Ni, Zn, Cu, Fe) и некоторые неорганические соли, присутствующие в сточных водах в больших количествах.

Ряд характерных для химических производств соединений (нитробензол, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, хлорбензол, третичные алкилбензолсульфонаты, диэтиловый эфир, циклогексан, гидрохинон и др.) не разрушаются микроорганизмами.

Растворенные органические соединения удаляют из воды регенерационными (перегонка, экстракция, адсорбция, ректификация, ионный обмен, обратный осмос и ультрафильтрация, флотация и др.) и деструктивными (огневое обезвреживание, жидкофазное окисление, термokatалитическое окисление в паровой фазе, озонирование) методами.

Регенерационные методы позволяют не только обезвреживать сточные воды, но и извлекать из них ценные примеси. Создание химических комплексных безотходных производств повышает значение и перспективы использования этих методов очистки сточных вод.

Деструктивные методы применяют в случае невозможности или экономической нецелесообразности извлечения примесей из сточных вод.

Для ликвидации бактериального загрязнения сточных вод их обеззараживают (дезинфицируют).

### **§ 1.7. Создание водооборотных циклов**

Водооборотные циклы технологических систем отдельных производств, цехов предприятий и целых промышленных комплексов являются одним из главных направлений охраны и рационального использования водных ресурсов. В этих циклах осуществляется многократное использование воды без выбросов загрязненных стоков в водоемы, а расходование свежей воды и восполнение ее связаны только с необходимыми технологическими превращениями и естественной убылью (испарение, брызгоунос и т. п.).

Применяют три основные схемы водооборотных циклов (рис. 1.9). Вся вода в процессе производства может только нагреваться либо только загрязняться или нагреваться и загрязняться одновременно. В первом случае ее охлаждают в градирне или другом аппарате (рис. 1.9, *а*), во втором – подвергают очистке (рис. 1.9, *б*), а в третьем –



очищают и охлаждают (рис. 1.9, в), после чего она вновь поступает в производство.

В процессе многократной циркуляции вода оборотных систем нагревается, охлаждается, частично упаривается, аэрируется, минерализуется, может становиться менее стабильной, более коррозионно-активной, способной к отложениям минеральных солей и бактериологическим обрастаниям.

Основными ионами, которые могут приводить к отложениям минеральных солей в системах циркуляционного водоснабжения, являются анионы  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ , а также катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{3+}$ . Наиболее часто встречающийся компонент солевых отложений –  $\text{CaCO}_3$ . Предотвратить отложение карбонатов можно подкислением воды  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$ , ее декарбонизацией, действием полифосфатов  $(\text{NaPO}_3)_6\text{H}$   $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , органических фосфатов и др. Для предотвращения (уменьшения) коррозии труб теплообменного оборудования в воду добавляют ингибиторы коррозии – полифосфаты, ингибиторы на основе хромато-цинковых смесей и др. Во избежание обрастания оборудования бактериями воду в основном хлорируют (содержание  $\text{Cl}_2$  до 5 мг/л), а иногда озонируют.

Требования к качеству воды в системах водооборотных циклов устанавливают для каждого технологического процесса. Чаще всего водооборотные циклы служат для охлаждения. Специальные водооборотные системы, использующие очищенную воду в том же или другом технологическом процессе, применяют пока реже. Например, такие системы находят место в производстве ацетилена при получении аммиака в нефтехимической промышленности, при газификации сланцев и бурого угля и т. п.

Критерием эффективности водооборотного цикла на предприятии является коэффициент использования воды

$$K = \frac{Q_3 - Q_{\text{сб}}}{Q_3},$$

где  $Q_3$  и  $Q_{\text{сб}}$  – количества забираемой из источника свежей воды и сбрасываемой в водоем сточной воды.

Широкое внедрение водооборота в химико-технологические процессы, замена водяного охлаждения воздушным, а также совершенствование технологических процессов – основные мероприятия по сокращению потребления воды в химической промышленности.

Проведение этих мероприятий позволило значительно сократить водопотребление в ряде основных производств, например на 1 т слабой азотной кислоты – с 10 до 0,3 м<sup>3</sup>, на 1 т серной кислоты – с 5,3 до 3,1 м<sup>3</sup>, на 1 т экстракционной фосфорной кислоты – с 77 до 3 м<sup>3</sup> и т. д.



Повторное использование воды в промышленном бессточном водоснабжении может достичь 97 %, что позволит резко сократить потребление свежей речной и артезианской воды.

Существенно повышает кратность циркуляции оборотных вод их комплексная подготовка: очистка от взвесей, реагентная обработка для уменьшения коррозии аппаратуры и подавление деятельности бактерий. В производство возвращаются и очищенные сточные воды.

На нефтеперерабатывающем заводе топливного профиля, работающем без сброса сточных вод (рис. 1.10), используют аппараты воздушного охлаждения. Очистка от сернистых соединений осуществляется регенерируемыми реагентами, исключая очистку авиакеросина, которая проводится щелочью. Сточные воды подаются на очистку I и II систем. Для очистки сточных вод электрообессоливающей и обезвоживающей установки (ЭЛОУ) применяют термическое обессоливание. Сернисто-щелочные сточные воды после обезвреживания на установке карбонизации направляют вместе со стоками ЭЛОУ также на термическое обессоливание. Полученный обессоленный конденсат поступает в биологические очистные сооружения, а остаток после выпаривания – на переработку для выделения хлорида натрия. Системы оборотного водоснабжения пополняются очищенными сточными водами. Для поддержания солевого состава воды постоянной часть воды выводится на установку термического обессоливания и возвращается в систему оборотного водоснабжения обессоленного конденсата.

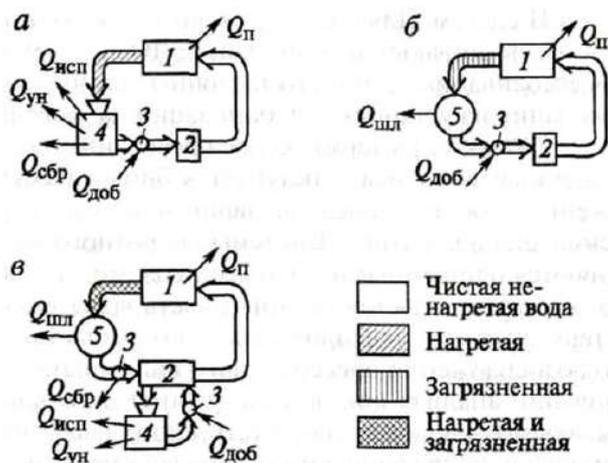


Рис. 1.9. Схемы оборотного водоснабжения с охлаждением (а), очисткой (б), очисткой и охлаждением (в) оборотной воды:

1 – предприятие; 2 – насосная станция; 3 – камера; 4 – градирня;

5 – очистные сооружения; потери воды:  $Q_n$  – производственные;

$Q_{исп}$  – на испарение при охлаждении;  $Q_{ун}$  – на унос из охладителя;  $Q_{сбр}$  – на сброс из системы для освежения последней (продувка);  $Q_{шл}$  – на сброс со иламом;

$Q_{доб}$  – количество воды, добавляемой в систему



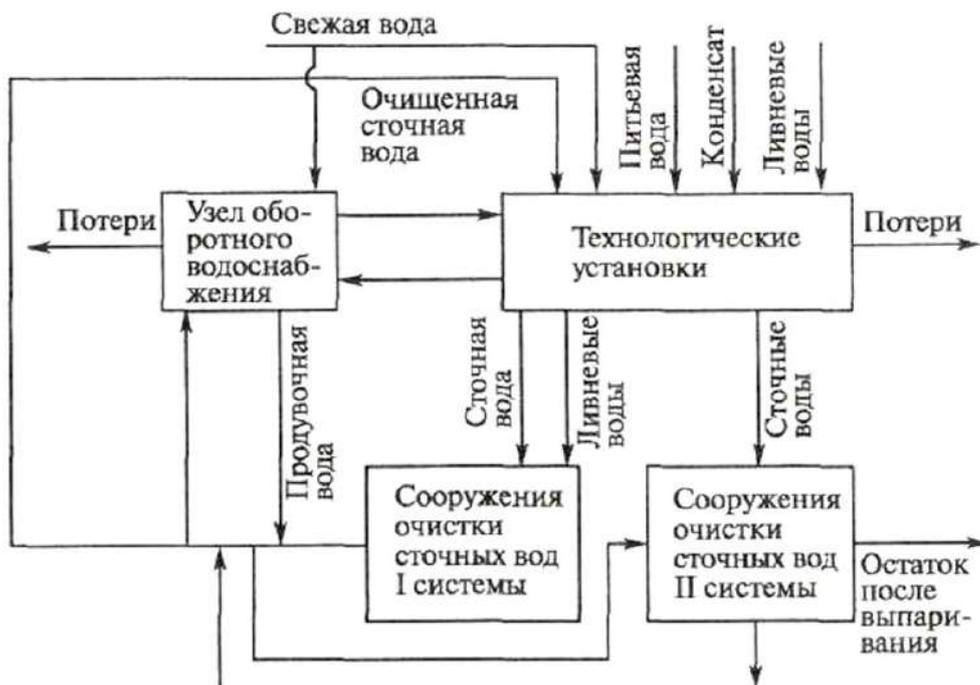


Рис. 1.10. Структурная схема использования воды на нефтеперерабатывающем заводе без сброса сточных вод в водоем

На основании анализа показателей работы отдельных нефтеперерабатывающих заводов и соответствующих расчетов выработаны мероприятия, проведение которых на всех нефтеперерабатывающих заводах может сделать переработку нефти малоотходной и безотходной. К таким мероприятиям прежде всего следует отнести: значительное сокращение сброса сточных вод, в перспективе полное; максимальное оснащение резервуаров плавающими крышами; замена барометрических конденсаторов смешения; оптимизацию факельного хозяйства с полным улавливанием сбрасываемых на факел нефтепродуктов; оборудование трубчатых печей рекуператорами воздуха и котлами-утилизаторами; оптимизацию сжигания топлива в трубчатых печах; оснащение заводов аппаратами воздушного охлаждения; замену сальников насосов торцевыми уплотнителями; оборудование мембранами предохранительных клапанов, установленных в технологических агрегатах; максимальное использование в качестве заводского топлива заводского и природного газов; замену наливных эстакад галерейного типа на станциях смешения герметичным наливом; оптимизацию процессов ректификации нефтепродуктов и компаундирования бензиновых компонентов в товарном хозяйстве завода и др.

Решать эти задачи необходимо не только строя новые заводы и установки, но и в значительной степени модернизируя и реконструируя действующие предприятия, а также объекты общезаводского хозяйства.



## § 1.8. Основные направления научно-технического прогресса в области охраны водных ресурсов

Охрана водных ресурсов от загрязнений приобретает все большее значение. Одним из направлений этой работы является совершенствование систем селективного выделения ценных компонентов из сточных вод с целью последующего использования их для получения товарной продукции и возврата очищенной воды в производство. В таких системах используют сорбционно-экстракционные процессы очистки сточных вод по различным методам физико-химического воздействия.

Создание безотходных технологических производств ведется в нескольких направлениях. Разрабатываются технологические процессы с минимальным удельным водопотреблением, заменой исходного сырья на нетоксичное; стремятся к исключению из технологического процесса летучих растворителей. Свести к минимуму отходы позволяет укрупнение агрегатов, внедрение энерготехнологических систем; широкое применение высокоэффективных методов очистки сточных вод и газовых выбросов. В безотходных производствах достигается максимально полное использование сырья и энергии, возможное при повышении селективности процессов улавливания и утилизации побочных продуктов и отходов, совершенствовании технологического оборудования и методов локальной очистки материальных потоков для возврата их в производство или утилизации. Ликвидировать отходы в ряде случаев можно, максимально используя водооборотные циклы и организовав бессточные производства. Интенсивно ведется разработка комплексных схем по переработке природных сырьевых ресурсов с максимально полным извлечением полезных продуктов.

В химической, нефтехимической и других отраслях промышленности, использующих методы химической технологии, выполняется широкий комплекс мероприятий по совершенствованию технологических процессов, внедрению водооборотных циклов и воздушного охлаждения, реконструкции устаревших производств и цехов, дальнейшему расширению использования отходов, созданию безотходных технологических процессов. Так, применение воздушного охлаждения в новых крупных агрегатах аммиака позволило в 10 раз уменьшить расход оборотной воды.

Из безотходных процессов получили распространение процессы производства минеральных удобрений. Примером безотходной технологии является получение аммофоса с использованием БГС (барабанный гранулятор-сушилка) с разделением потока экстракционной фосфорной кислоты. Часть кислоты концентрацией 39...45 %  $P_2O_5$  нейтрализуют аммиаком до молярного отношения  $NH_3 : P_2O_5 = 1,2$ . Перед грануляцией в получен-



ную пульпу вводят остальную часть кислоты с концентрацией 50...53 %  $P_2O_5$ . Грануляцию и сушку смеси ведут в аппарате БГС при отношении  $NH_3 : P_2O_5 = 0,98-1,05$ . Количество аммиака, выделяющегося при сушке с отходящими газами в систему абсорбции, сокращается в 2–3 раза.

Получила распространение безотходная технология производства нитрофосфатов методом фирмы «Норск Гидро» (Норвегия).

По этому методу фосфатное сырье разлагают 58...60%-й азотной кислотой при температуре 323...328 К в течение 2...2,5 ч, норма азотной кислоты – 113 % от стехиометрии на СаО в сырье. Нитрат кальция удаляют охлаждением реакционной массы до 268 К и кристаллизацией в кристаллизаторах, охлаждаемых аммиаком. Нитрат кальция фильтруют каскадными барабанными фильтрами. После удаления нитрата кальция раствор нейтрализуют аммиаком, упаривают и плав гранулируют вместе с мелким ретуром готового продукта и калийными солями. Нитрат кальция переводят в нитрат аммония и карбонат кальция. Вследствие превращения нитрата кальция в карбонат кальция в процессе отсутствует твердый отход – фосфогипс. Можно использовать фосфатное сырье различных месторождений.

Фирмой «Борден» (США) разработан процесс получения трикальцийфосфата с 38 %-м содержанием  $P_2O_5$ . Сырье обжигают во вращающихся печах при 1623...1773 К, после чего продукт охлаждают и размалывают. Перед обжигом в фосфат вводят фосфорную кислоту и кальцинированную соду. Отходящие соединения фтора перерабатывают во фторидные соли. Мощность действующей установки составляет 120...190 т  $P_2O_5$  в сутки.

Достигнуты определенные успехи в производстве экстракционной фосфорной кислоты. В Японии разработаны процессы без промежуточной фильтрации полугидрата сульфата кальция  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ . По этому методу тонкоизмельченный фосфорит разлагают серной и фосфорной кислотами в смесителе и последовательно установленных реакторах. Пульпу охлаждают, отстоявшийся осадок полугидрата перекристаллизуют в дигидрат, отфильтровывают и промывают. Процесс является безотходным. Полученный фосфогипс содержит 0,2...0,4 %  $P_2O_5$  и может быть без предварительной подготовки использован в промышленности строительных материалов.

В США разработан и внедрен изотермический процесс «Свенсон». Разложение фосфатного сырья проводят в одном реакторе, совмещающем функции экстрактора, кристаллизатора фосфогипса и вакуум-холодильника. Фосфат до подачи в реактор смешивают с рециркуляционной фосфорной кислотой. Неразбавленная 93%-я серная кислота разбрызгивается под поверхностью пульпы. Скорость циркуляции пульпы





единение полностью прекратило сброс всех видов производственных сточных вод в открытые водоемы. Для производственных нужд используются только очищенные промышленные и городские сточные воды. Водоочистные установки выполняют производственную программу по получению воды нужного качества и выработке продукции из отходов производства (рис. 1.11).

### **Вопросы и задания для повторения и самостоятельной работы**

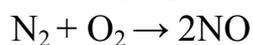
1. По каким признакам классифицируют промышленные загрязнения биосферы?
2. Какие причины приводят к загрязнению биосферы?
3. Перечислите основные методы очистки промышленных выбросов, применяемые в химической технологии.
4. Какова роль химической технологии в защите биосферы?
5. Что такое «безотходная технология»? Можно ли полностью исключить отходы при организации технологических процессов?
6. С какой целью применяют водооборотные циклы?
7. Перечислите основные направления научно-технического прогресса в области охраны воздушного бассейна.
8. Перечислите основные направления научно-технического прогресса в области охраны водных ресурсов.
9. В чем заключаются биохимические и физико-химические методы очистки сточных вод?



## Глава 2 ТЕХНОЛОГИЯ СВЯЗАННОГО АЗОТА

Газообразный азот представляет собой одно из самых устойчивых химических веществ. Энергия связи в молекуле азота составляет 945 кДж/моль. У него одна из самых высоких энтропии в расчете на атом, в результате чего элементный азот неактивен. В атмосфере азот находится в свободном состоянии в огромных количествах. Подсчитано, что над 1 га поверхности Земли имеется почти 80 тыс. т азота. Элементный азот в клубеньках некоторых растений вступает в реакции с образованием аминокислот и белков. Эти реакции катализируют ферменты, а необходимую энергию обеспечивает фотосинтез.

Некоторое количество азота переходит в биологически усваиваемую форму в результате грозных разрядов по реакции



Большинство организмов легче усваивают соединения азота со степенью окисления  $-3$ . Это  $\alpha$ -аминокислоты  $\text{RCHNH}_2\text{COOH}$  и их полимеры – белки, которые играют важнейшую роль в биохимии. Однако скорость перевода в состояние окисления  $-3$  в естественных процессах слишком мала для поддержания требуемого количества связанного азота при современных темпах его потребления.

В среднем половина необходимого для жизни азота возвращается через атмосферу за  $10^8$  лет. Для кислорода этот период составляет 3000 лет, для углерода – 100 лет. Эти цифры убедительно показывают необходимость синтеза азотсодержащих соединений для использования их живыми организмами.

Потребителями азотных соединений издавна являлись фармация, военное дело, промышленность, а с начала XIX в. – и сельское хозяйство.

Решением проблемы связанного азота явилась реакция синтеза аммиака, промышленное осуществление которой позволило создать мощную сырьевую базу для получения самых разнообразных азотсодержащих соединений.

### § 2.1. Сырьевая база азотной промышленности

Сырьем для получения продуктов в азотной промышленности являются атмосферный воздух и различные виды топлива. Одной из составных частей воздуха является азот, который используется в процессах получения аммиака, цианамидов кальция и других продуктов азотной технологии. В некоторых схемах синтеза аммиака не требуется выделять азот из воздуха в чистом виде: воздух дозируют в газовую смесь



для достижения стехиометрического соотношения  $N_2 : H_2 = 1 : 3$ . В других схемах используют и чистый жидкий азот для тонкой очистки синтез-газа от вредных примесей, и газообразный, вводя его в строго корректируемом соотношении в конвертированный газ. В последнем случае воздух подвергают разделению методом глубокого охлаждения.

Поскольку ресурсы атмосферного азота огромны, сырьевая база азотной промышленности в основном определяется вторым видом сырья – топливом, применяемым для получения водорода или водородсодержащего газа. До 50-х гг. XX в. заводы нашей страны использовали в качестве сырья в основном твердое топливо, в настоящее время примерно 90 % аммиака получают из природного газа. В значительно меньшей степени используют попутные газы, коксовый газ, а также жидкое топливо – нефть.

Вместе с тем дальнейшее развитие экономики, рост ее энергооборуженности требуют увеличения добычи горючих ископаемых, в первую очередь нефти и газа. По мере истощения мировых запасов газа и нефти, а также изменения цен на эти виды сырья все большее значение будет приобретать каменный уголь, запасы которого значительно превышают запасы нефти.

## § 2.2. Получение технологических газов

**Синтез-газ из твердых топлив.** Первым из основных источников сырья для получения синтез-газа явилось твердое топливо, которое перерабатывалось в газогенераторах водяного газа по следующим реакциям:



Такой способ получения синтез-газа заключается в попеременной подаче через слой крупнокускового твердого топлива (антрацита, кокса, полукокса) воздушного и парового дутья. Синтез-газ получают на стадии парового дутья, а необходимая температура слоя топлива достигается в течение стадии воздушного дутья. Цикл работы генератора составляет 3...5 мин. Полученный водяной газ содержит 50...53 %  $H_2$  и примерно 36 %  $CO$ .

Для дальнейшего использования в производстве водяной газ необходимо очистить от сернистых соединений и провести конверсию оксида углерода по реакции



а затем удалить диоксид углерода полностью в случае его применения для синтеза аммиака или частично для синтеза метанола.



Недостатками процесса являются его периодичность, низкая единичная производительность газогенератора, а также высокие требования к сырью по количеству и температуре плавления золы, его гранулометрическому составу и другим характеристикам.

В промышленном масштабе были испытаны процессы газификации в кипящем слое мелкозернистых видов топлива. Дальнейшим усовершенствованием является газификация в кипящем слое на парокислородном дутье под давлением. В опытах по газификации углей Канско-Ачинского бассейна при давлении 2,0 МПа получен газ следующего состава (объемные доли, %):  $\text{CO}_2$  – 29,7;  $\text{O}_2$  – 0,2;  $\text{CO}$  – 20,2;  $\text{H}_2$  – 42,3;  $\text{CH}_4$  – 7,0;  $\text{N}_2$  – 0,6.

Другим направлением является газификация топлива в виде пыли. Этот процесс позволяет использовать любые виды топлива. Его особенностями являются, высокая турбулизация в зоне реакции вследствие подачи встречных потоков топливной смеси и хорошее смешение парокислородной смеси с топливной пылью.

**Синтез-газ из жидких углеводородов.** Получение синтез-газа из жидких углеводородов распространено в странах, бедных запасами природных газов.

По схемам переработки в синтез-газ жидкие топлива можно разделить на две группы. Первая группа включает в себя топлива, перерабатываемые высокотемпературной кислородной конверсией. Сюда относят тяжелые жидкие топлива: мазут, крекинг – остатки и т. п. Вторая группа – легкие прямоточные дистилляты (нафта), имеющие конечную температуру кипения не выше 200...220 °С. Она включает в себя бензины, лигроины, смеси светлых дистиллятов. Вторая группа жидких топлив перерабатывается в синтез-газ каталитической конверсией водяным паром в трубчатых печах.

Высокотемпературная кислородная конверсия жидких топлив за рубежом реализована в процессах, в которых жидкое топливо под давлением проходит через подогреватель, откуда при температуре 400...600 °С поступает в газогенератор. Туда же подают подогретый кислород и перегретый водяной пар. В газогенераторе при температуре 1350...1450 °С образуется синтез-газ, однако при этом выделяется также некоторое количество сажи. Газ очищают от сажи, а затем направляют на очистку от сернистых соединений. После этого газ, в состав которого входят 3...5 %  $\text{CO}_2$ , 45...48 %  $\text{CO}$ , 40...45 %  $\text{H}_2$ , а также определенные количества метана, азота и аргона, проходит конверсию  $\text{CO}$  и очистку от  $\text{CO}_2$ . Процесс протекает под давлением, которое может достигать 15 МПа. Агрегаты имеют производительность 30 тыс.  $\text{м}^3/\text{ч}$  ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) и более. Недостатками процесса являются высокий расход кислорода, выделение сажи, а также сложность схемы.

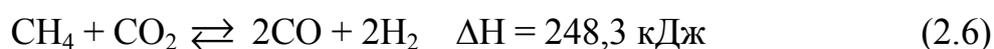
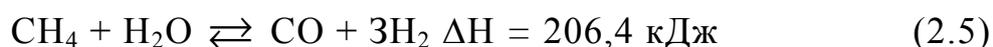


Переработка в синтез-газ легко выкипающих жидких топлив каталитической конверсией водяным паром в трубчатых печах предусматривает в качестве первых технологических операций испарение жидкого топлива и его тщательную очистку от примесей. Содержание сернистых соединений для последующей переработки не должно превышать 1 мг/кг углеводородного сырья. Далее пары углеводородов смешивают с перегретым водяным паром и подают в реакционные трубы трубчатой печи, заполненные никелевым катализатором. Процесс разработан в начале 60-х гг. XX в. и широко используется за рубежом. Достоинствами его являются возможность получения синтез – газа под давлением, легкость регулирования состава синтез-газа, малый расход электроэнергии. К недостаткам можно отнести высокие требования к углеводородному составу исходного сырья по содержанию в нем непредельных и циклических углеводородов, серы и других примесей, большой удельный расход углеводородов.

**Синтез-газ из природного газа.** Синтез-газ из углеводородных газов (природного, попутного, газов переработки других топлив) является основным источником получения аммиака и метанола.

В настоящее время в России почти весь аммиак (98 %) получают из природного газа. По используемому окислителю и технологическому оформлению можно выделить следующие варианты процесса получения водородсодержащих газов: высокотемпературная кислородная конверсия, каталитическая парокислородная конверсия в шахтных реакторах, каталитическая пароуглекислотная конверсия в трубчатых печах.

Окисление метана (основного компонента углеводородных газов) при получении синтез-газа протекает по следующим основным суммарным реакциям:



Одновременно протекает реакция (2.3).

Аналогично осуществляются реакции окисления гомологов метана.

В реальных условиях ведения процесса реакции (2.3), (2.5) и (2.6) обратимы. Константа равновесия реакции (2.4) в рабочем интервале температур весьма велика и превышает  $10^{11}$ , т. е. можно считать, что реакция идет вправо до конца (кислород реагирует полностью).

Реакции (2.4)–(2.6) протекают с увеличением объема. Поскольку следующие за конверсией метана процессы (очистку конвертированного газа, синтез) целесообразно вести при повышенном давлении, то для



снижения затрат на сжатие предпочтительно конверсию метана проводить также под давлением.

Состав конвертированного газа должен удовлетворять определенным требованиям. Он характеризуется стехиометрическим показателем конверсии  $s$ , который различен для разных производств и составляет:

<i>Продукт</i>	$s$
Водород .....(H <sub>2</sub> + CO) : (CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> )	5,5–10,0
Аммиак .....(H <sub>2</sub> + CO) : N <sub>2</sub>	3,05–3,10
Метанол .....(H <sub>2</sub> + CO) : (CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O)	2,0–2,2
Высшие спирты.....H <sub>2</sub> : CO	0,7–1,0
Заменитель природного газа.....H <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub>	0,07–0,30

Несмотря на существенно различные требования к конвертированному газу, все его разновидности могут быть получены каталитической конверсией углеводородов с водяным паром, диоксидом углерода, кислородом и воздухом.

На рис. 2.1 приведены схемы, показывающие взаимосвязь различных технологических стадий в современных установках получения синтез-газа в азотной промышленности.

*Очистка природного газа от сернистых соединений.* Присутствие сернистых соединений в технологических газах нежелательно. Во-первых, они являются сильнодействующими каталитическими ядами, во-вторых, вызывают коррозию аппаратуры.

Природный газ ряда месторождений содержит значительное количество соединений серы – неорганических и органических. Из неорганических соединений в природном газе имеется только сероводород. Органические сернистые соединения, содержащиеся в природном газе, весьма разнообразны: сульфидоксид углерода COS, сероуглерод CS<sub>2</sub>, тиофен C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S, сульфиды R<sub>2</sub>S, дисульфиды R<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, меркаптаны RCH (метилмеркаптан CH<sub>3</sub>SH, этилмеркаптан C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH, тяжелые меркаптаны, например C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH).

На основании многочисленных исследований установлено, что чем больше молекулярная масса соединения, тем труднее оно удаляется из газа. Самым трудноудаляемым сераорганическим соединением является тиофен. Плохо удаляются также сульфиды, дисульфиды и тяжелые меркаптаны.

Поскольку содержание в природном газе тяжелых меркаптанов, сульфидов и дисульфидов в несколько раз превышает допустимое содержание серы в природном газе перед трубчатой конверсией (1 мг/м<sup>3</sup>), в современных высокопроизводительных агрегатах синтеза аммиака применяют двухстадийную сероочистку.



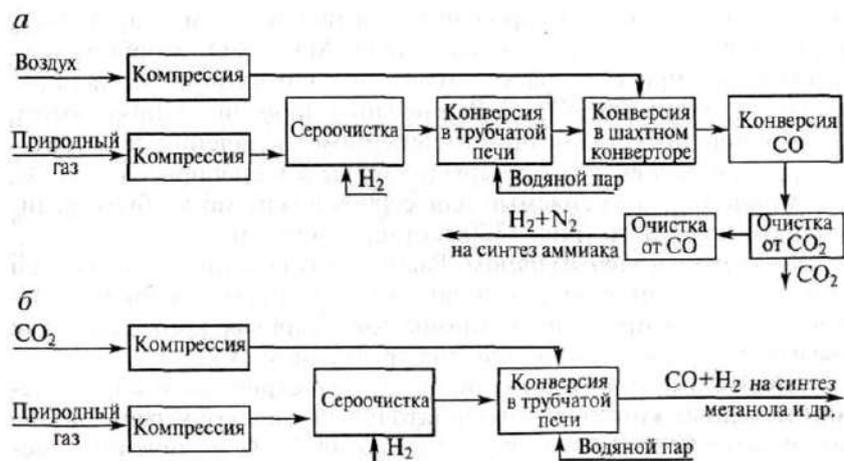
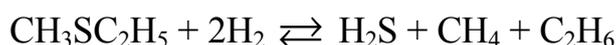
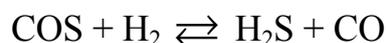
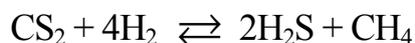
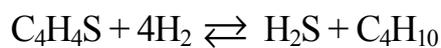
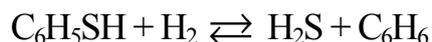
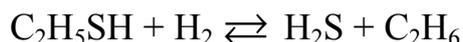


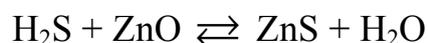
Рис. 2.1. Функциональные схемы синтеза аммиака (а) и метанола (б)

На первой стадии сераорганические соединения гидрируются с использованием алюмокобальтмолибденового или алюмоникельмолибденового катализатора при температуре 350...400 °С и давлении 2...4 МПа. При гидрировании протекают следующие реакции:



В условиях проведения процесса приведенные выше реакции можно считать необратимыми, т. е. достигается полное гидрирование.

На второй стадии образовавшийся сероводород при температуре 390...410 °С поглощается сорбентом на основе оксида цинка (ГИАП-10):



При температуре от 200 до 500 °С реакция необратима и можно обеспечить высокую степень очистки газа.

При повышенном содержании сернистых соединений в природном газе применяется очистка адсорбционным методом с использованием синтетических цеолитов (молекулярных сит). Наиболее подходящим для сероочистки является цеолит марки NaX, в состав которого входят оксиды Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>. Сорбция осуществляется при температуре, близкой к комнатной; регенерируют цеолиты при 300...400 °С. Регенерация проводится либо азотом, либо очищенным газом при по-



степенном увеличении температуры, причем основная масса серы (65 %) выделяется при 120...200 °С.

Аппараты, применяемые для сероочистки, могут быть радиально-го, полочного (рис. 2.2) или шахтного типа.

*Конверсия водяным паром.* Равновесный состав газовой смеси определяется температурой и давлением в системе, а также соотношением реагирующих компонентов. Паровая конверсия, как указывалось, может быть описана уравнением (2.5).

При атмосферном давлении и стехиометрическом соотношении исходных компонентов достаточно полная конверсия метана достигается при температуре примерно 800 °С. С увеличением расхода водяного пара такой же степени разложения метана можно достичь при более низких температурах.

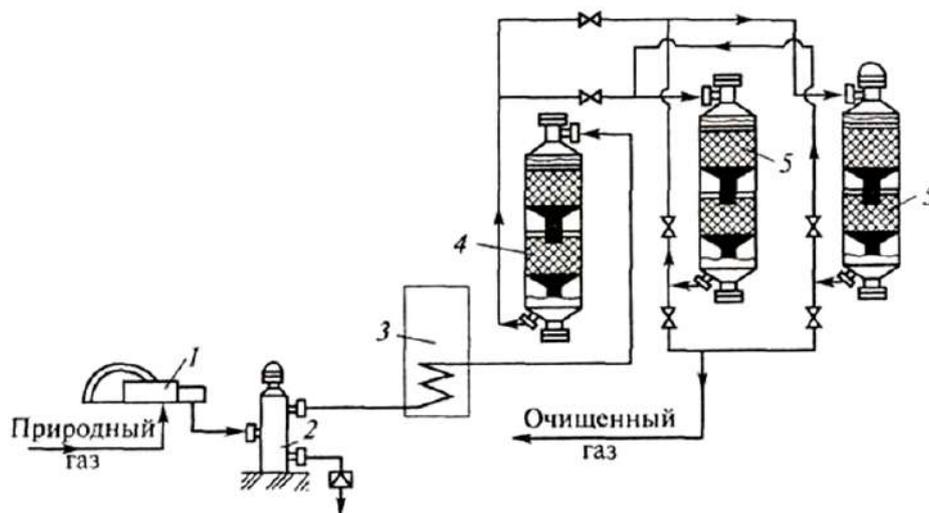


Рис. 2.2. Схема двухступенчатой сероочистки природного газа с использованием полочных адсорберов:

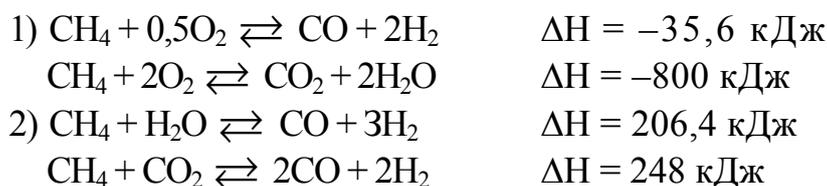
1 – газовый компрессор; 2 – сепаратор; 3 – подогреватель;  
4 – аппарат гидрирования; 5 – адсорбер с цинковым поглотителем

Применение давления существенно снижает полноту конверсии. Так, при давлении 3 МПа достаточно полная конверсия наблюдается лишь при температуре примерно 1100 °С.

В современных установках при давлении 2 МПа и выше при соотношении  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$  остаточное содержание метана после паровой конверсии составляет 8...10 %. Для достижения остаточного содержания  $\text{CH}_4$  примерно 0,5 % конверсию ведут в две стадии: паровая конверсия под давлением (первая стадия) и паровоздушная конверсия с использованием кислорода воздуха (вторая стадия). Получается синтез-газ стехиометрического состава, и отпадает необходимость в разделении воздуха для получения технологического кислорода и азота.



*Конверсия метана кислородом.* Для получения водорода конверсией метана кислородом необходимо провести процесс по реакции неполного окисления метана. Реакция протекает в две стадии:



Значения констант равновесия реакций первой стадии настолько велики, что эти реакции можно считать необратимыми. В связи с этим повышение концентрации кислорода в газовой смеси сверх стехиометрического не приводит к увеличению выхода продуктов.

Увеличение давления при конверсии кислородом, как и при конверсии водяным паром, термодинамически нецелесообразно. Чтобы при повышенных давлениях добиться высокой степени превращения метана, необходимо проводить процесс при более высоких температурах.

Рассмотренные процессы конверсии метана водяным паром и кислородом протекают с различным тепловым эффектом: реакции паровой конверсии эндотермические, требуют подвода теплоты; реакции кислородной конверсии экзотермические, причем выделяющейся теплоты достаточно не только для автотермического осуществления собственно кислородной конверсии, но и для покрытия расхода теплоты на эндотермические реакции паровой конверсии. Поэтому конверсию метана целесообразно проводить со смесью окислителей.

*Парокислородная, парокислородовоздушная и паровоздушная конверсия метана.* Автотермический процесс (без подвода теплоты извне) может быть осуществлен сочетанием конверсии метана в соответствии с экзотермической (2.4) и эндотермической (2.5) реакциями. Если в качестве окислителей используют водяной пар и кислород, процесс называется *парокислородной конверсией*, если водяной пар, кислород и воздух, то *парокислородовоздушной*.

Тот и другой процессы нашли применение в промышленной практике. При проведении парокислородной конверсии получают безазотистый конвертированный газ, при проведении парокислородовоздушной конверсии – конвертированный газ, содержащий азот в количестве, необходимом для получения стехиометрической азотоводородной смеси для синтеза аммиака, т. е. 75 % водорода и 25 % азота.

На рис. 2.3 показано влияние давления и избытка водяного пара на минимальную температуру, необходимую для получения синтез-газа стехиометрического состава с остаточным содержанием метана 0,5 %. При давлении 1...4 МПа увеличение соотношения водяного пара и метана в 2 раза позволяет снизить температуру конверсии на 55...60 °С.



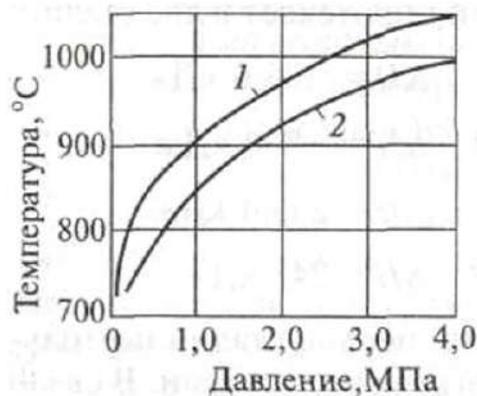


Рис. 2.3. Зависимость минимально необходимой температуры от давления при получении технологического газа для синтеза аммиака:

1 – при  $\text{CH}_4: \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ ; 2 – при  $\text{CH}_4: \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$

*Катализаторы конверсии метана.* Скорость взаимодействия метана с водяным паром и диоксидом углерода без катализатора чрезвычайно мала. В промышленных условиях процесс ведут в присутствии катализаторов, которые позволяют не только значительно ускорить реакции конверсии, но и при соответствующем избытке окислителей исключить протекание реакции  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ . Катализаторы отличаются друг от друга не только содержанием активного компонента, но также видом и содержанием других составляющих – носителей и промоторов.

Наибольшей каталитической активностью в данном процессе обладают никелевые катализаторы на носителе – глиноземе ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Никелевые катализаторы процесса конверсии метана выпускают в виде таблетированных и экструдированных колец Рашига. Так, катализатор марки ГИАП-16 имеет следующий состав: 25 % NiO, 57 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 % CaO, 8 % MgO.

Срок службы катализаторов конверсии при правильной эксплуатации достигает трех лет и более. Их активность снижается при действии различных каталитических ядов. Никелевые катализаторы наиболее чувствительны к действию сернистых соединений. Отравление происходит вследствие образования на поверхности катализатора сульфидов никеля, совершенно неактивных к реакции конверсии метана и его гомологов. Отравленный серой катализатор удается почти полностью регенерировать в определенных температурных условиях при подаче в реактор чистого газа. Активность зауглероженного катализатора можно восстановить, обрабатывая его водяным паром.

*Конверсия оксида углерода.* Процесс конверсии оксида углерода водяным паром протекает по уравнению (2.3). Как было показано выше, эта реакция частично осуществляется уже на стадии паровой конверсии метана, однако степень превращения оксида углерода при этом очень



мала и в выходящем газе содержится до 11 % CO и более. Для получения дополнительных количеств водорода и снижения до минимума концентрации оксида углерода в конвертированном газе осуществляют самостоятельную стадию каталитической конверсии CO водяным паром.

В соответствии с условиями термодинамического равновесия повысить степень конверсии CO можно удалением диоксида углерода из газовой смеси, увеличением содержания водяного пара или проведением процесса при возможно низкой температуре. Конверсия оксида углерода, как видно из уравнения реакции, протекает без изменения объема, поэтому повышение давления не вызывает смещения равновесия. Вместе с тем проведение процесса при повышенном давлении оказывается экономически целесообразным, поскольку увеличивается скорость реакции, уменьшаются размеры аппаратов, полезно используется энергия ранее сжатого природного газа.

Процесс конверсии оксида углерода с промежуточным удалением диоксида углерода применяется при производстве водорода с минимальным количеством примеси метана.

Концентрация водяного пара в газе обычно определяется количеством дозируемого на конверсию метана и оставшегося после ее протекания. Соотношение пар: газ перед конверсией CO в крупных агрегатах производства аммиака составляет 0,4...0,5. Проведение процесса при низких температурах – рациональный путь повышения равновесной степени превращения оксида углерода, но возможный только при наличии высокоактивных катализаторов. Следует отметить, что нижние предельные температуры процесса ограничены условиями конденсации водяного пара. В случае проведения процесса под давлением 2...3 МПа они составляют 180...200 °С. Снижение температуры ниже точки росы вызывает конденсацию влаги на катализаторе, что нежелательно.

Реакция конверсии CO сопровождается значительным выделением теплоты, что обусловило проведение процесса в две стадии при разных температурных режимах на каждой. На первой стадии высокой температурой обеспечивается высокая скорость конверсии большого количества оксида углерода; на второй стадии при пониженной температуре достигается высокая степень конверсии оставшегося CO. Теплота экзотермической реакции используется для получения пара.

Таким образом, нужная степень конверсии достигается при одновременном сокращении расхода пара.

Температурный режим на каждой стадии конверсии определяется свойствами применяемых катализаторов. На первой стадии используется среднетемпературный железохромовый катализатор, который выпускается в таблетированном и формованном видах.



Для железохромового катализатора ядами являются сернистые соединения. Сероводород реагирует с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , образуя сульфид железа  $\text{FeS}$ . Органические сернистые соединения в присутствии железохромового катализатора взаимодействуют с водяным паром с образованием сероводорода.

Помимо сернистых соединений отравляющее действие на железохромовый катализатор оказывают соединения фосфора, бора, кремния, хлора.

Низкотемпературные катализаторы содержат соединения меди, цинка, алюминия, иногда хрома. Известны двух-, трех-, четырех- и многокомпонентные катализаторы. В качестве добавок к указанным выше компонентам применяются соединения магния, титана, палладия, марганца, кобальта и др. Содержание меди в катализаторах колеблется от 20 до 50 % (в пересчете на оксид). Наличие в низкотемпературных катализаторах соединений алюминия, магния, марганца сильно повышает их стабильность, делает более устойчивыми к повышению температуры.

Перед эксплуатацией низкотемпературный катализатор восстанавливают оксидом углерода или водородом. При этом формируется его активная поверхность. Оксид меди и другие соединения меди восстанавливаются с образованием мелкодисперсной металлической меди, что, по мнению многих исследователей, и обуславливает его каталитическую активность.

Срок службы низкотемпературных катализаторов обычно не превышает двух лет. Одной из причин их дезактивации является рекристаллизация под действием температуры и реакционной среды. При конденсации влаги на катализаторе происходит снижение его механической прочности и активности. Потеря механической прочности сопровождается разрушением катализатора и ростом гидравлического сопротивления реактора. Соединения серы, хлора, а также ненасыщенные углеводороды и аммиак вызывают отравление низкотемпературных катализаторов. Концентрация сероводорода не должна превышать  $0,5 \text{ мг/м}^3$  исходного газа.

*Технологическое оформление конверсии природного газа.* В азотной промышленности используется конверсия природного газа при повышенном давлении, включающая в себя конверсию оксида углерода. В результате снижается расход энергии на сжатие конвертированного газа, объем которого существенно больше объема исходных газов; уменьшаются размеры аппаратов, коммуникаций и арматуры; полнее рекуперируется теплота влажных газов (т. к. повышается температура конденсации водяных паров), упрощается конструкция азотоводородного компрессора, что создает предпосылки для сооружения агрегатов



большой единичной мощности с использованием принципов энерготехнологии. Последнее позволяет снизить себестоимость продукции и капитальные вложения и резко повысить производительность труда.

Широкое применение в мировой и отечественной азотной промышленности получил процесс двухступенчатой паровой и паровоздушной каталитической конверсии под давлением. На его основе созданы крупнотоннажные агрегаты по энерготехнологической схеме с глубокой рекуперацией теплоты каталитических реакций конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ , метанирования и синтеза аммиака.

На рис. 2.4 приведена схема агрегата двухступенчатой конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  под давлением производительностью 1360 т аммиака в сутки.

Природный газ сжимают в компрессоре 1 до давления 4,6 МПа, смешивают с азотоводородной смесью (*авс*: газ = 1:10) и подают в огневой подогреватель 2, где реакционная смесь нагревается от 130...140 до 370...400 °С. Для обогрева используют природный или другой горючий газ. Далее нагретый газ подвергают очистке от сернистых соединений: в реакторе 3 на алюмокобальтмолибденовом катализаторе проводится гидрирование сераорганических соединений до сероводорода, а затем в адсорбере 4 сероводород поглощается сорбентом на основе оксида цинка. Обычно устанавливают два адсорбера, соединенные последовательно или параллельно. Один из них может отключаться на загрузку свежего сорбента. Содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в очищенном газе не должно превышать 0,5 мг/м<sup>3</sup> газа.

Очищенный газ смешивается с водяным паром в отношении 1:3,7 и полученная парогазовая смесь поступает в конвекционную зону трубчатой печи 12. В радиационной камере печи размещены реакционные трубы 11, заполненные катализатором конверсии метана, и горелки, в которых сжигается природный или горючий газ. Полученные в горелках дымовые газы обогревают трубы с катализатором, затем теплота этих газов дополнительно рекуперирована в конвекционной камере, где размещены подогреватели парогазовой 10 и паровоздушной 9 смеси, перегреватель пара высокого давления 8, подогреватели питательной воды высокого давления 7 и природного газа 6.

Парогазовая смесь нагревается в подогревателе 10 до температуры 525 °С и затем под давлением 3,7 МПа распределяется сверху вниз по большому числу параллельно включенных труб, заполненных катализатором. Выходящая из трубчатого реактора парогазовая смесь содержит 9...10 %  $\text{CH}_4$ . При температуре 850 °С конвертированный газ поступает в конвертор метана II ступени 13 – реактор шахтного типа. В его верхнюю часть компрессором 19 подается технологический воздух, нагретый в конвекционной зоне печи до 480...500 °С. Парогазовая и паровоздушная



смеси поступают в реактор отдельными потоками в соотношении, требуемом для обеспечения почти полной конверсии метана и получения технологического газа с соотношением  $(CO + H_2) : N_2 = 3,05 \dots 3,10$ .

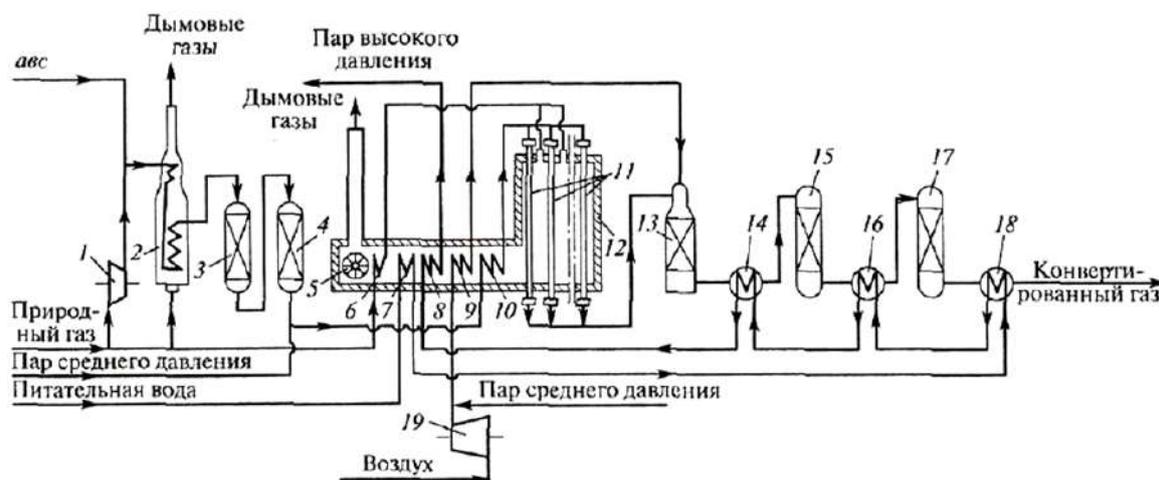


Рис. 2.4. Принципиальная схема агрегата двухступенчатой конверсии природного газа:

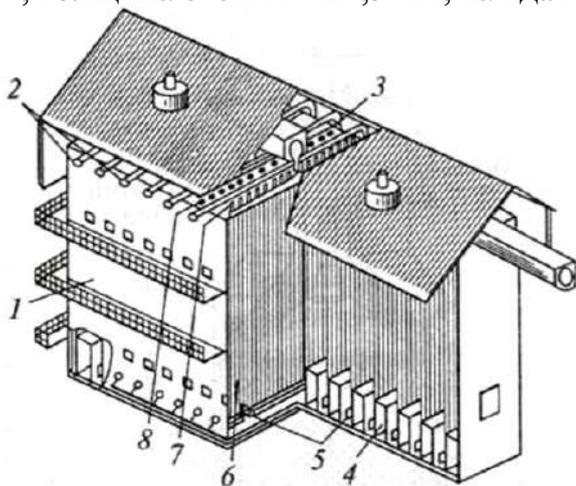
- 1 – компрессор природного газа; 2 – огневой подогреватель;  
 3 – реактор гидрирования сернистых соединений; 4 – адсорбер; 5 – дымосос;  
 6, 7, 9, 10 – подогреватели соответственно природного газа, питательной воды, паровоздушной и парогазовой смесей; 8 – пароперегреватель; 11 – реакционные трубы; 12 – трубчатая печь (конвертор метана I ступени); 13 – шахтный конвертор метана II ступени; 14, 16 – паровые котлы; 15, 17 – конверторы оксида углерода соответственно I и II ступеней; 18 – теплообменник;  
 19 – компрессор воздуха

Содержание водяного пара соответствует соотношению пар : газ = 0,7 : 1. При температуре примерно 1000 °С газ направляется в котел-утилизатор 14, вырабатывающий пар давлением 10,5 МПа. Здесь реакционная смесь охлаждается до 380...420 °С и идет в конвертор CO I ступени 75, где на железохромовом катализаторе протекает конверсия основного количества оксида углерода водяным паром. Выходящая из реактора при температуре 450 °С газовая смесь содержит примерно 3,6 % CO. В паровом котле 16, в котором также вырабатывается пар давлением 10,5 МПа, парогазовая смесь охлаждается до 225 °С и подается в конвертор CO II ступени 17, заполненный низкотемпературным катализатором, где содержание CO снижается до 0,5 %. Конвертированный газ на выходе из конвертора 17 имеет следующий состав (%):  $H_2$  – 61,7; CO – 0,5;  $CO_2$  – 17,4;  $N_2 + Ar$  – 20,1;  $CH_4$  – 0,3. После охлаждения и дальнейшей утилизации теплоты конвертированный газ при температуре окружающей среды и давлении 2,6 МПа поступает на очистку.



Двухступенчатая паровая и паровоздушная каталитическая конверсия углеводородных газов и оксида углерода под давлением является первой стадией схемы производства аммиака. Теплота химических процессов стадий конверсии  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ , метанирования и синтеза аммиака используется для нагрева воды высокого давления и получения перегретого пара давлением 10,5 МПа. Пар, поступая в паровые турбины, приводит в движение компрессоры и насосы производства аммиака, а также служит для технологических целей.

Основным видом оборудования агрегата конверсии является трубчатая печь. Трубчатые печи различаются по давлению, типу трубчатых экранов, форме топочных камер, способу обогрева, расположению камер конвективного подогрева исходных потоков и т. д. Распространены следующие типы трубчатых печей: многорядная, террасная двухъярусная, многоярусная с внутренними перегородками, панельными горелками. В современных производствах синтетического аммиака и метанола чаще всего применяют прямоточные многорядные трубчатые печи с верхним пламенным обогревом. Многорядная печь (рис. 2.5) состоит из камеры радиации и камеры конвекции и соединена дымоходом с дымососом и дымовой трубой. Печь имеет наружный металлический кожух 1. Длина печи – 26,1 м, ширина радиационной камеры – 21,5 м, строительная высота этой камеры – 18,3 м. К камере конвекции пристроен пусковой котел высокого давления, в котором получают пар давлением 10,5 МПа. Он служит для пуска установки и, в случае необходимости, выработки некоторого количества пара при эксплуатации агрегата. В камере радиации вертикально размещены 12 рядов труб 6 (504 трубы), внутренний диаметр которых 71 мм, толщина стенки – 21,5 мм, каждая труба имеет высоту 10,75 м.



*Рис. 2.5. Топочная камера многорядной трубчатой печи:*

- 1 – кожух; 2 – коллекторы парогазовой смеси; 3 – коллектор конвертированного газа; 4 – сборные дымоходы; 5 – нижние секционные коллекторы; 6 – реакционные трубы; 7 – газоотводящие трубы; 8 – горелки*



Трубы заполнены катализатором, общий объем которого составляет  $20,4 \text{ м}^3$ . Катализатор представляет собой кольца с наружным диаметром 15 мм, внутренним диаметром 7 мм, высотой 12 мм. Допустимая температура нагревания трубы при давлении 3,7 МПа  $930 \text{ }^\circ\text{C}$ . Трубы изготовлены методом центробежного литья. Сплав содержит 24...28 % хрома и 18...22 % никеля. Способ присоединения труб к коллекторам 2 позволяет им свободно удлиняться в результате нагревания. В верхнем своде камеры радиации между рядами реакционных труб для их обогрева расположены 260 инжекционных горелок 8 факельного типа, а также газотводящие грубы 7.

В камере конвекции П-образного типа размещены четыре подогревателя и пароперегреватель высокого давления, обогреваемые дымовыми газами, которые поступают из камеры радиации по сборным дымоходам 4 при начальной температуре  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  и покидают трубчатую печь при температуре  $160...200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Объем дымовых газов –  $400 \text{ тыс. м}^3/\text{ч}$ . В дымоходе перед камерой и в камере конвекции также имеются горелки, обеспечивающие при необходимости дополнительный подвод теплоты.

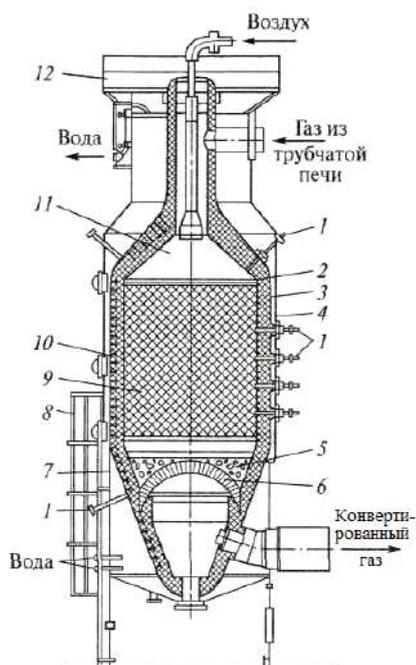


Рис. 2.6. Шахтный конвертор метана (конвертор метана II ступени):

- 1 – термопары; 2 – защитный слой;
- 3 – корпус; 4 – водяная рубашка;
- 5 – шары из глинозема; 6 – свод;
- 7 – опора; 8 – лестница; 9 – катализатор;
- 10 – футеровка; 11 – смесительная камера; 12 – верхняя площадка для обслуживания

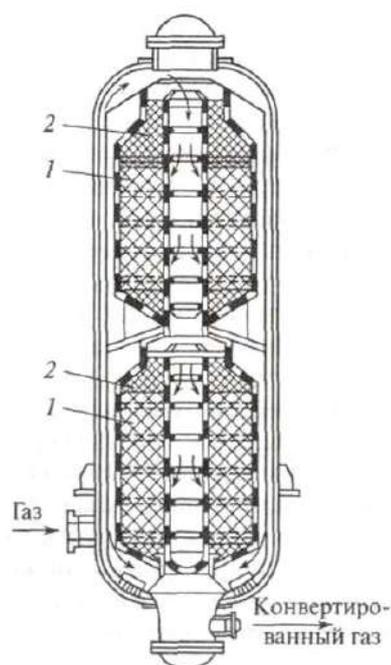


Рис. 2.7. Радиальный конвертор

- оксида углерода, работающий под давлением 2,0 МПа:
- 1 – основные слои катализатора;
- 2 – запасные слои катализатора



Конвертор метана II ступени (рис. 2.6) представляет собой вертикальный аппарат, в верхней части которого расположена смесительная камера 11. В нижней конусной части аппарата выложен свод 6, на который укладываются шары из глинозема 5, а на них никелевый катализатор 9 в форме колец общим объемом 38,5 м<sup>3</sup>. Внутри аппарат футерован жаропрочным бетоном 10, снаружи он имеет водяную рубашку 4, не допускающую опасных перегревов корпуса при дефектах футеровки. Внутренний диаметр аппарата – 3,7 м, высота его (с опорой) – 17,4 м.

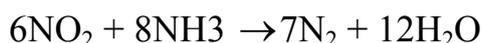
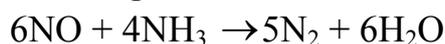
В радиальных реакторах (рис. 2.7) катализатор располагают в корзинах, образованных коаксиально расположенными центральной трубой и наружной обечайкой, рабочие поверхности которых перфорированы и покрыты сеткой со стороны катализатора. Между корпусом реактора и наружной обечайкой катализаторной корзины образуется кольцевой канал, по которому отводят продукты реакции или вводят сырье.

Таким образом, в радиальном реакторе имеет место сложное движение потока одновременно в осевом направлении (по кольцевому каналу и центральной трубе) и радиальном (через слой катализатора).

### § 2.3. Очистка отходящих газов от оксидов азота

Отходящие газы крупных агрегатов производства аммиака образуются в результате сжигания природного газа в огневом подогревателе сероочистки и в трубчатой печи паровой конверсии. В этих газах имеются оксиды азота, количество которых в значительной степени зависит от соотношения воздуха и природного газа, а также от объема добавляемых к природному газу танковых и продувочных газов, содержащих аммиак, в определенных условиях превращающийся в оксиды азота. Объем дымовых газов составляет примерно 375 тыс. м<sup>3</sup>/ч, в них содержится 0,01...0,05 % оксидов азота. Допустимая концентрация оксидов азота в выбрасываемых газах на сегодня составляет 0,005 %.

Отходящие газы аммиачного производства очищают по методу каталитического восстановления при умеренных температурах. Восстановителем служит аммиак, с помощью которого происходит восстановление оксидов азота до элементарного азота по следующим реакциям:



Восстановление проводят при избыточном содержании аммиака по сравнению со стехиометрическим для обеспечения высоких степеней превращения оксидов. Для процесса очистки используют алюмованадиевый и алюмомарганцевованадиевый катализаторы, срок службы которых примерно 5 лет.



Необходимо достаточно точно регулировать температуру процесса (180...320 °С), т. к. при низких температурах возможны образование и отложение нитрит-нитрата аммония, при высоких температурах будет происходить окисление аммиака до оксидов азота.

Газы для очистки при производстве аммиака (рис. 2.8) отбираются из определенной зоны дымовой трубы 1 при температуре примерно 200 °С, для чего в ней установлена сплошная перегородка 2, и направляют в смеситель аммиака с дымовыми газами 3. Аммиак дозируется в газы из блока подготовки 5, состоящего из испарителя аммиака и аппарата для его очистки от масла и катализаторной пыли. Основным аппаратом в схеме является каталитический реактор 4, который должен иметь высокую пропускную способность и низкое гидравлическое сопротивление. Наибольшее применение нашли радиальные реакторы.

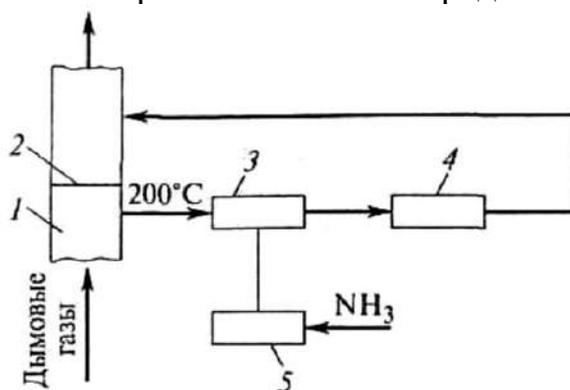


Рис. 2.8. Схема очистки дымовых газов от оксидов азота:

1 – дымовая труба; 2 – перегородка; 3 – смеситель аммиака с дымовыми газами;  
4 – каталитический реактор; 5 – блок дозирования аммиака

Расход аммиака на очистку 1000 м<sup>3</sup> газа при содержании оксидов азота 0,1 % составляет 0,85...0,9 кг. Степень восстановления оксидов азота достигает 98 %.

## § 2.4. Очистка конвертированного газа от оксидов углерода

Для удаления из азотоводородной смеси оксидов углерода применяют абсорбционные, адсорбционные и каталитические методы очистки.

**Очистка газа от диоксида углерода.** Способ очистки от CO<sub>2</sub> определяется технологией производства. Сначала широкое распространение получила водная очистка под давлением. Основной ее недостаток – большой расход электроэнергии вследствие низкой растворимости CO<sub>2</sub> в воде. Как правило, после водной промывки требуется доочистка газа другими способами, например растворами щелочи.

Наиболее широко применяют процессы очистки газов от CO<sub>2</sub> растворами моноэтаноламина (МЭА) и поташа (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Эти хемосорбенты обла-



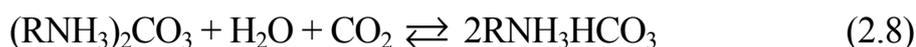
дают высокими емкостью и селективностью. Их недостаток – большой расход теплоты на 1 м<sup>3</sup> очищаемого газа при высокой концентрации диоксида углерода в исходной смеси. В связи с этим на некоторых установках для очистки газов с высоким содержанием CO<sub>2</sub> используют органические растворители: пропилен-карбонат («флюор-процесс»), N-метилпирролидон («пуризол»), диметиловый эфир («селексол»), захлаженный метанол («ректизол»).

Разработаны и внедрены процессы очистки растворами алканоламинов в органических растворителях (для повышения концентрации активного компонента в растворе). Нашли применение процесс «амизол» (раствор диэтанолamina и моноэтанолamina в метаноле) и др.

Во всех перечисленных методах очистки газов, за исключением абсорбции раствором NaOH, в качестве побочного продукта получают диоксид углерода, который находит широкое использование, например, в производстве карбамида.

В отечественной азотной промышленности наибольшее распространение получили процессы очистки от CO<sub>2</sub> растворами моноэтанолamina и горячими активированными растворами поташа.

*Моноэтанолaminовая очистка.* Этот способ очистки основан на том, что водные растворы моноэтанолamina образуют с диоксидом углерода карбонаты и гидрокарбонаты, которые при температуре выше 100 °С диссоциируют, выделяя диоксид углерода. Процесс может быть описан следующими реакциями:



где R – OHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

Как следует из реакций, 1 моль амина связывает 1 моль диоксида углерода. Степень карбонизации насыщенного раствора моноэтанолamina при атмосферном давлении составляет 0,4...0,5, а при давлении 2,5...3,0 МПа – 0,6...0,75.

Для очистки от CO<sub>2</sub>, как правило, применяют 20%-й раствор моноэтанолamina. Растворы более высокой концентрации использовать нецелесообразно по следующим причинам: резко усиливается коррозия оборудования, возрастают потери растворителя, увеличивается вязкость раствора, что ухудшает смачивание насадки и снижает коэффициент абсорбции.

Растворы моноэтанолamina обладают высокой поглотительной способностью даже при малых парциальных давлениях CO<sub>2</sub> в исходном газе, следовательно, способ пригоден для очистки газов и при атмосферном давлении.



Выше указывалось, что при температуре выше 100 °С реакции (2.7) и (2.8) идут справа налево с выделением диоксида углерода. На этом основана регенерация моноэтаноламиновых растворов. Для проведения процесса регенерации необходимо подвести теплоту в количестве, которое можно определить из уравнения теплового баланса регенерации:

$$Q_p = Q_h + Q_{\text{дес}} + Q_{\text{пар}} + Q_{\text{п}},$$

где  $Q_p$  – теплота регенерации раствора;  $Q_h$  – теплота нагрева раствора до температуры регенерации;  $Q_{\text{дес}}$  – теплота десорбции  $\text{CO}_2$ , отгоняемого из раствора;  $Q_{\text{пар}}$  – теплота парообразования (испарения воды) при отгонке  $\text{CO}_2$ ;  $Q_{\text{п}}$  – теплопотери в окружающую среду.

Следует отметить, что при моноэтаноламиновой очистке основные энергетические затраты связаны с расходом теплоты на регенерацию абсорбента. Для сокращения этого расхода и снижения стоимости очистки в промышленных условиях стремятся возможно полнее рекуперировать теплоту горячего регенерированного раствора,  $\text{CO}_2$  и водяного пара. Тепловые потери в окружающую среду снижают теплоизоляцией горячей аппаратуры и коммуникаций.

Основными технологическими параметрами моноэтаноламиновой очистки являются давление абсорбции и регенерации, температура, концентрация раствора, степень карбонизации. Выбору этих параметров при производстве аммиака уделяется большое внимание, т. к. они определяют надежность и экономичность процесса.

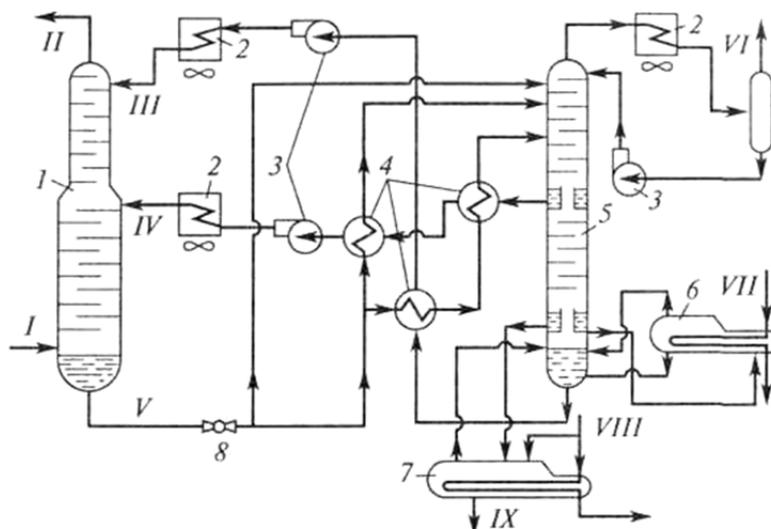
Особенности схемы очистки зависят в значительной мере от общей схемы производства. В производствах аммиака и водорода с низкотемпературной конверсией  $\text{CO}$  очистка от  $\text{CO}_2$  проводится под давлением 1,0...3,0 МПа до остаточного содержания диоксида углерода 0,01...0,1 % с последующей тонкой очисткой от  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  метанированием.

В схемах парокислородной каталитической конверсии при атмосферном давлении с последующей промывкой газа жидким азотом необходима предварительная тонкая очистка от диоксида углерода. В этом случае применяют моноэтаноламиновую очистку, состоящую из двух стадий. На первой стадии под давлением, близком к атмосферному, конвертированный газ очищают от  $\text{CO}_2$  до его содержания 3...5 %, на второй стадии под давлением 2,8 МПа ведут тонкую очистку до остаточного содержания  $\text{CO}_2$  0,004 %.

При конверсии под давлением с промывкой газа жидким азотом также применяют очистку в две стадии, но при одинаковом давлении газа на обеих стадиях.

В современных технологических линиях мощностью 1360 т аммиака в сутки моноэтаноламиновая очистка ведется по схеме с разделенными потоками поглотительного раствора (рис. 2.9).





*Рис. 2.9. Схема моноэтаноламиновой очистки конвертированного газа от диоксида углерода:*

*1 – абсорбер; 2 – воздушный холодильник; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – регенератор; 6 – кипятильник; 7 – смолыделитель; 8 – дроссель; I – конвертированный газ; II – очищенный газ; III – глубокорегенерированный раствор; IV – груборегенерированный раствор; V – насыщенный раствор; VI – диоксид углерода; VII – теплоноситель; VIII – пар; IX – кубовый остаток*

Конвертированный газ под давлением 2,8 МПа при температуре 25...40 °С поступает в абсорбер 7, оборудованный ситчатыми тарелками с высоким барботажным слоем. Абсорбер состоит из двух секций. В нижней секции проводится очистка газа до 5...7 % CO<sub>2</sub> груборегенерированным раствором, который, насытившись диоксидом углерода в верхней секции, смешивается с потоком груборегенерированного раствора и поступает на орошение нижней секции. Степень карбонизации насыщенного раствора на выходе из абсорбера составляет 0,65 моль CO<sub>2</sub>/моль амина. Этот раствор разветвляется на три потока. Первый (примерно 10 %) направляется на одну из верхних тарелок регенератора 5 (холодный байпас). Второй поток (примерно 45 %) нагревается до 90...95 °С в теплообменнике 4 и подается в среднюю часть регенератора. Третий поток, равный второму, дополнительно нагревается до 104...107 °С и поступает в регенератор ниже второго потока (на 18-ю тарелку). В верхней части регенератора происходит грубая регенерация раствора до содержания диоксида углерода 0,3...0,35 моль/моль амина. Затем раствор делится на два приблизительно равных потока. Один поток поступает в межтрубное пространство теплообменника 4, где охлаждается до 70 °С, и далее насосом 3 прокачивается через воздушный холодильник 2 и при температуре 40 °С подается на орошение нижней секции абсорбера. Другой поток через переливные трубы внутри регенера-



тора поступает в нижнюю секцию, в которой продолжается процесс регенерации раствора.

Окончательная десорбция  $\text{CO}_2$  из раствора происходит в кипятильнике 6, обогреваемом обычно конвертированным газом. Глубоко регенерированный раствор охлаждается до  $70\text{ }^\circ\text{C}$  в теплообменнике 4 и насосом 3 подается в воздушный холодильник 2, где охлаждается до  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Охлажденный раствор поступает на орошение верхней секции абсорбера.

Парогазовая смесь выходит из регенератора при температуре  $75\text{...}85\text{ }^\circ\text{C}$  под давлением  $0,17\text{ МПа}$  и охлаждается в воздушном холодильнике, где конденсируются водяные пары, отделяемые в сепараторе, из которого выводят охлажденный диоксид углерода.

Из нижней части регенератора непрерывно выводится  $0,5\text{...}1\%$  циркулирующего раствора, который направляют в специальный аппарат – смолывыделитель 7, где при постепенном повышении температуры до  $145\text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии острого пара проводится отгонка моноэтаноламина от образовавшихся в процессе работы высокомолекулярных смолистых веществ. Пары моноэтаноламина и воды из смолывыделителя поступают в куб регенератора.

Разгонка раствора моноэтаноламина, которая предусматривается во всех современных установках, является главным средством снижения потерь амина, предотвращения вспенивания и снижения коррозии. Основное преимущество моноэтаноламиновой очистки – возможность выполнения тонкой очистки и использования аппаратуры с относительно небольшими размерами.

*Очистка горячими активированными растворами поташа.* В основе метода лежит обратимая реакция



Процесс ведут при повышенных температурах, т. к. при этом возрастает растворимость поташа в воде и увеличивается скорость хемосорбции.

Было показано, что скорость поглощения  $\text{CO}_2$  горячим раствором поташа существенно увеличивается при введении в него некоторых добавок. Применявшиеся ранее в качестве добавок соединения мышьяка (III) в настоящее время не используются из-за их токсичности. Широкое распространение получила очистка горячим раствором поташа с добавкой диэтаноламина (ДЭА). Наиболее эффективен водный раствор, содержащий  $25\text{...}28\%$   $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $1,5\text{...}2\%$  ДЭА. Для уменьшения коррозии в раствор добавляют оксид ванадия, содержание которого составляет доли процента.



На рис. 2.10 приведена упрощенная двухпоточная схема, применяемая в агрегатах синтеза аммиака мощностью 1360 т/сут.

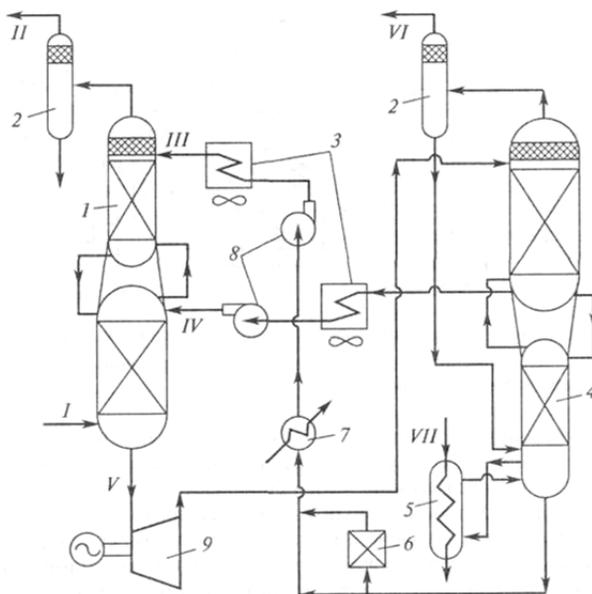


Рис. 2.10. Схема очистки конвертированного газа от оксидов углерода горячим раствором поташа:

- 1 – абсорбер; 2 – сепаратор; 3 – воздушный холодильник; 4 – регенератор;  
 5 – кипятильник; 6 – фильтр; 7 – теплообменник; 8 – насос;  
 9 – гидравлическая турбина; I–VII – см. рис. 2.9

Конвертированный газ I, содержащий 17...18 %  $\text{CO}_2$  под давлением 2,8 МПа и при температуре примерно 80 °С поступает в нижнюю часть абсорбера I, орошаемую груборегенерированным раствором IV и раствором, прошедшим верхнюю секцию абсорбера. В нижней секции газ очищается до 1,7...2 %  $\text{CO}_2$  и направляется в верхнюю секцию, орошаемую глубокорегенерированным раствором III. Здесь газ очищается до конечного содержания диоксида углерода не выше 0,1 %. Освобожденный от  $\text{CO}_2$  газ проходит сепаратор 2, где частицы раствора, увлеченные газовым потоком, сепарируются и возвращаются в цикл раствора, а газ направляется на метанирование.

Десорбция  $\text{CO}_2$  из раствора происходит при снижении давления в гидравлической турбине 9 с 2,8 до 0,65 МПа и при кипячении. Груборегенерированный раствор IV после верхней секции регенератора (80 %) отбирается и подается в нижнюю секцию абсорбера. Остальные 20 % раствора регенерируются в нижней секции регенератора и кипятильнике 5. Давление в кубе регенератора составляет 0,17 МПа. Глубокорегенерированный раствор III охлаждается в теплообменнике 7 и воздушном холодильнике 3 и подается в верхнюю часть абсорбера. Около 2 % от общего потока раствора проходит непрерывную фильтрацию на активном угле в фильтре 6.



Диоксид углерода в смеси с водяным паром при температуре приблизительно  $102\text{ }^{\circ}\text{C}$  выходит из регенератора, охлаждается, отделяется в сепараторе 2 от брызг растворителя и либо используется в производстве, либо выбрасывается в атмосферу.

**Очистка газа от оксида углерода.** После удаления диоксида углерода конвертированный газ поступает на очистку от  $\text{CO}$ . Ранее для очистки от оксида углерода широко применялась абсорбция медно-аммиачными растворами. Этот способ очистки отличается невысокой интенсивностью и сложностью поддержания технологического режима. В современных агрегатах получила распространение промывка газа жидким азотом. В этом процессе одновременно с оксидом углерода жидкий азот растворяет метан и аргон, в результате получается азотоводородная смесь, тщательно очищенная от каталитических ядов и инертвов. Содержание оксида углерода в такой смеси не превышает  $20\text{ см}^3/\text{м}^3$ .

В агрегате промывки газа жидким азотом (рис. 2.11) конвертированный газ охлаждается в предаммиачном теплообменнике потоком азотированной смеси. Сконденсировавшаяся при этом влага отделяется в сепараторе 2. Дальнейшее охлаждение газа происходит в аммиачном холодильнике 3 вследствие испарения в трубном пространстве аммиака, затем в теплообменнике 4 до температуры  $-186\text{ }^{\circ}\text{C}$  потоком холодной азотоводородной смеси. Далее газ проходит испаритель 5, где охлаждается до  $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$  фракцией оксида углерода. Из конвертированного газа конденсируются  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{Ar}$ . Затем газ поступает в промывную колонну 6, орошаемую сверху чистым жидким азотом. Колонна имеет большое число тарелок. Здесь происходит окончательное освобождение газа от  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{Ar}$ , которые растворяются в жидком азоте.

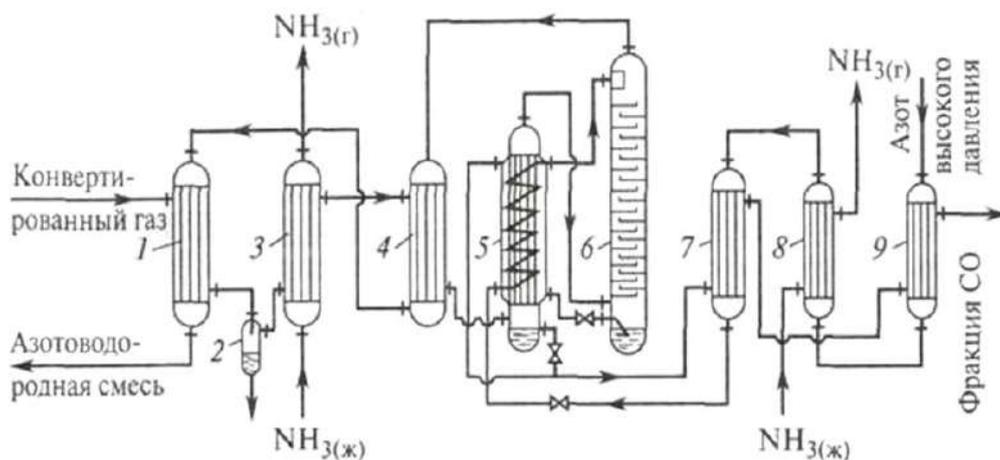


Рис. 2.11. Схема агрегата промывки синтез-газа жидким азотом:  
1, 4, 7, 9 – теплообменники; 2 – сепаратор; 3, 8 – аммиачные холодильники;  
5 – испаритель; 6 – промывная колонна



Очищенная азотоводородная смесь при  $-190\dots-193\text{ }^{\circ}\text{C}$  по выходе из промывной колонны поступает в теплообменники 4 и 1 для охлаждения конвертированного газа и затем при  $20\dots30\text{ }^{\circ}\text{C}$  идет на синтез аммиака.

Чистый газообразный азот, сжатый до 19,6 МПа, охлаждается фракцией оксида углерода в теплообменнике 9, а затем в аммиачном холодильнике 8 до  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Пройдя влагоотделитель, осушитель и фильтр (на схеме не показаны), азот высокого давления охлаждается до  $-184\text{ }^{\circ}\text{C}$  фракцией СО в теплообменнике 7, дросселируется до давления 2,6 МПа, дополнительно охлаждается при этом, проходит змеевик испарителя 5, полностью сжижается и поступает на орошение колонны 6.

Жидкая фракция СО, выходящая из нижней части промывной колонны 6, дросселируется до 0,05 МПа и присоединяется к основному потоку фракции СО, выходящей из испарителя 5. Затем холод этой фракции рекуперируется в теплообменниках 7 и 9.

**Метанирование.** Тонкую очистку азотоводородной смеси от СО и СО<sub>2</sub> на современных установках синтеза ведут каталитическим гидрированием этих соединений до метана в агрегате метанирования. Процесс основан на следующих реакциях:



Гидрирование осуществляют на никельалюминиевом катализаторе при  $250\dots350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В этих условиях реакции необратимы и идут до конца с выделением большого количества теплоты. Катализатор выпускают в виде таблеток размером от 4...5 до 8...10 мм.

В установке каталитического гидрирования (метанирования) (рис. 2.12) газ под давлением 2,7...2,8 МПа нагревается в теплообменниках 1 и 2 до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  парогазовой смесью и подается сверху в реактор метанирования 3. Это вертикальный цилиндрический сосуд диаметром 3,8 м и высотой 7,6 м, в котором размещают до  $40\text{ м}^3$  катализатора. Очищенная азотоводородная смесь нагревается теплотой реакции гидрирования до  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , отдает свою теплоту, проходя последовательно подогреватель воды высокого 4 и низкого 5 давления и воздушный холодильник 6. Затем газовую смесь направляют во влагоотделитель 7 для удаления воды, сконденсировавшейся при охлаждении. При температуре  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  азотоводородная смесь поступает на сжатие в компрессор высокого давления и далее на синтез аммиака.



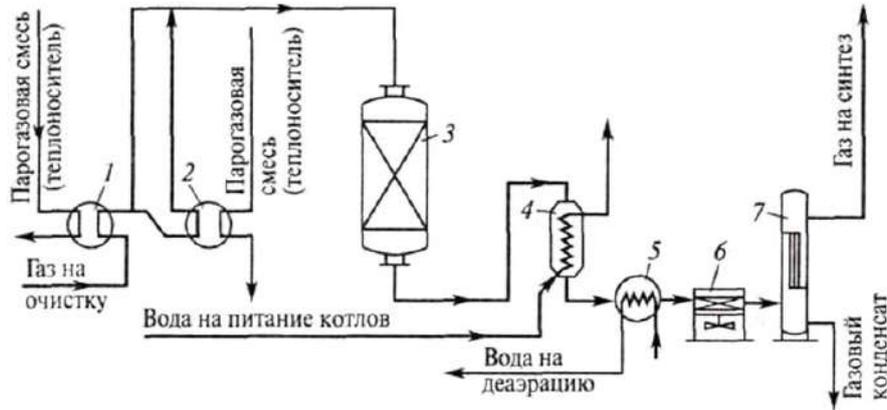


Рис. 2.12. Схема установки каталитического гидрирования:  
1, 2 – теплообменники; 3 – метанатор; 4, 5 – подогреватели воды;  
6 – воздушный холодильник; 7 – влагоотделитель

Процесс метанирования отличается простотой, легкостью управления, хорошо сочетается со схемой синтеза аммиака.

## § 2.5. Синтез аммиака

Аммиак – ключевой продукт различных азотсодержащих веществ, применяемых в промышленности и сельском хозяйстве; на нем полностью базируется азотно-туковая отрасль (рис. 2.13).

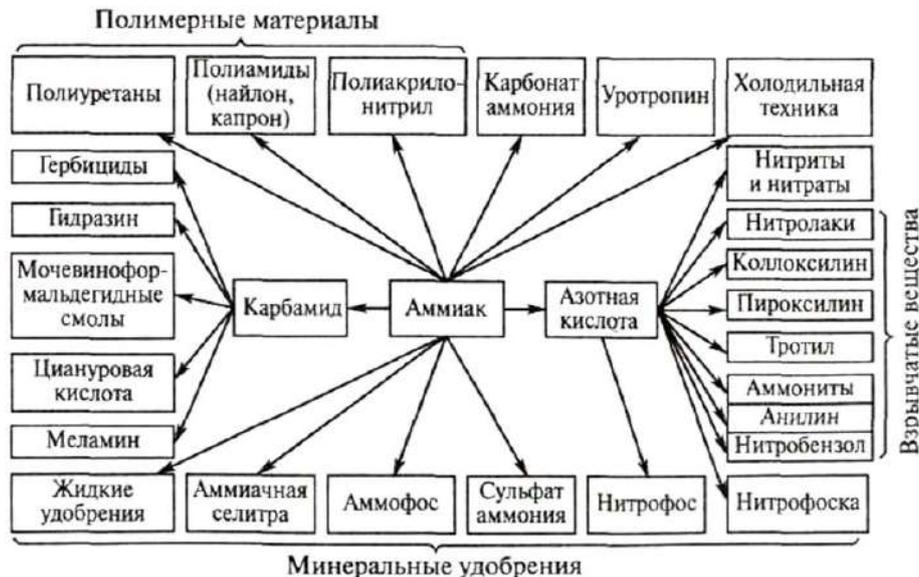
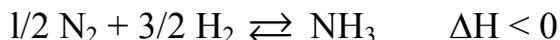


Рис. 2.13. Продукты, получаемые из аммиака, и области его применения

Состав аммиака был установлен К. Бертолле в 1784 г. Аммиак  $\text{NH}_3$  – основание, умеренно сильный восстановительный агент и эффективный комплексообразователь по отношению к катионам, обладающим вакантными связывающими орбиталями.



**Физико-химические основы процесса.** Синтез аммиака из элементов осуществляется по уравнению реакции



Реакция обратимая, экзотермическая, характеризуется большим отрицательным энтальпийным эффектом ( $\Delta H_{298} = -91,96$  кДж/моль) и при высоких температурах становится еще более экзотермической ( $\Delta H_{725} = -112,86$  кДж/моль). Согласно принципу Ле Шателье при нагревании равновесие смещается влево, в сторону уменьшения выхода аммиака. Изменение энтропии в данном случае тоже отрицательно [ $\Delta S_{298} = -198,13$  кДж/(моль · К)] и не благоприятствует протеканию реакции. При отрицательном значении  $\Delta S$  повышение температуры уменьшает вероятность протекания реакции, т. к.  $\Delta S$  определяет характер зависимости  $\Delta G$  от температуры:

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}.$$

Реакция синтеза аммиака протекает с уменьшением объема. Основываясь на принципе Ле Шателье, можно сделать вывод, что в условиях равновесия содержание аммиака в смеси будет больше при высоком давлении, чем при низком.

Использование константы равновесия позволяет количественно оценить степень предсказываемых изменений. Для реакции синтеза константа равновесия рассчитана по равновесным данным, определенным экспериментально. Зависимость константы равновесия от температуры и давления показана в табл. 2.1.

Таблица 2.1

*Константа равновесия реакции синтеза аммиака*

Температура, °С	Давление, МПа					
	0,98	4,9	9,8	29,4	58,8	98,1
200	0,64880	0,69780	0,73680	0,91200	2,49300	10,35000
300	0,06238	0,06654	0,06966	0,08667	0,17330	0,51340
400	0,01282	0,01310	0,01379	0,01717	0,02761	0,06035
500	0,00378	0,00384	0,00409	0,00501	0,00646	0,00978
600	0,00152	0,00146	0,00153	0,00190	0,00200	0,00206
700	0,00071	0,00066	0,00070	0,00087	0,00085	0,00052



$$K_p = \frac{\rho_{\text{NH}_3, e}}{\rho_{\text{N}_2, e}^{1/2} \rho_{\text{H}_2, e}^{3/2}}. \quad (2.9)$$

Зная числовые значения константы равновесия, можно вычислить равновесную концентрацию аммиака при любых температурах и давлениях. Обозначив через  $x_e$  молярную долю аммиака в равновесной смеси, согласно уравнению реакции будем иметь в момент равновесия  $1/2(l - x_e)$  моль  $\text{N}_2$ ,  $3/2(1 - x_e)$  моль  $\text{H}_2$  и  $x_e$  моль  $\text{NH}_3$ . Всего в равновесной смеси будет находиться моль:

$$1/2(l - x_e) + 3/2(1 - x_e) + x_e = 2 - x_e.$$

Парциальные давления отдельных компонентов смеси:

$$\rho_{\text{N}_2} = \frac{1/2(1 - x_e)}{2 - x_e} \rho, \quad \rho_{\text{H}_2} = \frac{3/2(1 - x_e)}{2 - x_e} \rho, \quad \rho_{\text{NH}_3} = \frac{x_e}{2 - x_e} \rho,$$

где  $\rho$  – общее давление равновесной смеси.

После подстановки значений парциальных давлений в уравнение (2.9) получим:

$$K_p = \frac{x_e \rho (2 - x_e)^{1/2} (2 - x_e)^{3/2}}{(2 - x_e) [1/2(1 - x_e)]^{1/2} \rho^{1/2} [3/2(1 - x_e)]^{3/2} \rho^{3/2}} = \frac{4(2 - x_e)x_e}{3^{3/2} \cdot (1 - x_e)^2 \rho}. \quad (2.10)$$

Решив уравнение (2.10) относительно  $x_e$ , получим расчетное уравнение для определения равновесной концентрации аммиака при различных температурах и давлениях:

$$x_e = 1 + \frac{1,54}{K_p \rho} - \sqrt{\left(1 + \frac{1,54}{K_p \rho}\right)^2 - 1}. \quad (2.11)$$

Итак, качественная и количественная оценки условий термодинамического равновесия позволяют сделать вывод, что максимального выхода аммиака можно достичь, проводя процесс при высоком давлении и низких температурах. Однако даже при очень высоких температурах (выше 1000 °С) процесс синтеза в гомогенной газовой фазе практически неосуществим.

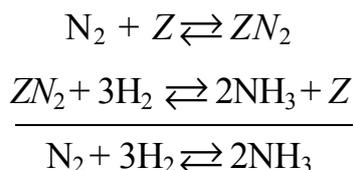
Синтез аммиака протекает с заметной скоростью только в присутствии катализатора, причем катализаторами данной реакции служат твердые вещества. Гетерогенно-каталитический процесс синтеза аммиака имеет сложный механизм, который может быть описан следующими стадиями:

- 1) диффузия молекул азота и водорода к поверхности катализатора;
- 2) хемосорбция молекул реагентов (адсорбатов) на поверхности катализатора;



- 3) поверхностная химическая реакция с образованием неустойчивых промежуточных комплексов и взаимодействие между ними;
- 4) десорбция продукта;
- 5) диффузия продукта реакции (аммиака) от поверхности катализатора в газовую фазу.

Исследование кинетики и механизма реакции синтеза позволило сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса является хемосорбция азота. Этот вывод дает возможность описать механизм синтеза аммиака сокращенной схемой:



где  $Z$  – свободный центр поверхности катализатора;  $\text{ZN}_2$  – хемосорбированная частица (адсорбат).

Скорость обратимой реакции получения аммиака из элементов на большинстве известных катализаторов описывается уравнением Темкина–Пыжева

$$w_{r_{\text{NH}_3}} = \frac{d\rho_{\text{NH}_3}}{d\tau} = k_1 \rho_{\text{N}_2} \left( \frac{\rho_{\text{H}_2}^3}{\rho_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left( \frac{\rho_{\text{NH}_3}^2}{\rho_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha}, \quad (2.12)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скоростей соответственно образования и разложения аммиака;  $\rho_{\text{N}_2}$ ,  $\rho_{\text{H}_2}$ ,  $\rho_{\text{NH}_3}$  – парциальные давления соответственно азота, водорода, аммиака;  $\alpha$  – постоянная, удовлетворяющая неравенству  $0 < \alpha < 1$  и характеризующая степень покрытия поверхности катализатора азотом.

При проведении процесса при атмосферном давлении и температуре от 400 до 500 °С для промышленных катализаторов величина  $\alpha = 0,5$ .

Скорость реакции синтеза аммиака зависит от температуры, давления и состава реакционной смеси. Оптимальными считают такие значения указанных параметров, при которых скорость процесса максимальна. Чтобы определить оптимальную температуру синтеза  $T_m$ , надо продифференцировать по температуре кинетическое уравнение (2.12), приравнять полученное выражение нулю и найти  $T_m$ . Выполнив эти действия, получим формулу

$$T_m = \frac{\Delta H}{R \ln \frac{k_{20} E_2 \rho_{\text{NH}_3}^2}{k_{10} E_1 \rho_{\text{N}_2} \rho_{\text{H}_2}^2}} \quad (2.13)$$



Из формулы (2.12) следует, что с увеличением содержания в циркуляционном газе аммиака и уменьшением содержания азотоводородной смеси оптимальная температура падает.

Из уравнения Темкина–Пыжева видно, что скорость прямой реакции синтеза пропорциональна  $\rho^{1,5}$ , а скорость обратной реакции –  $\rho^{0,5}$ . Отсюда очевидно, что с ростом давления наблюдаемая скорость процесса увеличивается.

И термодинамические, и кинетические факторы свидетельствуют в пользу проведения процесса при высоких давлениях (увеличивается равновесный выход, повышается скорость синтеза). Конденсация аммиака также улучшается при высоком давлении. Вместе с тем рост давления увеличивает расход электроэнергии на компрессию, повышает требования к машинам и аппаратам. При понижении давления упрощается аппаратное оформление процесса, снижается расход энергии, но при этом увеличиваются размеры аппаратов, возрастают энергозатраты на циркуляцию газа и выделение аммиака, повышаются требования к чистоте синтез-газа.

Для определения оптимального давления синтеза была использована комплексная математическая модель агрегата синтеза аммиака. В качестве критерия оптимизации в ней приняты приведенные затраты, руб/т:

$$Z = C + EK / П ,$$

где  $Z$  – приведенные затраты, руб/т;  $C$  – себестоимость аммиака, руб/т;  $E$  – нормативный коэффициент эффективности, год<sup>-1</sup>;  $K$  – капитальные затраты, руб.;  $П$  – производительность агрегата по аммиаку, т/год.

Расчеты показали, что приведенные удельные энергоматериальные и капитальные затраты с повышением давления уменьшаются. На основании проведенного анализа определено, что для современных схем наиболее эффективным является давление приблизительно 30 МПа.

Поскольку присутствие инертных примесей в реакционной смеси равносильно снижению общего давления, то с увеличением содержания метана, аргона и гелия в смеси скорость реакции синтеза уменьшается.

Анализируя кинетическое уравнение (2.12), видим, что скорость прямой реакции обратно пропорциональна парциальному давлению аммиака, а для обратной реакции характерна прямая пропорциональность. Таким образом, с повышением содержания аммиака общая скорость реакции падает. Увеличение объемной скорости смеси приводит к уменьшению прироста содержания аммиака и тем самым к росту средней скорости и повышению производительности процесса.



На рис. 2.14 приведены зависимости содержания аммиака в азотоводородной смеси стехиометрического состава от температуры, давления и объемной скорости для промышленного катализатора марки СА-1.

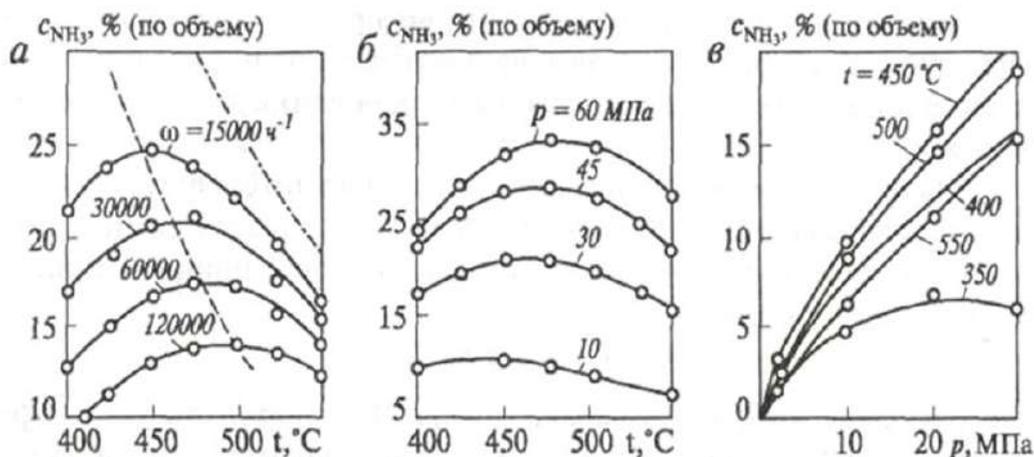


Рис. 2.14. Зависимости содержания аммиака от температуры при разных объемных скоростях и давлении  $p = 30$  МПа (а), разных давлениях и объемной скорости  $30\,000\text{ ч}^{-1}$  (б), от давления при разных температурах и объемной скорости  $30\,000\text{ ч}^{-1}$  (в):

штриховая линия – линия оптимального содержания аммиака; штрихпунктирная линия – линия равновесной концентрации аммиака

Реакция синтеза аммиака обратима, поэтому полного превращения азота и водорода в аммиак за время их однократного прохождения через аппарат не происходит. Условия равновесия процесса и кинетические закономерности его протекания на железных катализаторах обуславливают возможность превращения в аммиак только 20...40 % исходной реакционной смеси. Для более полного использования реагентов необходима их многократная циркуляция через колонну синтеза. Все современные схемы синтеза аммиака являются циркуляционными, предусматривающими выделение и возвращение не прореагировавшей азотоводородной смеси в цикл синтеза.

Чтобы выделить аммиак, азотоводородную смесь вместе с аммиаком охлаждают до температуры сжижения аммиака. Достичь полной конденсации аммиака не удается; наибольшая часть его остается в азотоводородной смеси. Концентрация аммиака (объемные доли, %) в азотоводородной смеси, содержащей инертные газы, в состоянии насыщения при давлении 30 МПа и различных температурах приведена ниже:

$t, ^\circ\text{C}$ .....	-20	-10	0	5	10	15	20	25
$c_{\text{NH}_3}, \%$ ...	1,5	2,15	3,2	4,0	4,75	5,5	6,2	7,3



Приведенные данные показывают, что при давлении 30 МПа газ необходимо охлаждать до  $-5...0$  °С. Для этого помимо водяного или воздушного охлаждения азотоводородную смесь охлаждают кипящим жидким аммиаком. В системах, работающих при более высоком давлении (например, 60...100 МПа), для выделения аммиака из азотоводородной смеси можно ограничиться воздушным или водяным охлаждением. Не прореагировавшая азотоводородная смесь с остаточным аммиаком вновь возвращается на синтез аммиака.

**Катализаторы синтеза аммиака.** Высокую каталитическую активность в процессе синтеза аммиака проявляют металлы VI, VII и VIII групп периодической системы. Наибольшей активностью обладают Fe, Ru, Re, Os. В промышленности нашли применение железные катализаторы, получаемые сплавлением оксидов железа с активаторами (проторами) и последующим восстановлением оксидов железа. В качестве активаторов применяют оксиды кислотного и амфотерного характера –  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  и др., а также оксиды щелочных и щелочноземельных металлов –  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  и др.

Процесс восстановления катализатора можно описать суммарным уравнением



Катализаторы синтеза аммиака необратимо отравляются сернистыми соединениями и хлором. Их концентрация в газе в сумме не должна превышать  $5 \cdot 10^{-5}$  %.

Кислородсодержащие соединения ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) и кислород, присутствующие в азотоводородной смеси, являются сильными каталитическими ядами, снижающими активность катализатора обратимо. Их отравляющее действие пропорционально содержанию в них кислорода. Если в составе свежего газа имеются кислородсодержащие примеси или масло, газ следует вводить в цикл перед вторичной конденсацией для удаления вредных соединений конденсирующимся  $NH_3$ .

**Технологическое оформление процесса синтеза аммиака.** Агрегаты синтеза аммиака в зависимости от применяемого давления можно разделить на три группы: низкого (10,0...16,0 МПа), высокого (80,0...100,0 МПа), среднего (20,0...50,0 МПа) давлений.

Раньше на установках низкого давления процесс проводили под давлением 10,0 МПа и при низкой температуре (400 °С). Благодаря применению активного катализатора, состоящего из комплексной соли, содержащей цианид железа, получали 8...13 % аммиака. В настоящее время схемы синтеза под низким давлением связывают с перспективой снижения энергозатрат, т. к. одной из главных статей расхода в производстве аммиака являются компрессия технологического газа и его рециркуля-



ция. В ряде новых схем синтез аммиака предусматривается вести при том же давлении, что и получение технологического газа (ниже 10 МПа).

Установки высокого давления имели широкое распространение в 30...40-е годы XX в. Процесс вели под давлением 90...100 МПа, что позволяло получить высокую степень превращения азотоводородной смеси в аммиак (40 %). Системы высокого давления сейчас не строятся.

В мировой азотной промышленности наибольшее распространение получили установки среднего давления. В России эксплуатируются системы, работающие под давлением 30...36 МПа, а также несколько агрегатов под давлением 45 МПа. Строящиеся системы рассчитаны преимущественно на давление 32 МПа.

В современных агрегатах синтеза аммиака большой единичной мощности процесс ведут на плавленных железных катализаторах при температурах 420...500 °С, давлении 25...32 МПа, объемной скорости 15...25 тыс. ч<sup>-1</sup>. Съем аммиака с 1 м<sup>3</sup> катализатора составляет 20...40 т/сут.

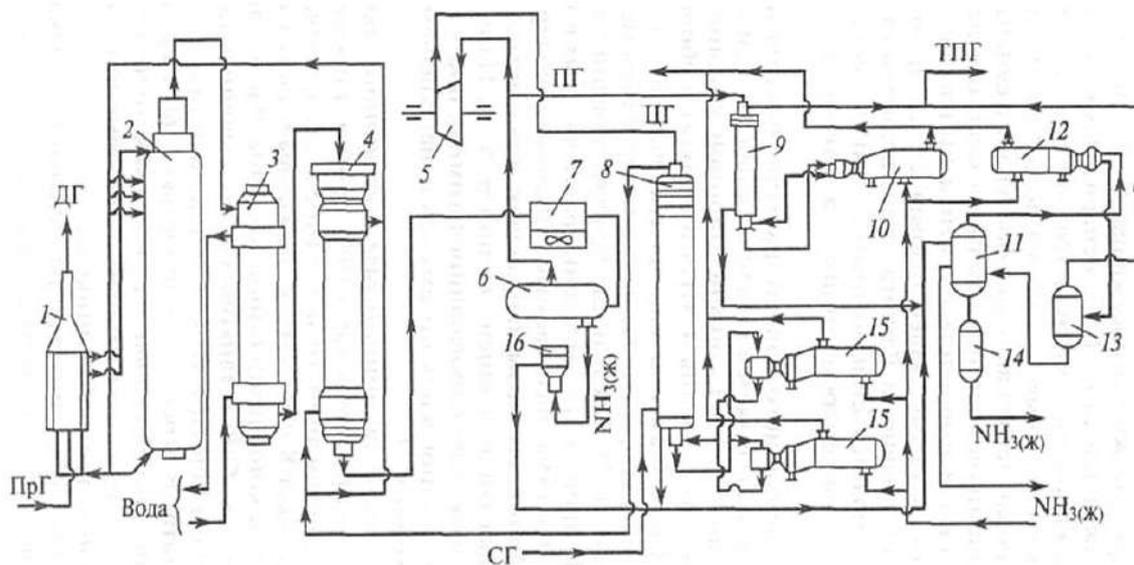


Рис. 2.15. Принципиальная схема блока синтеза аммиака агрегата мощностью 1360 т/сут:

- 1 – подогреватель газа; 2 – колонна синтеза аммиака; 3 – подогреватель воды;
- 4 – выносной теплообменник; 5 – циркуляционное колесо компрессора;
- 6 – сепаратор жидкого аммиака; 7 – блок аппаратов воздушного охлаждения;
- 8 – конденсационная колонна; 9 – конденсационная колонна продувочных тазов;
- 10 – испаритель жидкого аммиака на линии продувочных газов; 11 – сборник жидкого аммиака;
- 12 – испаритель жидкого аммиака на линии танковых газов;
- 13 – сепаратор; 14 – промежуточная дренажная емкость; 15 – испарители жидкого аммиака;
- 16 – магнитный фильтр; ПрГ – природный газ; ДГ – дымовой газ;
- ПГ – продувочный газ; СГ – свежий газ; ЦГ – циркуляционный газ;
- ТПГ – смесь танковых и продувочных газов



При синтезе аммиака в агрегате мощностью 1360 т/сут на отечественном оборудовании (рис. 2.15) свежая азотоводородная смесь после очистки метанированием сжимается в центробежном компрессоре до давления 32 МПа и после охлаждения в воздушном холодильнике (на схеме не показан) поступает в нижнюю часть конденсационной колонны 8 для очистки от остаточных примесей  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и следов масла. Свежий газ барботирует через слой сконденсировавшегося жидкого аммиака, освобождается от водяных паров и следов  $\text{CO}_2$  и масла, насыщается аммиаком до 3...5 % и смешивается с циркуляционным газом ЦГ. Полученная смесь проходит по трубкам теплообменника конденсационной колонны и направляется в межтрубное пространство выносного теплообменника 4, где нагревается до 185...195 °С теплотой газа, выходящего из колонны синтеза 2. Для дополнительного нагрева газа, поступающего в колонну синтеза 2, может использоваться подогреватель газа 1.

В колонне синтеза газ проходит снизу вверх по кольцевой щели между корпусом колонны и кожухом насадки и поступает в межтрубное пространство внутреннего теплообменника, размещенного в горловине корпуса колонны синтеза. В теплообменнике циркуляционный газ нагревается до температуры начала реакции 400...440 °С теплотой конвертированного газа и затем последовательно проходит четыре слоя катализатора, в результате чего концентрация аммиака в газе повышается до 15 %. Пройдя через центральную трубу, при температуре 500...515 °С азотоводородноаммиачная смесь направляется во внутренний теплообменник, где охлаждается до 300 °С. Дальнейшее охлаждение газовой смеси до 215 °С происходит в трубном пространстве подогревателя питательной воды 3, в трубном пространстве выносного теплообменника 4 до 65 °С холодным циркулирующим газом, идущим по межтрубному пространству, и затем в аппаратах воздушного охлаждения 7 до 40 °С, при этом часть аммиака конденсируется. Жидкий аммиак, сконденсировавшийся при охлаждении, отделяется в сепараторе 6, а затем смесь, содержащая 10...12 %  $\text{NH}_3$ , идет на циркуляционное колесо компрессора 5 азотоводородной смеси, где сжимается до 32 МПа.

Циркуляционный газ при температуре 50 °С поступает в систему вторичной конденсации, включающую в себя конденсационную колонну 8 и испарители жидкого аммиака 15. В конденсационной колонне газ охлаждается до 18 °С и в испарителях вследствие кипения аммиака в межтрубном пространстве до -5 °С. Из трубного пространства испарителей смесь охлажденного циркуляционного газа и сконденсировавшегося аммиака поступает в сепарационную часть конденсационной колонны, где происходят отделение жидкого аммиака от газа и смеше-



ние свежей азотоводородной смеси с циркуляционным газом. Далее газовая смесь проходит корзину с фарфоровыми кольцами Рашига, где отделяется от капель жидкого аммиака, поднимается по трубкам теплообменника и направляется в выносной теплообменник 4, а затем в колонну синтеза 2.

Жидкий аммиак из первичного сепаратора 6 проходит магнитный фильтр 16, где из него выделяется катализаторная пыль, и смешивается с жидким аммиаком из конденсационной колонны 8. Затем его дросселируют до давления 4 МПа и отводят в сборник жидкого аммиака 11. Жидкий аммиак как продукт выводится частично непосредственно из сборника 11, частично через промежуточную дренажную емкость 14. В результате дросселирования жидкого аммиака до 4 МПа происходит выделение растворенных в нем газов  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ . Эти газы, называемые танковыми, содержат 16...18 %  $NH_3$ . Поэтому танковые газы направляют в испаритель 12 для утилизации аммиака конденсацией его при  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ . Из испарителя танковые газы и сконденсировавшийся аммиак поступают в сепаратор 13 для отделения жидкого аммиака, направляемого в сборник жидкого аммиака 11.

Для поддержания в циркуляционном газе постоянного содержания инертных газов, не превышающего 10 %, проводят продувку газа после первичной конденсации аммиака (после сепаратора 6). Продувочные газы содержат 8...9 %  $NH_3$ , который выделяется при температуре  $-25\text{...}-30\text{ }^\circ\text{C}$  в конденсационной колонне 9 и испарителе 10 продувочных газов. Смесь танковых и продувочных газов после выделения аммиака используют как топливный газ.

**Оборудование агрегата.** В агрегатах мощностью 1360 т/сут получили распространение *колонны синтеза* с аксиальными четырехполочными насадками с предварительным теплообменником и трехполочные с выносным теплообменником.

В четырехполочной колонне синтеза с аксиальными насадками (рис. 2.16) основной поток газа подается в колонну снизу, проходит по кольцевой щели между корпусом колонны 75 и кожухом катализаторной коробки 3 и поступает в межтрубное пространство теплообменника 6. Здесь синтез-газ нагревается конвертированным газом до  $420\text{...}440\text{ }^\circ\text{C}$  и проходит последовательно четыре слоя 8, 10, 12, 14 катализатора, между которыми подается холодный байпасный газ через вводы 7, 9, 11, 13. После четвертого слоя катализатора газовая смесь при  $500\text{...}515\text{ }^\circ\text{C}$  поднимается по центральной трубе 2, проходит по трубкам теплообменника 6, охлаждаясь до  $320\text{...}350\text{ }^\circ\text{C}$ , и выходит из колонны. Свежий катализатор загружают в люк 5, отработанный выгружают через люк 1. Для контроля температурного режима служат термомпары, опущенные в термомпарный чехол 4.



Корпус катализаторной коробки изготовлен из хромоникелево-либденовой стали 10X18H12M2T, теплообменник – из стали 12X18H10T. Ниже приведена технологическая характеристика колонны:

Давление, МПа .....	31,5
Рабочая температура, °С .....	300...520
Диаметр (внутренний), мм .....	2400
Высота, м .....	32
Толщина стенки, мм .....	250
Объем катализатора по полкам I–IV, м <sup>3</sup> .....	7; 8,4; 12,8; 14,7

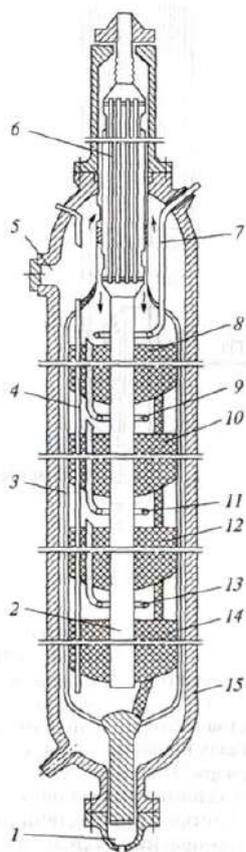


Рис. 2.16. Четырехполочная колонна синтеза аммиака агрегата мощностью 1360 т/сут:  
 1 – люк для выгрузки катализатора;  
 2 – центральная труба; 3 – корпус катализаторной коробки;  
 4 – термопарный чехол;  
 5 – загрузочный люк; 6 – теплообменник;  
 7, 9, 11, 13 – вводы байпасного газа;  
 8, 10, 12, 14 – катализаторные слои;  
 15 – корпус колонны

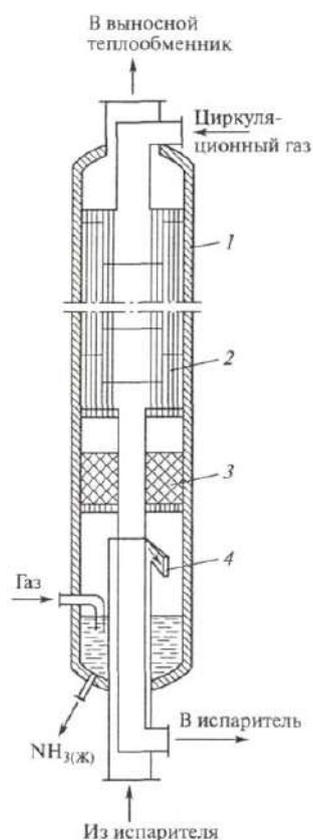


Рис. 2.17. Конденсационная колонна:  
 1 – корпус; 2 – теплообменник;  
 3 – отбойник; 4 – сепарационное устройство диаметр



*Конденсационная колонна* – вертикальный цилиндрический аппарат внутренним диаметром 2 м и высотой 18,89 м (рис. 2.17) состоит из теплообменника 2 и сепаратора, размещенного под теплообменником. Число теплообменных трубок – 7808,  $14 \times 2$  мм, высота – 7,21 м, поверхность теплообмена –  $2120 \text{ м}^2$  (по среднему диаметру). В межтрубном пространстве размещены перегородки. Охлаждаемый газ идет по межтрубному пространству, а газ после сепарации аммиака – по трубкам. Газ, охлажденный в испарителе, через нижний штуцер поступает в сепарационное устройство 4, в котором создается вращательное движение; частицы жидкости отделяются от газового потока, собираются в нижней части аппарата и непрерывно выводятся. Газ поднимается вверх, проходит отбойник 3, состоящий из слоя колец Рашига, и, проходя трубное пространство, отдает свой холод. Свежий газ, входящий через боковой штуцер в нижней части аппарата, барботирует через слой жидкого аммиака, освобождаясь от паров воды и  $\text{CO}_2$ .

**Охрана окружающей среды в производстве аммиака.** Крупнотоннажное производство аммиака характеризуют следующие выбросы в окружающую среду:

- 1) газовые, содержащие в своем составе аммиак, оксиды азота и углерода и другие примеси;
- 2) сточные воды, состоящие из конденсата, продуктов промывки реакторов и систем охлаждения;
- 3) низкопотенциальная теплота.

Относительная концентрация токсичных примесей производства аммиака в виде оксида углерода и оксидов азота в отходящих газах невысока, но для устранения даже незначительных выбросов разрабатываются специальные мероприятия. Полное исключение токсичных выбросов возможно при использовании каталитической очистки в присутствии газа-восстановителя, когда происходит восстановление оксидов азота до элементарного азота.

В результате воздушного охлаждения и замены поршневых компрессоров турбокомпрессорами значительно уменьшилось потребление воды на  $1 \text{ т NH}_3$ , что привело к существенному снижению количества сточных вод (примерно в 50 раз).

Низкопотенциальную теплоту удается утилизировать повышением ее потенциала, что достигается вводом некоторого количества высокопотенциальной теплоты. Но этот путь получения механической энергии связан с увеличением загрязненности воздушного бассейна дымовыми газами.

Одним из способов уменьшения выбросов и повышения эффективности производства аммиака является применение схемы с парогазовым циклом, в котором в качестве рабочей теплоты используется не только теплота водяного пара, но и продуктов сгорания топлива.



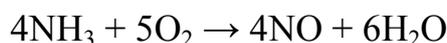
## § 2.6. Технология азотной кислоты

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

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

Процесс производства разбавленной азотной кислоты складывается из трех стадий:

- 1) конверсии аммиака с целью получения оксида азота



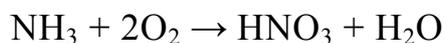
- 2) окисления оксида азота до диоксида азота



- 3) абсорбции оксидов азота водой



Суммарная реакция образования азотной кислоты выражается уравнением



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

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

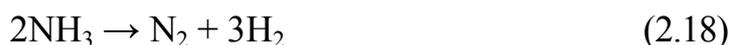


Вода, используемая для технологических нужд, подвергается специальной подготовке: отстою от механических примесей, фильтрованию и химической очистке от растворенных в ней солей. Для получения реактивной азотной кислоты требуется чистый паровой конденсат, который дополнительно очищают от возможных примесей.

**Физико-химические основы процесса конверсии аммиака.** Окисление аммиака кислородом воздуха без катализатора возможно только до  $N_2$ . На катализаторе между аммиаком и кислородом протекают следующие параллельные реакции:



Одновременно с этими реакциями могут протекать (параллельно и последовательно) побочные реакции:



Приведенные уравнения каталитического окисления аммиака являются суммарными и не отражают истинного механизма процесса.

Из термодинамических характеристик этих реакций (табл. 2.2) можно видеть, что среди реакций окисления аммиака кислородом наибольшую термодинамическую вероятность имеет реакция (2.15), характеризующаяся наибольшим изменением энергии Гиббса.

Таблица 2.2

*Термодинамические характеристики реакций окисления аммиака*

Реакция	$\Delta H_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль, при температуре		$\Delta S_{298}$ , кДж/(моль·К)
		298 К	1173 К	
2.14	-226,00	-246,21	-414,55	44,78
2.15	-317,20	-326,85	-335,22	32,44
2.16	-276,11	-274,75	–	-4,67
2.17	-452,62	-1814,80	-874,00	13,90
2.18	45,80	16,55	-82,54	103,16
2.19	90,31	-84,50	78,30	12,36

Вероятность реакции (2.14) с повышением температуры возрастает почти вдвое, а реакции (2.15) почти не изменяется.

Реакции окисления аммиака сопровождаются значительной убылью свободной энергии, протекают с большой скоростью, практически



необратимо (до конца). Теплоты, выделяющейся в результате реакции, вполне достаточно, чтобы процесс протекал автотермично.

Катализаторы, применяемые для окисления аммиака, должны обладать избирательными свойствами, т. е. ускорять только одну из всех возможных реакций, а именно реакцию (2.14) окисления аммиака до оксида азота (II). Наиболее селективным и активным катализатором данной реакции оказался платиноидный катализатор, представляющий собой сплав платины с палладием и родием.

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

Скорость каталитического окисления аммиака по реакции (2.14) очень высока. За десятитысячные доли секунды степень превращения аммиака в оксид азота (II) достигает 97...98 % при атмосферном давлении и 95...96 % под давлением до 0,88...0,98 МПа. Однако выход оксида азота (II) может быть различным на одном и том же катализаторе в зависимости от выбранных технологических параметров: температуры, давления, линейной скорости газа, содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси, напряженности катализатора, числа сеток и некоторых других факторов.

*Влияние температуры.* Температура оказывает наибольшее влияние на выход оксида азота (II). При повышении температуры выход  $\text{NO}$  возрастает (рис. 2.18), причем существует оптимальная температура (для чистой платины 900...920 °С), при которой достигается максимальный выход оксида азота.

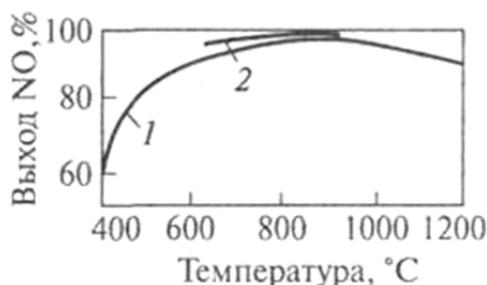


Рис. 2.18. Зависимость выхода оксида азота (II) от температуры на платиновом катализаторе:

1 – одна сетка из платины; 2 – три сетки из сплава № 5 (Pt-Rh-Pd)



Большое значение имеет температура зажигания катализатора, которая зависит от состава катализатора и в меньшей степени от состава аммиачно-воздушной смеси. На платине реакция окисления аммиака начинается при 195 °С. Особенностью окисления является то, что сначала происходит так называемое мягкое окисление аммиака до молекулярного азота. Заметное количество оксида азота (II) начинает появляться при 300 °С. С повышением температуры выход оксида азота (II) растет, достигая максимального значения 96 % на чистой платине и 99 % на сплавах Pt-Pd-Rh. Проведение процесса при высоких температурах помимо увеличения выхода оксида азота (II) имеет и другие преимущества: растет скорость реакции окисления аммиака и уменьшается время контактирования. Так, при повышении температуры с 650 до 900 °С время контактирования сокращается с  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $1,1 \cdot 10^{-4}$  с. Но с повышением температуры увеличиваются потери дорогостоящей платины, т. е. ухудшаются экономические показатели процесса. Для экономичного проведения окисления аммиака рекомендуются следующие условия:

Давление, МПа	..... 0,1	0,304...0,51	0,71...1,011
Температура, °С	780...800	850...870	880...920
	Повышение температуры с 780 до 850 °С приводит к увеличению		

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

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

На современных крупных агрегатах производства азотной кислоты процесс окисления аммиака осуществляется под давлением 0,41...0,73 МПа.

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

Из рис. 2.19 видно, что для обеспечения выхода оксида азота (II) более 98 % при давлениях 0,41...0,71 МПа необходимы температуры выше 950 °С.



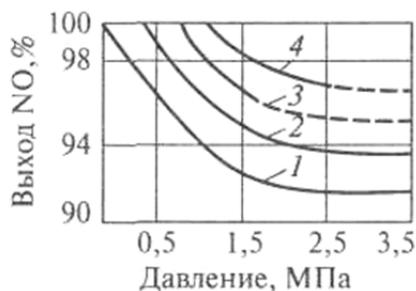


Рис. 2.19. Зависимость выхода оксида азота (II) при оптимальном времени пребывания от давления и температуры:  
 1 – 900 °С; 2 – 950 °С; 3 – 980 °С; 4 – 1010 °С

Повышением давления в процессе конверсии можно увеличить линейную скорость газа и напряженность катализатора, что, в свою очередь, связано с ростом числа катализаторных сеток. Из рис. 2.20 видно, что увеличение числа сеток приведет к повышению степени конверсии аммиака и линейной скорости газа. Очевидно, что такие параметры, как давление, линейная скорость газа, напряженность катализатора, тесно связаны между собой и при выборе режима окисления для получения высокого выхода NO должны подбираться с особой тщательностью.



Рис. 2.20. Зависимость выхода оксида азота от скорости газа и числа сеток при давлении 1,96 МПа и температуре 900 °С:  
 1 – 10 сеток; 2 – 20 сеток; 3 – 50 сеток

**Влияние концентрации аммиака.** Для окисления аммиака, как указывалось, применяют воздух. Поэтому концентрация NH<sub>3</sub> в аммиачно-воздушной смеси определяется, в том числе содержанием кислорода в воздухе. Согласно уравнению реакции  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$  для полного окисления 1 моль аммиака необходимо 1,25 моль кислорода. Исходя из этого, определим максимально возможное содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси (объемные доли, %):

$$\left[ \frac{21}{1,25} : \left( 100 + \frac{21}{1,25} \right) \right] 100 = 14,4 \%$$



Однако при соотношении  $O_2 : NH_3 = 1,25$  даже при атмосферном давлении выход оксида азота (II) не превышает 60...80 %. Кроме того, при содержании в смеси 14,4 %  $NH_3$  пришлось бы работать в области взрывоопасных концентраций. Нижний предел взрываемости аммиачно-воздушной смеси при атмосферном давлении составляет 13,8 %  $NH_3$ . Пределы взрываемости аммиачно-воздушных смесей показаны на рис. 2.21. С увеличением соотношения  $O_2 : NH_3$  до 1,7, что соответствует содержанию в смеси 11,5 % аммиака, выход  $NO$  возрастает. С дальнейшим ростом соотношения  $O_2 : NH_3$  при снижении концентрации аммиака выход оксида азота (II) меняется незначительно (рис. 2.22).



Рис. 2.21. Пределы взрываемости аммиачно-воздушной смеси

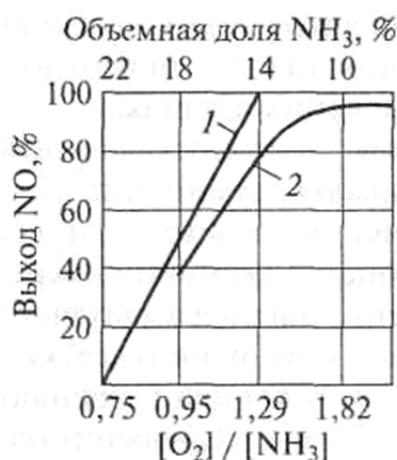


Рис. 2.22. Зависимость выхода оксида азота от соотношения  $[O_2]:[NH_3]$  в аммиачно-воздушной смеси: 1 – теоретический выход  $NO$ ; 2 – в реальных условиях при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$

Таким образом, при использовании воздуха максимально возможной концентрацией аммиака в аммиачно-воздушной смеси, при которой достигается высокий выход  $NO$ , является 11,0...11,5 %, и соотношение  $O_2 : NH_3 = 1,7$  при температуре  $870...920\text{ }^\circ\text{C}$ . Для получения высокого выхода  $NO$  необходим примерно 30%-й избыток кислорода сверх стехиометрического. Это связано с тем, что поверхность платинового катализатора должна быть постоянно покрыта кислородом (в отсутствие кислорода аммиак уже при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  начинает разлагаться на азот и водород).

**Катализаторы.** Превосходство платины по активности и селективности над всеми другими видами катализаторов было показано в 1902 г. Оствальдом. Характерно, что активность к реакции окисления аммиака проявляет подавляющее большинство металлов и их соединений, но высокий выход  $NO$  (выше 90 %) обеспечивают очень немногие из них.



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

Проведенные промышленные испытания показали стабильную работу катализаторов из платины с добавками палладия, а также из тройного сплава Pt-Rh-Pd. Наибольшее распространение получили следующие катализаторы окисления аммиака: Pt + 4 % Pd + 3,5 % Rh – для работы при атмосферном давлении и Pt + 7,5 % Rh – при повышенном давлении.

Используемые для контактного окисления NH<sub>3</sub> катализаторы изготавливают в виде сеток. Такая форма катализатора удобна в эксплуатации, связана с минимальными затратами металла, позволяет применять наиболее простой и удобный в эксплуатации тип контактного аппарата. В нашей стране применяются сетки из проволоки диаметром 0,09 мм, размер стороны ячейки 0,22 мм, число ячеек на 1 см длины – 32, на 1 см<sup>2</sup> – 1024.

Платинородиевые (ГИАП-1) и платинородиевопалладиевые (сплав № 5) катализаторы весьма чувствительны к ряду примесей, которые содержатся в аммиаке и воздухе. К таким примесям относятся гидриды фосфора и мышьяка, фтор и его соединения, дихлорэтан, минеральные масла, ацетилен, диоксид серы, сероводород и др. Наиболее сильными ядами катализатора являются соединения серы и фтора. Примеси заметно снижают селективность катализатора, способствуют увеличению потерь платины. Для поддержания стабильной степени конверсии аммиака необходима тщательная очистка аммиачно-воздушной смеси и от механических примесей, особенно от оксидов железа и пыли железного катализатора синтеза аммиака. Пыль и оксиды железа, попадая на катализаторные сетки, засоряют их, уменьшая поверхность соприкосновения газов с поверхностью катализатора, и снижают степень окисления аммиака.

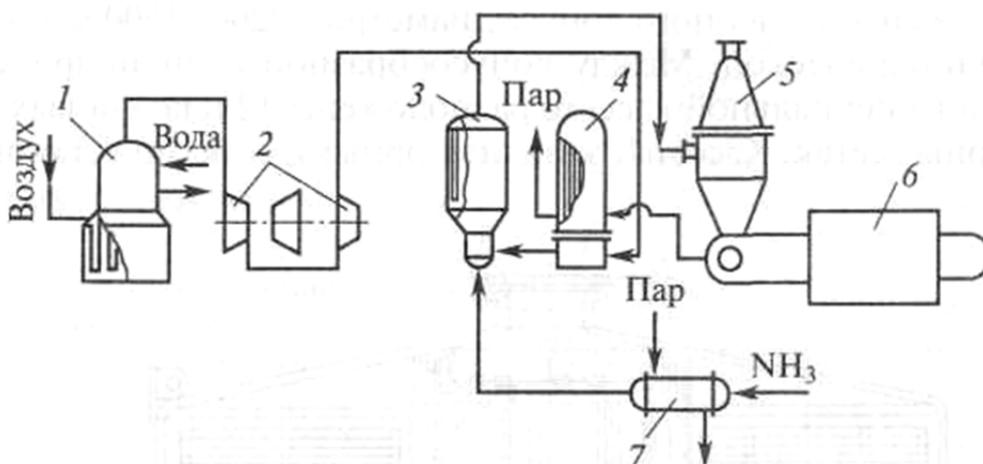
Чистоту исходных веществ в производстве азотной кислоты обеспечивают двумя путями – дальним забором воздуха и усовершенствованием систем очистки воздуха и аммиака.

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



к разрушению сеток. Практикой установлены следующие сроки работы катализаторных сеток: для работы под атмосферным давлением – до 14 мес., под давлением 0,73 МПа – 8...9 мес.

*Аппаратурное оформление стадии конверсии аммиака.* Агрегат окисления аммиака, работающий при любом давлении (рис. 2.23), включает в себя: фильтр очистки воздуха 1, турбокомпрессор (воздуходувка) для сжатия и подачи воздуха 2, смеситель, часто совмещенный с фильтром тонкой очистки 3, подогреватели аммиака 7 и воздуха 4, контактный аппарат 5 с пароперегревателем и котлом-утилизатором 6.



*Рис. 2.23. Принципиальная схема агрегата окисления аммиака:  
1 – фильтр; 2 – турбокомпрессор; 3 – смеситель с фильтром тонкой очистки;  
4 – подогреватель воздуха; 5 – контактный аппарат; 6 – котел-утилизатор;  
7 – подогреватель аммиака*

Основным и наиболее сложным аппаратом этой стадии производства азотной кислоты является контактный аппарат, конструкция которого претерпела значительные усовершенствования.

В контактном аппарате для окисления аммиака под атмосферным давлением с верхней подачей аммиачно-воздушной смеси (рис. 2.24) в верхней части расположен картонный фильтр 2 для тонкой очистки аммиачно-воздушной смеси. Катализаторные сетки 4 опираются на колосники. Ниже на распределительной решетке 3 расположен слой металлических колец 5, выполняющих роль аккумулятора теплоты, необходимой для быстрого розжига аппарата после кратковременной остановки. Кроме того, эти кольца служат для улавливания наиболее крупных частиц платины, уносимых газом. Конвертор установлен на верхней части котла-утилизатора. Производительность его – 48...50 т  $\text{HNO}_3$  в сутки. Для безопасной работы контактного аппарата предусмотрены жаропрочная футеровка 6 и аварийная мембрана 1.



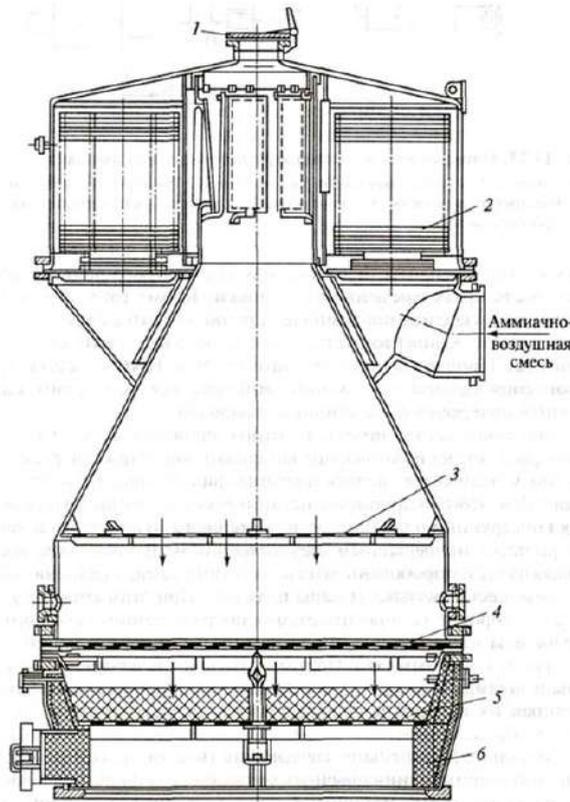


Рис. 2.24. Контактный аппарат, совмещенный с картонным фильтром:  
 1 – аварийная мембрана; 2 – картонные фильтры; 3 – распределительная решетка; 4 – катали заторные сетки; 5 – слой колец; 6 – жаростойкая футеровка

Для сокращения потерь платины проводят ее улавливание и возвращение на изготовление катализаторов. Наиболее распространено улавливание частиц платины фильтрованием нитрозных газов. Для этого используют механические фильтры разнообразных конструкций и фильтрующие материалы. В основном набивают фильтры непрерывным стекловолокном. В настоящее время разработаны и опробованы массы на основе оксида кальция, которые химически связывают пары платины. При этом способе улавливания сорбент устанавливается непосредственно в контактном аппарате за катализаторными сетками и работает в условиях процесса окисления аммиака. Платиноидную пыль извлекают из кислоты и шлама, периодически собирают из аппаратов и газоходов, протирая их внутреннюю поверхность гигроскопической ватой, смоченной спиртом.

Сочетание химического связывания (массой на основе оксида кальция) и применения обычных механических фильтров с насадкой из волокнистых материалов позволяет довести степень улавливания платины до 85...90 %.

Контактный аппарат (рис. 2.25) для окисления аммиака до оксида азота под давлением 0,716 МПа состоит из двух частей: верхней в



виде усеченного конуса диаметром 2200...1600 мм и нижней цилиндрической. Между конусообразной и цилиндрической частями в специальной кассете расположены 12 платиновых катализаторных сеток. Кассета с катализаторными сетками установлена на решетке из концентрических колец. Под ними на колосниковой решетке размещен слой керамических колец, уложенных правильными рядами высотой 200 мм. Слой колец, с одной стороны, частично улавливает платину, с другой – стабилизирует тепловой режим на катализаторных сетках.

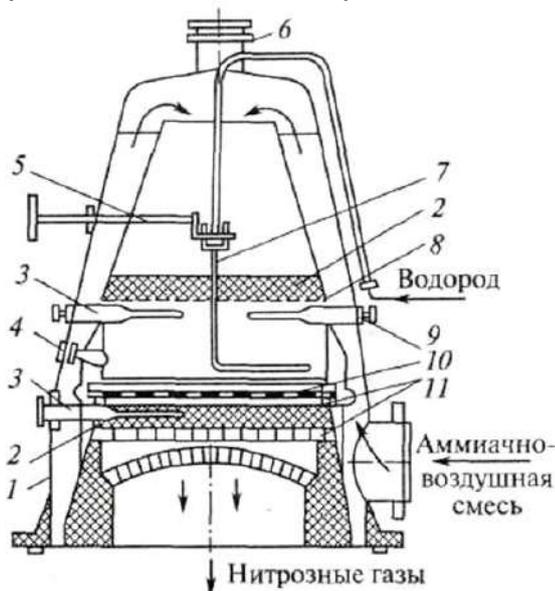


Рис. 2.25. Контактный аппарат:

1 – корпус; 2 – кольца Рашига; 3 – терпары; 4 – смотровое окно; 5 – поворотный механизм; 6 – взрывная пластина; 7 – трубка для разогрева катализатора; 8 – распределительная решетка; 9 – пробоотборник; 10 – катализаторные сетки; 11 – колосники

Аммиачно-воздушная смесь поступает в контактный аппарат сбоку, огибает внутренний конус и сверху подается на катализаторные сетки. Верхний штуцер аппарата перекрыт предохранительной взрывной пластиной, которая разрывается в случае внезапного повышения давления внутри конвертора.

Для снижения потерь платины перспективным является проведение процесса окисления аммиака в двухступенчатом катализаторе, в котором первой ступенью служат платиноидные сетки, второй – оксиды металлов.

В контактном аппарате (рис. 2.26), работающем под давлением 0,54 МПа, первая ступень окисления аммиака осуществляется на платиноидных сетках. Неплатиновый катализатор загружают в катализаторную корзину из жаропрочной стали. На опорные ребра, приваренные к корпусу аппарата, укладывают литую колосниковую решетку из жаропрочной стали. Поверх решетки размещают нихромовые сетки,



которые перекрывают все зазоры между корпусом и корзиной, во избежание проскока аммиака и уноса потоком газа таблеток катализатора. В качестве неплатинового катализатора хорошо зарекомендовал себя железохромовый катализатор.

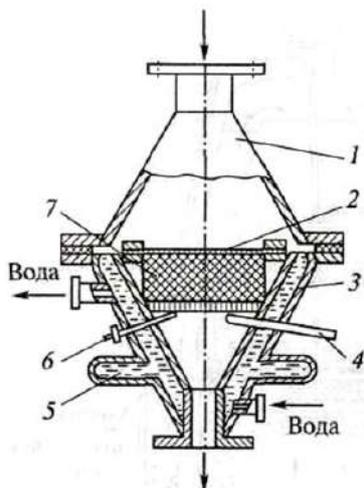


Рис. 2.26. Контактный аппарат с двухступенчатым катализатором, работающий под давлением 0,54 МПа:

1 – верхний конус; 2 – платиновая сетка; 3 – нижний конус; 4 – трубка для отбора проб; 5 – водяная рубашка; 6 – термомпара; 7 – неплатиновый катализатор

**Окисление оксида азота (II).** Нитрозные газы, полученные при окислении аммиака, содержат оксид азота (II), азот, кислород и пары воды. При переработке нитрозных газов в азотную кислоту необходимо окислить оксид азота (II) до диоксида.



$$\Delta H = -124 \text{ кДж}$$

Реакция окисления обратима, протекает с уменьшением объема и сопровождается выделением теплоты. Следовательно, в соответствии с принципом Ле Шателье снижение температуры и повышение давления способствуют смещению равновесия реакции вправо, т. е. в сторону образования  $\text{NO}_2$ . Ниже приведены значения константы равновесия реакции окисления

$$K_p = \frac{\rho_{\text{NO}_2, e}^2}{\rho_{\text{O}_2, e} \rho_{\text{NO}, e}^2}$$

для различных температур:

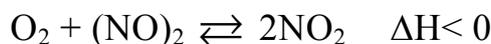
$t, ^\circ\text{C}$	20	10	200	300	500	700	900
$K_p$	$1,24 \cdot 10^{13}$	$1,82 \cdot 10^7$	$7,41 \cdot 10^3$	45,5	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$



Видно, что при температуре до 100 °С равновесие реакции полностью сдвинуто в сторону образования NO<sub>2</sub>. При более высокой температуре равновесие смещается в левую сторону и при температуре выше 700 °С образования диоксида азота не происходит. В связи с этим в горячих нитрозных газах, выходящих из контактного аппарата, NO<sub>2</sub> отсутствует, и для его получения газовую смесь необходимо охладить.

Окисление оксида азота (II) – самая медленная стадия производства азотной кислоты. Скорость реакции окисления, определяющая скорость всего процесса  $w_r = k p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}$ , сильно зависит от концентрации реагентов, давления и температуры. Применение в производстве азотной кислоты воздуха, обогащенного кислородом, или чистого кислорода позволяет получать нитрозные газы с повышенным содержанием оксида азота (II) и увеличить скорость окисления NO в NO<sub>2</sub>.

Реакция окисления NO в NO<sub>2</sub> ускоряется при понижении температуры, а с повышением температуры замедляется почти до полного прекращения. Для объяснения этого явления предложено несколько гипотез, одна из которых, наиболее признанная, заключается в том, что окисление NO в NO<sub>2</sub> идет через образование промежуточного продукта – димера оксида азота (II):



Образование димера оксида азота – процесс обратимый, протекающий с выделением теплоты. Следовательно, повышение температуры вызовет смещение равновесия этой реакции в левую сторону. Константа равновесия будет уменьшаться, и равновесная концентрация димера в газовой смеси будет понижаться. Скорость дальнейшего окисления димера в диоксид

$$\frac{dn_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_1 p_{(\text{NO}_2)} p_{\text{O}_2}$$

зависит от концентрации димера  $p_{(\text{NO}_2)}$ , снижением которой можно объяснить уменьшение скорости окисления оксида азота в диоксид с повышением температуры.

В установках, работающих под атмосферным давлением, окисляют оксид азота примерно на 92 %, а оставшийся NO поглощают (совместно с NO<sub>2</sub>) щелочью, т. к. для окисления понадобилось бы много времени и соответственно большие объемы аппаратуры. Обычно переработку нитрозных газов в разбавленную кислоту проводят при температурах 10...50 °С, при которых часть диоксида азота полимеризуется в N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:



Зависимость степени полимеризации  $\text{NO}_2$  от температуры характеризуется следующими данными:

Температура, °С	200	100	70	30	0	-20
Степень полимеризации, %	0,7	2,5	38	77,8	89	92

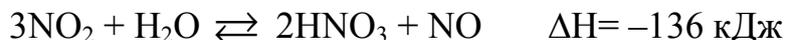
Скорость полимеризации  $\text{NO}_2$  очень высока, поэтому в любой момент времени числовое значение отношения  $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4$  определяется условиями равновесия, которое устанавливается мгновенно. Поскольку реакция протекает с уменьшением объема, увеличение давления способствует образованию  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Нитрозные газы, поступающие на абсорбцию, содержат  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , пары воды.

**Абсорбция диоксида азота.** Все оксиды азота, за исключением  $\text{NO}$ , взаимодействуют с водой с образованием азотной кислоты. Поглощение оксидов азота водой связано с растворением в ней  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  и образованием азотной и азотистой кислот. Азотистая кислота является малоустойчивым соединением и распадается на азотную кислоту, оксид азота (II) и воду. Абсорбция протекает по схеме



Суммарно взаимодействие  $\text{NO}_2$  с водой можно представить уравнением реакции



которое является исходным для всех расчетов процесса абсорбции. Из него следует, что из 3 моль  $\text{NO}_2$  образуется 2 моль  $\text{HNO}_3$  и 1 моль  $\text{NO}$ , который снова окисляется до  $\text{NO}_2$ :



Механизм образования разбавленной азотной кислоты можно представить так: в газовой фазе  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  постоянно находятся в состоянии химического равновесия, и их перенос на поверхность соприкасающихся фаз совершается в соответствии с законами молекулярной диффузии газов. В пограничном слое газ-жидкость  $\text{NO}_2$  переходит в жидкую фазу. Затем после растворения  $\text{NO}_2$  происходит химическая реакция (2.20), которая по сравнению с процессом диффузии протекает относительно быстро.

Далее в жидкой фазе происходит сравнительно медленное разложение азотистой кислоты по реакции (2.21). Образующийся  $\text{NO}$  частично окисляется в растворе кислородом, но его большая часть взаимодействует с кислородом уже в газовой фазе по реакции (2.22). Одновременно с абсорбцией и протеканием химических реакций в растворе



в газовой фазе частично происходят те же реакции, приводящие к образованию азотной кислоты.

Медленным процессом, определяющим скорость поглощения оксидов азота, является диффузия их в жидкую фазу. При взаимодействии паров воды и диоксида азота в газовой фазе происходит образование кислотного тумана, вследствие этого создается дополнительное сопротивление при поглощении оксидов азота.

Степень поглощения диоксида азота водными растворами азотной кислоты определяется температурой, давлением, концентрацией кислоты. С понижением температуры и концентрации кислоты и повышением давления степень превращения диоксида азота растет. При концентрации азотной кислоты выше 65 % поглощение почти прекращается. На рис. 2.27 приведена равновесная диаграмма для процесса поглощения  $\text{NO}_2$  растворами  $\text{HNO}_3$ . Из анализа этой диаграммы видно, что концентрация получаемой азотной кислоты определяется условиями равновесия  $\text{NO}_2$  над кислотой.

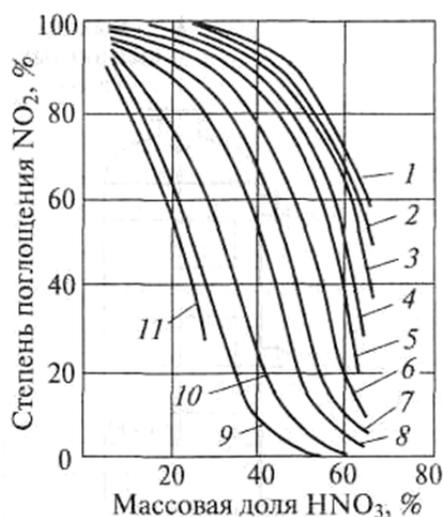


Рис. 2.27. Зависимость степени поглощения диоксида азота от концентрации азотной кислоты в условиях равновесия при температуре  $35^\circ\text{C}$ , общем давлении газа  $0,1\text{ МПа}$  и разных концентрациях  $\text{NO}_2$  в газовой фазе, %: 1 – 60; 2 – 50; 3 – 40; 4 – 30; 5 – 20; 6 – 10; 7 – 5; 8 – 3; 9 – 0,5; 10 – 1; 11 – 0,1

Следует отметить, что степень окисления  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  зависит от свободного объема, а количество поглощаемых оксидов азота – от поверхности соприкосновения газа с жидкостью. Поэтому одно из основных требований, предъявляемое к абсорбционной аппаратуре, – создание максимального свободного объема при одновременно сильно развитой поверхности поглощения.



В промышленности используют различные типы абсорбционных колонн с колпачковыми тарелками, ситчатыми тарелками, тарелками с двумя зонами контакта фаз для абсорбции нитрозных газов (рис. 2.28), переливными стаканами и др.

**Производство азотной кислоты под повышенным давлением.** В 1960-х годах разработан агрегат по производству 53...58%-й  $\text{HNO}_3$  мощностью 120 тыс. т/год под давлением 0,716 МПа с использованием высокотемпературной каталитической очистки выхлопных газов (рис. 2.29).

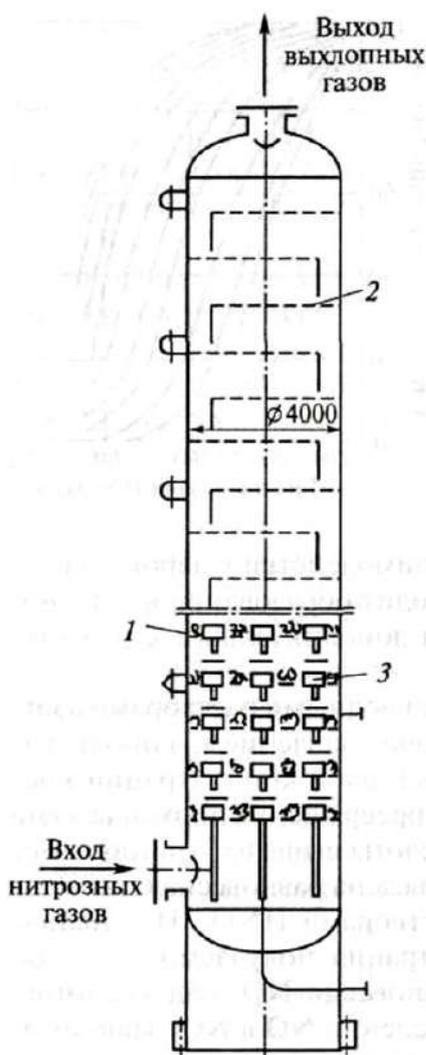


Рис. 2.28. Колонна для абсорбции нитрозных газов агрегата производства азотной кислоты АК-72: 1 – корпус; 2 – ситчатая тарелка; 3 – тарелка с двумя зонами контакта фаз

Атмосферный воздух проходит тщательную очистку в двухступенчатом фильтре 1 (первая ступень фильтра выполнена из лавсановой ткани, вторая – из ткани Петрянова). Очищенный воздух сжимают двухступенчатым воздушным компрессором. В первой ступени 18 воздух сжимают до 0,35 МПа, он нагревается до 165...175 °С вследствие адиабатического сжатия. После охлаждения воздух направляется на вторую ступень сжатия 16, где его давление возрастает до 0,716 МПа.

Основной поток воздуха после сжатия нагревают в подогревателе воздуха 12 до 250...270 °С теплотой нитрозных газов и подают на смешение с аммиаком в смеситель 6. Газообразный аммиак, полученный при испарении жидкого аммиака, после очистки от влаги, масла и каталитической пыли через подогреватель 5 при температуре 150 °С также направляют в смеситель 6. Смеситель совмещен в одном аппарате с поролитовым фильтром. После очистки аммиачно-воздушную смесь с содержанием  $\text{NH}_3$  не более 10 % подают в контактный аппарат 14 на конверсию аммиака.

Конверсия аммиака протекает на платинородиевых сетках при температуре 870...900 °С, степень конверсии составляет 96 %. Нитрозные газы при 890...910 °С поступают в котел-утилизатор 15, расположенный под контактным аппаратом. В котле вследствие охлаждения нитрозных



газов до 170 °С происходит испарение химически очищенной деаэрированной воды, питающей котел-утилизатор; при этом получают пар давлением 1,5 МПа и температурой 230 °С, который выдается потребителю.

После котла-утилизатора нитрозные газы проходят теплообменник (на схеме не показан) и поступают в окислитель 13. Он представляет собой полый аппарат, в верхней части которого установлен фильтр из стекловолокна для улавливания платинового катализатора. Частично окисление нитрозных газов происходит уже в котле-утилизаторе (до 40 %). В окислителе 13 степень окисления возрастает до 85 %. В результате реакции окисления нитрозные газы нагреваются до 300...335 °С. Эта теплота используется в подогревателе воздуха 12. Охлажденные в теплообменнике 12 нитрозные газы поступают для дальнейшего охлаждения в теплообменник 11, где происходит снижение температуры до 150 °С и нагрев выхлопных (хвостовых) газов до 110...125 °С. Затем нитрозные газы направляют в холодильник-конденсатор 7, охлаждаемый оборотной водой. При этом конденсируются водяные пары и образуется слабая азотная кислота. Нитрозные газы отделяют от сконденсировавшейся азотной кислоты в сепараторе 8, из которого азотную кислоту направляют в абсорбционную колонну 9 на 6–7-ю тарелку, а нитрозные газы – под нижнюю тарелку абсорбционной колонны.

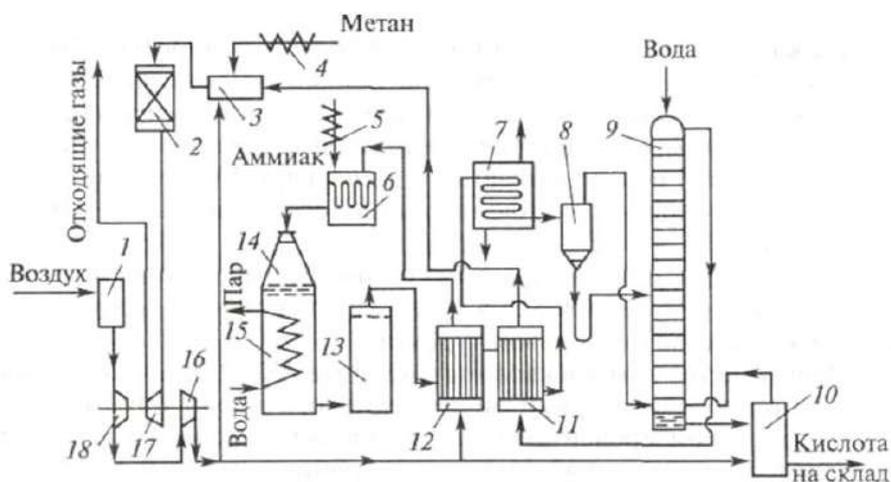


Рис. 2.29. Принципиальная схема производства азотной кислоты под давлением 0,716 МПа с приводом компрессора от газовой турбины:  
 1 – фильтр воздуха; 2 – реактор каталитической очистки; 3 – топочное устройство; 4 – подогреватель метана; 5 – подогреватель аммиака;  
 6 – смеситель аммиака и воздуха с паралитовым фильтром;  
 7 – холодильник-конденсатор; 8 – сепаратор; 9 – абсорбционная колонна;  
 10 – продувочная колонна; 11 – подогреватель отходящих газов; 12 – подогреватель воздуха; 13 – сосуд для окисления нитрозных газов; 14 – контактный аппарат;  
 15 – котёл-утилизатор; 16, 18 – двухступенчатый турбокомпрессор;  
 17 – газовая турбина



Сверху в колонну подают охлажденный паровой конденсат. Образующаяся в верхней части колонны азотная кислота низкой концентрации перетекает на нижележащие тарелки. Вследствие поглощения оксидов азота концентрация кислоты постепенно увеличивается и на выходе достигает 55...58 %, причем содержание растворенных в ней оксидов азота достигает примерно 1 %. Поэтому кислота направляется в продувочную колонну 10, где подогретым воздухом из нее отдувают оксиды азота, и отбеленная азотная кислота поступает на склад. Воздух после продувочной колонны подается в нижнюю часть абсорбционной колонны 9.

Степень абсорбции оксидов азота достигает 99 %. Выходящие из колонны хвостовые газы с содержанием оксидов азота до 0,11 % при температуре 35 °С проходят подогреватель 11, где нагреваются до 110...145 °С и поступают в топочное устройство (камера сжигания) 3 установки каталитической очистки. Здесь газы нагреваются до температуры 390...450 °С сжигаемым природным газом, подогретым предварительно в подогревателе 4, и направляются в реактор с двухслойным катализатором 2, где первым слоем служит оксид алюминия, с нанесенным на него палладием, вторым слоем – оксид алюминия. Очистку осуществляют при 760 °С. Очищенные газы поступают в газовую турбину 17 при температуре 690...700 °С. Энергия, вырабатываемая турбиной при использовании теплоты хвостовых газов, применяется для привода турбокомпрессора 18. Затем газы направляют в котел-утилизатор и экономайзер (на схеме не показаны) и выбрасываются в атмосферу. Содержание оксидов азота в очищенных выхлопных газах составляет 0,005...0,008 %, содержание CO<sub>2</sub> – 0,23 %.

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

**Производства азотной кислоты в агрегате АК-72.** В основу схемы АК-72 положен замкнутый энерготехнологический цикл с двухступенчатой конверсией аммиака и окислением нитрозных газов под давлением 0,42...0,47 МПа и абсорбцией оксидов азота при давлении 1,1...1,26 МПа. Продукция выпускается в виде 60%-й HNO<sub>3</sub>. Первый агрегат АК-72 мощностью 380 тыс. т/год был пущен в 1976 г.

Воздух забирают из атмосферы через трубу 25 (рис. 2.30), очищают от пыли в фильтре 24, сжимают воздушным компрессором 23 до 0,42 МПа и, разделив на два потока, подают в контактный аппарат и подогреватель аммиака. Жидкий аммиак (парожидкостная смесь) через ресивер 1 поступает в испаритель 2, где испаряется при температуре 10...16 °С и давлении 0,6 МПа.

После испарителя газообразный аммиак очищают от масла и механических примесей фильтром 3 и направляют в подогреватель аммиака 4, где он нагревается до 80...120 °С воздухом.



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

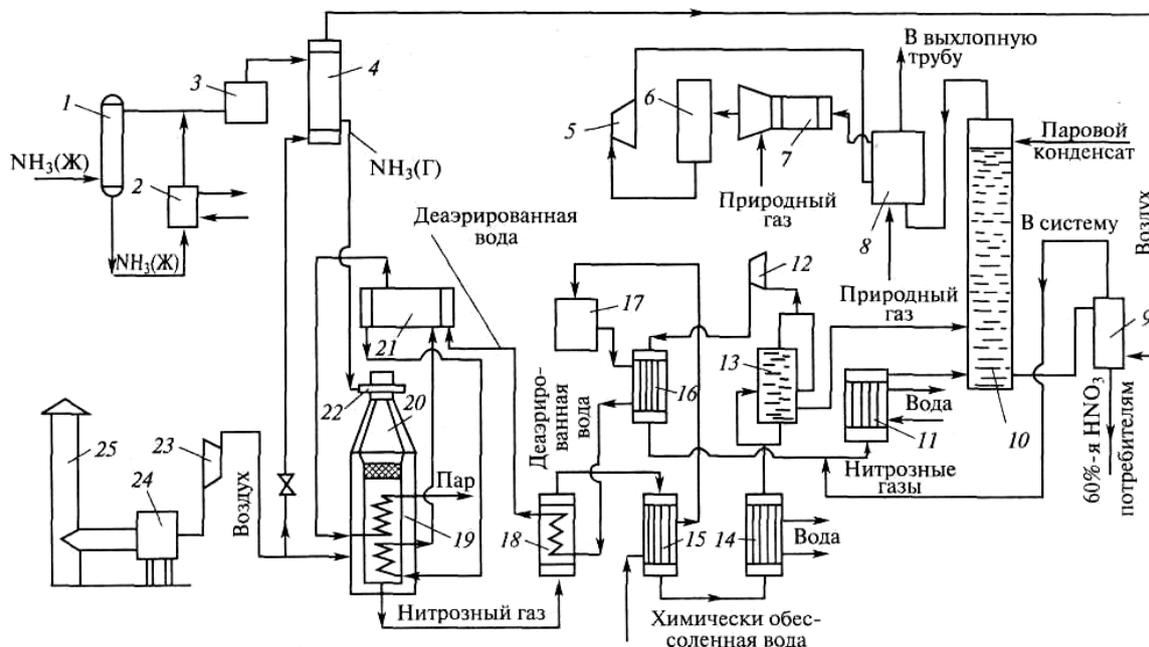


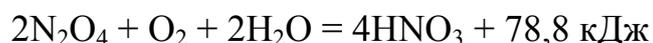
Рис. 2.30. Принципиальная схема установки по производству азотной кислоты АК-72: 1 – ресивер; 2 – испаритель; 3, 24 – фильтры; 4, 15 – подогреватели; 5 – рекуперационная турбина; 6 – реактор каталитической очистки; 7 – смеситель; 8 – топочное устройство; 9 – продувочная колонна; 10 – абсорбционная колонна; 11, 14 – водяные холодильники; 12, 23 – компрессоры; 13 – газовый промыватель; 16, 18 – холодильники нитрозных газов; 17 – деаэрационная колонна; 19 – котел-утилизатор; 20 – контактный аппарат; 21 – барабан с сепарационным устройством; 22 – смесительная камера; 25 – труба для забора воздуха

Нитрозные газы после котла-утилизатора охлаждаются в экономайзере 18, отдают свою теплоту в подогревателе 75 и затем поступают в водяной холодильник 14 для дальнейшего охлаждения до 55 °С.

При охлаждении нитрозных газов происходит конденсация паров воды с образованием 40...45%-й азотной кислоты, которая подается в газовый промыватель 13. Сюда же поступают нитрозные газы. В промывателе происходят одновременно с охлаждением промывка нитрозных газов от нитрит-нитратных солей и дальнейшая конденсация азотной кислоты. Кислота из нижней части промывателя подается в абсорбционную колонну 10, а нитрозные газы сжимаются в компрессоре 12 до 1,1...1,26 МПа, нагреваясь до 210...230 °С. После сжатия нитрозные газы охлаждаются в холодильнике 11 второй ступени до 60...65 °С и попадают в абсорбционную колонну 10. На тарелках колонны расположены змеевики для охлаждения кислоты. Сверху в колонну поступает паровой конденсат (Н<sub>2</sub>О) с температурой не выше 40 °С. Снизу колонны выводится 58...60%-я азотная кислота. Она подается в продувочную колонну 9 для удаления растворенных в ней оксидов азота и далее направляется в хранилище.

Отходящий газ из абсорбционной колонны нагревается в подогревателе (топочном устройстве) 8, смешивается в смесителе 7 с природным газом и подогретый до 480 °С направляется на каталитическую очистку от оксидов азота в реактор 6. Катализатором очистки служит алюмопалладиевый катализатор АПК-2. После каталитического разложения выхлопные газы, содержащие до 0,008 % оксидов азота при температуре 750 °С, поступают в рекуперационную турбину 5, входящую в состав газотурбинного агрегата. Здесь тепловая энергия выхлопных газов преобразуется в механическую с одновременным снижением давления газа до 0,95...1,05 МГПа. Энергия, вырабатываемая в газовой турбине, используется для привода компрессоров 12 и 23 (нитрозного и воздушного).

**Производство концентрированной азотной кислоты прямым синтезом из оксидов азота.** Прямой синтез ННО<sub>3</sub> основан на взаимодействии жидких оксидов азота с водой и газообразным кислородом под давлением до 5 МПа по уравнению суммарной реакции



100%-й диоксид азота при атмосферном давлении и температуре 21,5 °С полностью переходит в жидкое состояние. При окислении аммиака полученный NO окисляется в NO<sub>2</sub> содержание, которого в газовой смеси составляет примерно 11 %. Перевести диоксид азота такой концентрации в жидкое состояние при атмосферном давлении не представляется возможным, поэтому для сжижения оксидов азота применяют повышенное давление.

В табл. 2.3 приведена зависимость степени сжижения NO<sub>2</sub> от давления и температуры.



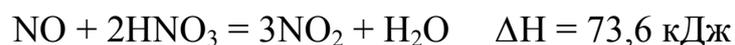
Таблица 2.3

Степень сжижения  $\text{NO}_2$  (%) при объемной доле  $\text{NO}_2$  в газовой фазе 10 %

Давление газа, Па · 10 <sup>-5</sup>	Температура, °С			
	+5	-3	-10	-20
10	33,12	56,10	72,90	84,49
8	16,61	44,74	66,18	80,54
5	–	9,75	45,10	68,59

Как видно из табл. 2.4, при повышенном давлении и снижении температуры даже до  $-20$  °С нитрозный газ, содержащий 10 %  $\text{NO}_2$ , полностью превратить в жидкость невозможно. Поэтому для получения концентрированной азотной кислоты применяют метод сжижения диоксида азота, основанный на растворимости  $\text{NO}_2$  в концентрированной азотной кислоте. Концентрированная азотная кислота обладает способностью поглощать  $\text{NO}_2$  из разбавленных нитрозных газов с образованием соединения  $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$  (нитроолеум). В результате его разложения образуются 98 %-я азотная кислота (товарный продукт) и концентрированный диоксид азота, который при двухступенчатом охлаждении переходит в жидкое состояние. На первой ступени для охлаждения применяют воду, на второй – рассол при температуре  $-10 \dots -7$  °С. При охлаждении ниже  $-10$  °С диоксид азота выпадает в твердом виде, что может привести к забивке трубок холодильников.

В окислительных башнях не происходит полного окисления оксида азота до  $\text{NO}_2$ , поэтому доокисление газа ведут в отдельной насадочной башне концентрированной азотной кислотой:



Степень превращения  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  достигает 98...99 %, но одновременно исходная концентрированная азотная кислота разбавляется примерно до 70...75 %  $\text{HNO}_3$ .

Полученные жидкие оксиды азота вступают во взаимодействие с разбавленной азотной кислотой и при действии кислорода под давлением 5 МПа и температуре 80 °С образуют концентрированную азотную кислоту.

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

В промышленности, разбавленные водные растворы азотной кислоты перегоняют в присутствии водоотнимающих веществ (концентрированная серная кислота, фосфорная кислота, концентрированные



растворы нитратов и др.). Водоотнимающие вещества дают возможность понизить содержание водяных паров над кипящей смесью и увеличить содержание паров азотной кислоты, при конденсации которых получается 98%-я  $\text{HNO}_3$ .

При концентрировании азотной кислоты с применением серной кислоты (рис. 2.31) разбавленная азотная кислота из напорного бака 1 подается в колонну 6 через два контрольных фонаря 2 расходомера, включенных параллельно. Один поток кислоты проходит испаритель 3 и подается в виде смеси жидкости пара на 10-ю тарелку колонны 6, другой поток без подогрева поступает на вышележащую тарелку. Другой поток без подогрева поступает на вышележащую тарелку.

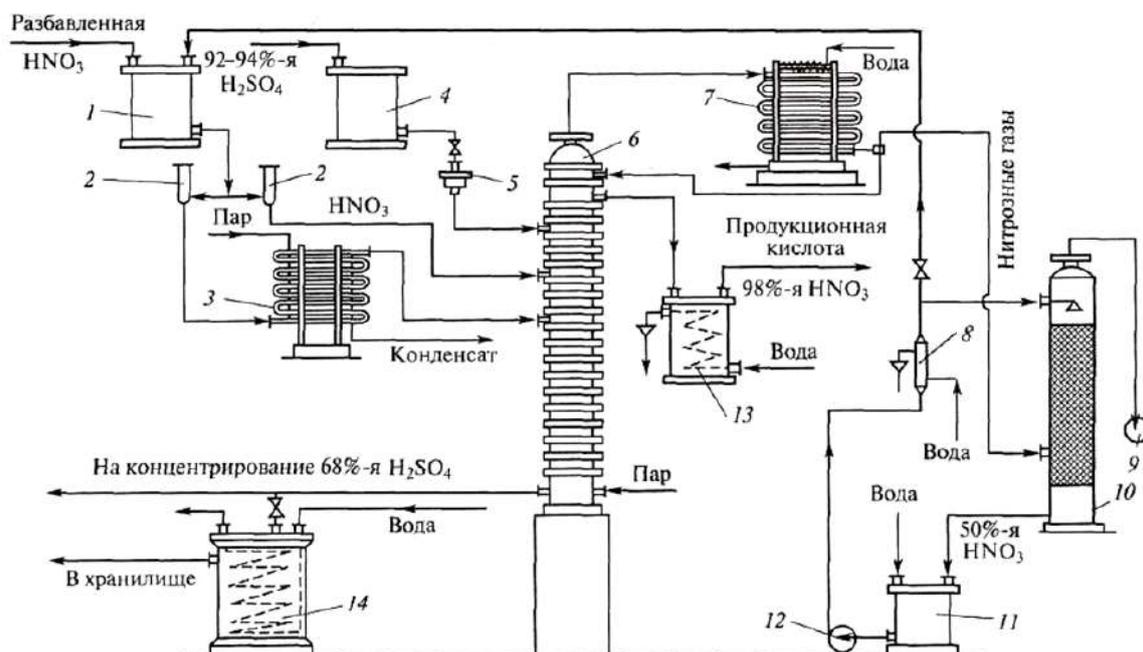


Рис. 2.31. Принципиальная схема концентрирования разбавленной азотной кислоты в присутствии серной кислоты:

- 1, 4 – напорные баки для азотной и серной кислот; 2 – контрольные фонари;
- 3 – испаритель разбавленной азотной кислоты; 5 – коробка для регулирования подачи кислоты; 6 – концентрационная колонна; 7 – холодильник-конденсатор;
- 8 – холодильник кислоты, циркулирующей в башне; 9 – вентилятор;
- 10 – поглотительная башня; 11 – сборник; 12 – насос;
- 13 – холодильник концентрированной азотной кислоты;
- 14 – холодильник отработанной серной кислоты

Серная кислота из напорного бака 4 через регулятор 5 подается в верхнюю часть колонны 6 выше ввода холодного потока азотной кислоты. В нижнюю часть колонны вводится острый пар, при нагревании которым из тройной смеси начинает испаряться азотная кислота. Пары азотной кислоты при температуре 70...85 °С, поднимаясь вверх, выходят через штуцер в крышке колонны и поступают в холодильник-конденсатор 7.



В этих парах имеются примеси оксидов азота и воды. В холодильнике-конденсаторе пары азотной кислоты при температуре примерно 30 °С конденсируются с образованием 98...99%-й  $\text{HNO}_3$ , оксиды азота частично поглощаются этой кислотой. Концентрированная азотная кислота, содержащая оксиды азота, направляется на две верхние тарелки и проходит их последовательно, причем оксиды выдуваются из раствора парами азотной кислоты, поступающими в холодильник-конденсатор 7.

Не сконденсировавшиеся пары азотной кислоты и выделившиеся оксиды азота направляют на абсорбцию в поглотительную башню 10, орошаемую водой. Отходящие газы из башни 10 отсасываются вентилятором 9. Полученная 50%-я кислота поступает в сборник 11 и вновь насосом 12 направляется на концентрирование через холодильник 8. Концентрированную азотную кислоту после охлаждения в холодильнике 13 направляют на склад готовой продукции.

Отработанная серная кислота, содержащая 65...85 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , через холодильник 14 поступает на концентрирование. При концентрировании азотной кислоты с применением 92...93%-й серной кислоты, расход последней значительно сокращается при подаче на концентрирование 59...60%-й  $\text{HNO}_3$  вместо 48...50%-й. Поэтому в некоторых случаях выгодно проводить предварительное концентрирование 50%-й  $\text{HNO}_3$  до 60 %-й простым упариванием.

Большим недостатком концентрирования азотной кислоты в присутствии серной кислоты является высокое содержание паров и тумана  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в выхлопных газах после электрофильтров (0,3...0,8 г/м<sup>3</sup> газа). Поэтому серную кислоту заменяют, например, нитратом магния или цинка.

**Концентрирование азотной кислоты с использованием нитрата магния.** Этот способ концентрирования обеспечивает получение чистой концентрированной азотной кислоты без вредных выбросов в атмосферу. Рассмотрим схему, приведенную на рис. 2.32.

Плав нитрата магния (72...80 %), нагретый до температуры не ниже 100 °С, насосом 6 подают на верх отпарной колонны 2, выше ввода разбавленной азотной кислоты. В нижней части колонны с использованием кипятыльника 1 поддерживают температуру раствора 160...180 °С. Пары, выходящие из колонны с содержанием примерно 87 %  $\text{HNO}_3$  и 13 % воды, поступают в дистилляционную колонну 3, где 87%-я азотная кислота концентрируется до 95%-й. Пары концентрированной кислоты поступают в конденсатор 4. Отсюда часть кислоты в качестве флегмы возвращается в колонну 3, остальная часть направляется на склад готовой продукции. Образующаяся в нижней части дистилляционной ко-



лонны 75%-я азотная кислота стекает в отпарную колонну 2. Раствор нитрата магния, содержащий 55...79 %  $Mg(NO_3)_2$ , из отпарной колонны поступает на концентрирование в кипятильник 8 и вакуум-испаритель 7, давление в котором регулируется барометрическим конденсатором 5, для получения 80%-го раствора  $Mg(NO_3)_2$ . Для постоянной циркуляции раствора нитрата магния используется насос 6.

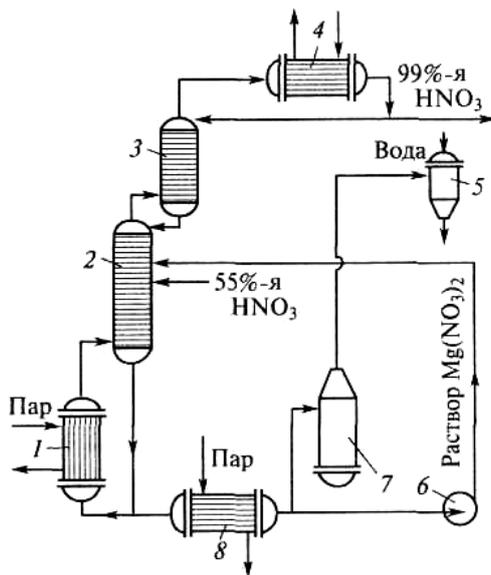


Рис. 2.32. Схема концентрирования азотной кислоты с применением нитрата магния:

1, 8 – кипятивники; 2 – отпарная колонна; 3 – дистилляционная колонна; 4 – конденсатор кислоты; 5 – барометрический конденсатор; 6 – насос; 7 – вакуум-испаритель

**Охрана окружающей среды.** Неуклонный рост производства азотной кислоты тесно связан с увеличением объема отходящих газов, а следовательно, с ростом количества выбрасываемых в атмосферу оксидов азота. Оксиды азота очень опасны для любых живых организмов. Некоторые растения повреждаются уже через 1 ч пребывания в атмосфере, содержащей 1 мг оксидов в 1 м<sup>3</sup> воздуха. Оксиды азота вызывают раздражение слизистой оболочки дыхательных путей, ухудшение снабжения тканей кислородом и другие нежелательные последствия.

Хвостовые газы производства азотной кислоты содержат после абсорбционных колонн от 0,05 до 0,2 % оксидов азота, которые по санитарным требованиям без дополнительной очистки запрещено выбрасывать в атмосферу.

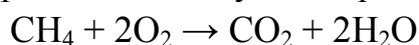
Радикальное решение проблем очистки хвостовых газов – каталитическое восстановление оксидов азота горючими газами (водородом, природным газом, оксидом углерода, аммиаком). Условия проведения



процесса и тип используемого катализатора определяются видом применяемого газа. Восстановление оксидов азота снижает их содержание в очищенном газе до 0,001...0,005 %, что обеспечивает санитарные нормы по содержанию оксидов азота в приземном слое воздуха при мощностях производства кислоты до 1 млн т/год, сосредоточенных в одной точке и при высоте выброса 100...150 м.

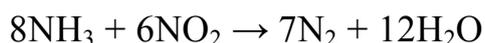
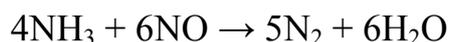
На ряде существующих предприятий по производству азотной кислоты под давлением применен метод очистки, в котором восстановителем является природный газ, а в качестве катализатора используется палладий на носителе, в качестве второго слоя катализатора – носитель (оксид алюминия).

На катализаторе протекают следующие реакции:



Метод обеспечивает снижение содержания оксидов азота в выхлопных газах до 0,005 %. Теплота реакции используется для получения пара. Данный метод очистки органически связан с технологией производства азотной кислоты. Он нашел применение в агрегате, работающем под давлением 0,716 МПа, и в агрегате АК-72.

В качестве восстановителя вместо природного газа применяют также аммиак. Этот метод характеризуется тем, что на алюмованадиевом катализаторе аммиак реагирует только с оксидами азота, т. е. обеспечивает селективное восстановление:



Одним из наиболее реальных способов утилизации оксидов азота, обеспечивающих санитарные нормы содержания оксидов азота в приземном слое атмосферы после рассеивания их из выхлопной трубы, является адсорбционно-десорбционный метод, в котором используется непрерывно циркулирующий сорбент (силикагель). Разработаны способы адсорбции на молекулярных ситах, промывки кислым раствором мочевины и другими промывными жидкостями.

На современных установках получения азотной кислоты нет постоянных источников сточных вод. Эти установки потребляют большое количество оборотной охлаждающей воды. Растворы, периодически сливаемые из насосов и другого оборудования, например при проведении ремонта, собирают в приямок и нейтрализуют.



## Вопросы и задания для повторения и самостоятельной работы

1. Перечислите основные способы фиксации атмосферного азота.
2. В чем преимущества природного газа перед другими видами природного сырья для производства аммиака?
3. Составьте химическую и функциональную схемы получения технологического газа для синтеза аммиака из природного газа.
4. Почему необходима очистка природного газа от сернистых соединений? Как и при каких условиях она осуществляется?
5. Проанализируйте химическую и функциональную схемы сероочистки.
6. Какими соображениями руководствуются при выборе технологического режима основных стадий паровоздушной конверсии природного газа?
7. Какие катализаторы применяют на стадиях конверсии метана и оксида углерода? Какие примеси в газе вызывают отравление катализаторов? Каков срок их службы?
8. Что собой представляют отходящие газы агрегатов синтеза аммиака? Как осуществляется их очистка?
9. Какие методы нашли практическое применение для очистки конвертированного газа от диоксида углерода? Перечислите их достоинства и недостатки.
10. Напишите химические реакции, лежащие в основе моноэтаноломиновой очистки. Что является побочным продуктом процесса и какое практическое применение он находит?
11. Обоснуйте выбор технологического режима на стадиях абсорбции  $\text{CO}_2$  и регенерации растворителя в процессе моноэтаноломиновой очистки технологического газа.
12. Какие методы очистки от оксида углерода применяют в современных технологических установках производства синтез-газа?
13. Как осуществляется тонкая очистка конвертированного газа от диоксида углерода?
14. Назовите важнейшие области применения аммиака.
15. Составьте схему синтеза аммиака.
16. Каковы основные физико-химические особенности реакции синтеза аммиака из азота и водорода, влияющие на выбор технологического режима процесса? Учитывая эти особенности, обоснуйте выбор давления, температурного режима процесса, тип технологической схемы.
17. Какими соображениями руководствуются при выборе объемной скорости газа в колоннах синтеза аммиака?
18. Объясните механизм гетерогенно-каталитического процесса синтеза аммиака. Какими стадиями он может быть описан?



19. Какие катализаторы применяют для синтеза аммиака?
20. Какие методы выделения аммиака из циркуляционного газа применяют в установках среднего давления?
21. Что собой представляют продувочные и танковые газы? Какое они находят применение?
22. Объясните устройство колонны синтеза. Проанализируйте режим ее работы.
23. Сформулируйте основные требования к колоннам синтеза аммиака.
24. Какие технологические мероприятия способствуют охране окружающей среды в производстве аммиака?
25. Где находят применение азотная кислота?
26. Что является сырьем для производства азотной кислоты, и какие требования к нему предъявляют?
27. Составьте химическую и функциональную схемы получения разбавленной азотной кислоты.
28. Какая реакция имеет наибольшую термодинамическую вероятность исходя из анализа термодинамических характеристик реакций окисления аммиака?
29. Обоснуйте выбор температуры, давления, концентрации аммиака в аммиачно-воздушной смеси, обеспечивающих оптимальный выход оксида азота на стадии контактного окисления аммиака.
30. Что такое «время контактирования», от чего оно зависит?
31. Какие катализаторы применяют для окисления аммиака? Какие примеси газовой смеси являются ядами катализатора? С чем связаны потери катализатора и какие пути снижения этих потерь можно предусмотреть?
32. Как устроены контактные аппараты для окисления аммиака?
33. Каков механизм образования разбавленной азотной кислоты на стадии абсорбции нитрозных газов? Какими технологическими параметрами определяется степень поглощения диоксида азота?
34. Каким требованиям должна удовлетворять абсорбционная аппаратура в производстве слабой азотной кислоты?
35. С какой целью азотную кислоту продувают воздухом? Куда направляют отходящие газы со стадии продувки?
36. Какие методы могут быть использованы для очистки хвостовых газов производства азотной кислоты? Сравните их достоинства и недостатки.
37. В чем состоит сущность концентрирования азотной кислоты с использованием водоотнимающих средств?
38. Составьте химическую схему получения концентрированной азотной кислоты прямым синтезом. Используя физико-химические основы процесса, обоснуйте выбор технологического режима.



## Глава 3 ТЕХНОЛОГИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

### § 3.1. Технология серной кислоты

Среди минеральных кислот, производимых химической промышленностью, серная кислота по объему производства и потребления занимает первое место. Объясняется это ее свойствами и тем, что она самая дешевая из всех кислот. Серная кислота не дымит, в концентрированном виде не разрушает черные металлы, в то же время является одной из самых сильных кислот, в широком диапазоне температур (от  $-40...-20$  до  $260...336,5$  °С) находится в жидком состоянии.



Рис. 3.1. Области применения серной кислоты

Области применения серной кислоты чрезвычайно обширны (рис. 3.1). Существенная ее часть используется как полупродукт в различных отраслях химической промышленности, прежде всего для получения минеральных удобрений, а также солей, кислот, взрывчатых веществ. Серная кислота применяется и при производстве красителей, химических волокон, в металлургической, текстильной, пищевой промышленности и т. д.

Серная кислота может существовать как самостоятельное химическое соединение  $H_2SO_4$ , а также в виде соединений с водой:  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ,  $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$  и с триоксидом серы:  $H_2SO_4 \cdot SO_3$ ,  $H_2SO_4 \cdot 2SO_3$ .

В технике серной кислотой называют безводную  $H_2SO_4$ , ее водные растворы (по сути дела, это смесь  $H_2O$ ,  $H_2SO_4$  и соединений  $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ ) и растворы триоксида серы в безводной  $H_2SO_4$  – олеум (смесь  $H_2SO_4$  и соединений  $H_2SO_4 \cdot nSO_3$ ).

Безводная серная кислота – тяжелая маслянистая бесцветная жидкость, смешивающаяся с водой и триоксидом серы в любом соотношении. Физические свойства серной кислоты, такие как плотность, темпе-



ратура кристаллизации, температура кипения, зависят от ее состава. На диаграмме кристаллизации системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SO}_3$  (рис. 3.2) максимумы отвечают составу соединений  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ . Наличие минимумов объясняется тем, что температура кристаллизации смесей двух веществ ниже температуры кристаллизации каждого из них.

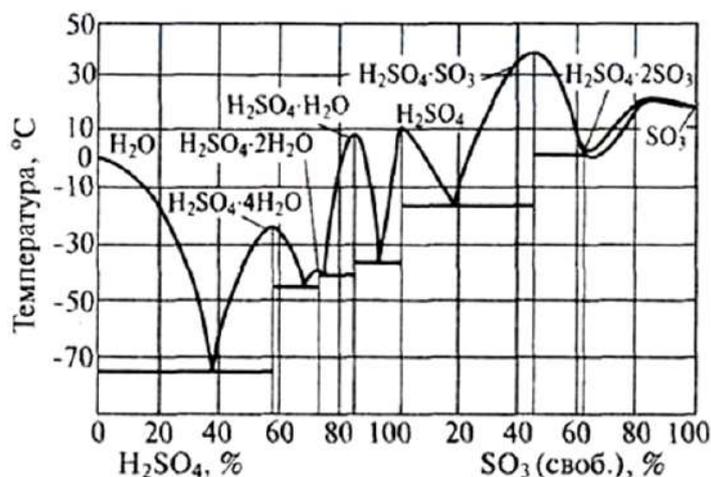


Рис. 3.2. Диаграмма кристаллизации серной кислоты

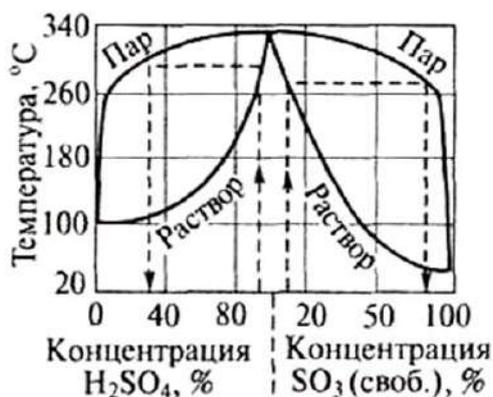


Рис. 3.3. Зависимость температуры кипения серной кислоты при атмосферном давлении от ее состава

Безводная 100%-я серная кислота имеет сравнительно высокую температуру кристаллизации ( $10,7\text{ }^\circ\text{C}$ ). Для уменьшения возможности замерзания товарного продукта при перевозке и хранении концентрацию технической серной кислоты выбирают такой, чтобы она имела достаточно низкую температуру кристаллизации. Выпускают три вида товарной серной кислоты:

	Концентрация кристаллизации, $t$	Температура
Башенная кислота	75 %	-29,5
Контактная кислота	92,5 %	-22,0
Олеум	20 % свободного $\text{SO}_3$	+2



Нижняя кривая диаграммы фазового равновесия (рис. 3.3) отвечает составу жидкой фазы, верхняя – составу паровой фазы, находящейся в равновесии с кипящей жидкой. Из диаграммы следует, что серная кислота и вода образуют азеотропную смесь: 98,3 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1,7 %  $\text{H}_2\text{O}$  с максимальной температурой кипения (336,5 °С). Состав находящихся в равновесии жидкой и паровой фаз для кислоты азеотропной концентрации одинаков. У более разбавленных растворов кислоты в паровой фазе преобладают пары воды, в паровой фазе над олеумом высока равновесная концентрация  $\text{SO}_3$ .

Рассмотренные свойства серной кислоты следует учитывать при выборе технологического режима процесса и при проектировании отдельных аппаратов, трубопроводов и т. д. Например, при размещении цеха на открытой площадке необходимо предусмотреть теплоизоляцию трубопроводов, по которым циркулируют растворы серной кислоты, имеющие достаточно высокие температуры кристаллизации. Учет диаграммы фазового равновесия паров и жидкости позволяет правильно выбрать условия проведения стадии абсорбции триоксида серы, обеспечивающие высокую степень абсорбции и предупреждающие побочные явления, такие, например, как образование сернокислотного тумана.

**Сырье для серной кислоты и методы ее получения.** Исходными реагентами для получения серной кислоты могут быть элементарная сера и серосодержащие соединения, из которых можно получить либо серу, либо диоксид серы. Такими соединениями являются сульфиды железа, сульфиды цветных металлов (меди, цинка и др.), сероводород и ряд других сернистых соединений.

Традиционно основные источники сырья – сера и железный (серный) колчедан. Постепенно доля колчедана как сырьевого источника уменьшается, что связано и с большими транспортными расходами на его транспортировку (кроме серы в нем весьма велика доля других компонентов), и с невозможностью избавиться от отхода – огарка. Значительное место в сырьевом балансе производства серной кислоты занимают отходящие газы цветной металлургии, содержащие диоксид серы.

Для защиты окружающей среды во всем мире принимаются меры по использованию отходов промышленности, содержащих серу. В атмосферу с отходящими газами тепловых электростанций и металлургических заводов выбрасывается диоксида серы значительно больше, чем применяется для производства серной кислоты. Например, в 1980-х годах мировое потребление серы составляло примерно 65 млн т/год, а терялось  $\text{SO}_2$  с отходящими газами (в пересчете на серу) почти 100 млн т. В то же время из-за низкой концентрации  $\text{SO}_2$  в таких отходящих газах их переработка пока еще не всегда осуществима.



Производство серной кислоты включает в себя несколько этапов. На первом этапе получают диоксид серы окислением (обжигом) серосодержащего сырья. Следующий этап – превращение оксида серы (IV) в оксид серы (VI). Этот окислительный процесс характеризуется очень высоким значением энергии активации, для понижения которой необходимо, как правило, применение катализаторов. В зависимости от того, как осуществляется процесс окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , различают два основных метода получения серной кислоты – контактный и нитрозный.

При получении серной кислоты по *контактному* методу процесс окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  проводят на твердых катализаторах. Триоксид серы переводят в серную кислоту на последней стадии процесса – абсорбции триоксида серы, которую упрощенно можно представить уравнением реакции



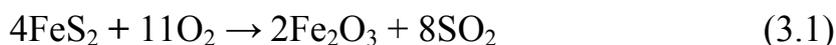
При проведении процесса по *нитрозному (башенному)* методу в качестве переносчика кислорода используют оксиды азота.

Окисление диоксида серы осуществляется в жидкой фазе, и конечным продуктом является серная кислота:



В промышленности в основном применяют контактный метод получения серной кислоты, позволяющий использовать аппараты с большей интенсивностью.

**Контактный метод получения серной кислоты.** Рассмотрим процесс получения серной кислоты контактным методом из двух видов сырья: серного (железного) колчедана и серы. Первой стадией процесса является окисление сырья с получением обжигового газа, содержащего диоксид серы. В зависимости от вида сырья протекают экзотермические химические реакции обжига:



При протекании реакции (3.1) помимо газообразного продукта реакции  $\text{SO}_2$  образуется твердый продукт  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который может присутствовать в газовой фазе в виде пыли. Колчедан содержит различные примеси, в частности соединения мышьяка и фтора, которые в процессе обжига переходят в газовую фазу. Присутствие этих соединений на стадии контактного окисления диоксида серы может вызвать отравление катализатора. Поэтому реакционный газ после стадии обжига колчедана должен быть предварительно направлен на стадию подготовки к контактному окислению (вторая стадия), на которой помимо очистки



от каталитических ядов выделяются пары воды (осушение), а также получаются побочные продукты (Se и Te).

Если обжиговый газ получают сжиганием серы, то отпадает необходимость очистки от примесей. Стадия подготовки будет включать в себя лишь осушку газа и утилизацию теплоты.

На третьей стадии протекает обратимая экзотермическая химическая реакция контактного окисления диоксида серы



Последняя стадия процесса – абсорбция триоксида серы концентрированной серной кислотой или олеумом.

Отдельные этапы получения серной кислоты могут быть по-разному скомбинированы в технологическом процессе (рис. 3.4), например серную кислоту можно получить из колчедана по открытой схеме с так называемым одинарным контактированием (рис. 3.4, а).

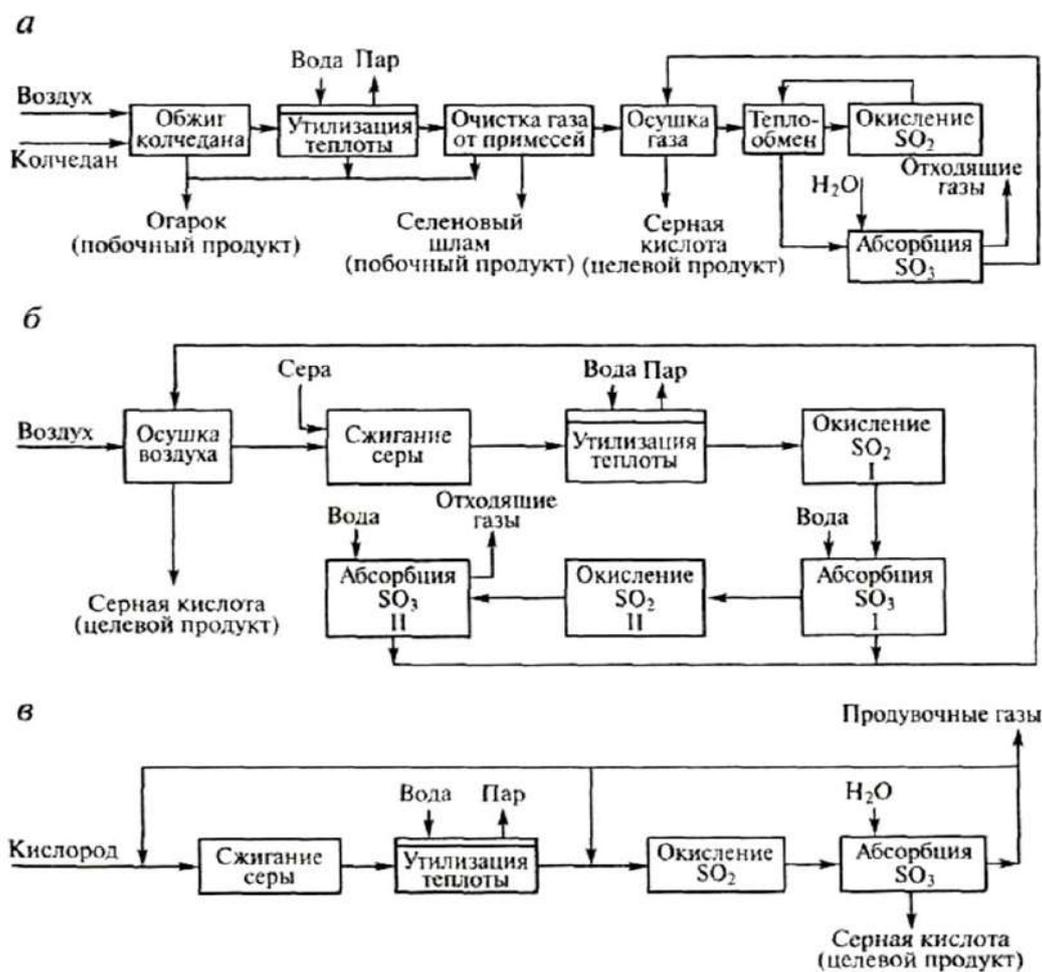


Рис. 3.4. Функциональные схемы производства серной кислоты из колчедана методом одинарного контактирования (а), из серы методом двойного контактирования (б) и циклическим методом из серы (в)



Важнейшей задачей в производстве серной кислоты является повышение степени превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ . Помимо увеличения производительности по получению серной кислоты выполнение этой задачи позволяет решить и экологические проблемы – снизить выбросы в окружающую среду вредного компонента  $\text{SO}_2$ .

Повышение степени превращения  $\text{SO}_2$  может быть достигнуто разными путями. Наиболее распространенный из них – создание схем двойного контактирования (рис. 3.4, б) и двойной абсорбции (ДКДА).

Другим возможным вариантом решения той же задачи является проведение процесса по циклической (замкнутой) схеме с применением технического кислорода (рис. 3.4, в).

Следует отметить, что схемы, приведенные на рис. 3.4, не содержат большого количества информации. Например, в них не отражен теплообмен между отдельными потоками, необходимый для энерготехнологической схемы, не указаны типы аппаратов, используемых в каждом узле, и т. д. Решить эти проблемы можно, проведя анализ физико-химических и технологических особенностей отдельных стадий процесса.

Ниже рассмотрены особенности производства серной кислоты из колчедана и серы контактным способом по открытой (нециклической) схеме. Из приведенных на рис. 3.4 схем следует, что в производстве серной кислоты по каждой из них можно выделить четыре основные крупные стадии:

- 1) получение обжигового газа, содержащего диоксид серы;
- 2) подготовка обжигового газа к контактному окислению;
- 3) каталитическое окисление диоксида серы;
- 4) абсорбция триоксида серы.

При различном технологическом оформлении некоторые детали этих стадий, особенно стадии 2, будут отличаться, однако принципиальный подход к их осуществлению и выбору технологического режима зависит от тех задач, которые решаются на рассматриваемом этапе и в разных конкретных процессах получения серной кислоты будет одинаковым.

*Получение обжигового газа из серы.* При сжигании серы протекает необратимая экзотермическая реакция (II) с выделением очень большого количества теплоты  $\Delta H = -362,4$  кДж/моль, или в пересчете на единицу массы  $362,4/32 = 11,325$  кДж/г = 11325 кДж/кг серы.

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



Сжигание серы в промышленности проводят так. Серу предварительно расплавляют (для этого можно использовать водяной пар, полученный при утилизации теплоты основной реакции горения серы). Поскольку температура плавления серы сравнительно низка, то отстаиванием и последующей фильтрацией от серы легко отделить механические примеси, не перешедшие в жидкую фазу, и получить исходное сырье достаточной степени чистоты. Для сжигания расплавленной серы используют два типа печей – форсуночные и циклонные. В них необходимо предусмотреть распыление жидкой серы для ее быстрого испарения и обеспечить надежный контакт с воздухом во всех частях аппарата.

Циклонная печь для сжигания серы (рис. 3.5) состоит из двух горизонтальных цилиндров – форкамеры 1 и двух камер дожигания 2 и 3. Печь имеет воздушный короб (рубашку) 4 для снижения температуры наружной обшивки печи и предупреждения утечки диоксида серы. В форкамеру через две группы сопел 7 тангенциально подают воздух, через форсунку механического типа 8 также тангенциально поступает расплавленная сера. Образующийся при сжигании жидкой серы обжиговый газ вместе с парами серы поступает через пережимное кольцо 6 из форкамеры в первую камеру дожигания 2, в которой также расположены воздушные сопла 9 и форсунки для подачи серы 10. Из первой камеры дожигания газ через пережимное кольцо 5 поступает во вторую камеру дожигания 3, где сгорают остатки серы (в пространстве между пережимными кольцами 5 к газу добавляют воздух).

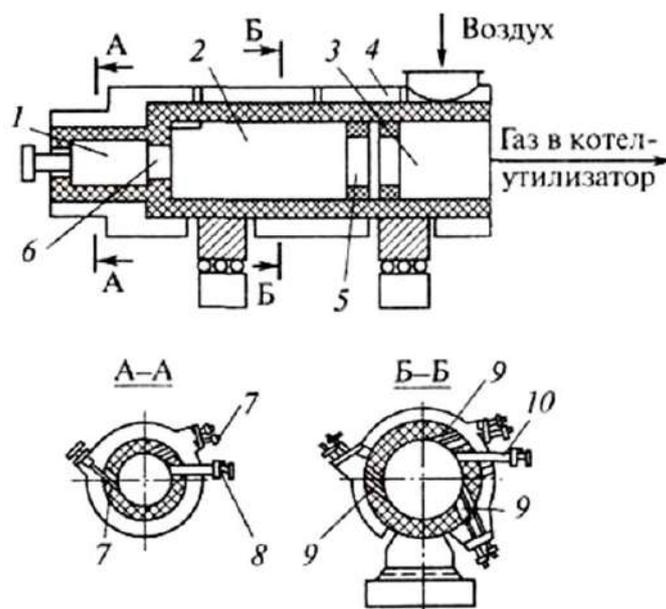


Рис. 3.5. Циклонная печь для сжигания серы:

1 – форкамера; 2, 3 – камеры дожигания; 4 – воздушный короб; 5, 6 – пережимные кольца; 7, 9 – сопла для подачи воздуха; 8, 10 – форсунки для подачи серы



Из печи обжиговый газ поступает в котел-утилизатор и далее в последующие аппараты.

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

При адиабатическом сжигании серы температура обжига для реакционной смеси стехиометрического состава составит примерно  $1500^\circ\text{C}$ . В практических условиях возможности повышения температуры в печи ограничены тем, что выше  $1300^\circ\text{C}$  быстро разрушается футеровка печи и газопроводов. Обычно при сжигании серы получают обжиговый газ, содержащий  $13\dots 14\%$   $\text{SO}_2$ .

*Получение обжигового газа из колчедана.* Суммарную реакцию обжига колчедана можно представить в виде реакции (3.1), где  $\Delta H = -853,8$  кДж/моль  $\text{FeS}_2$  или  $7117$  кДж/кг. Фактически она протекает через несколько последовательно-параллельных стадий. Сначала происходит медленная эндотермическая реакция термического разложения дисульфида железа, а затем начинаются сильно экзотермические реакции горения паров серы и окисления сульфида железа  $\text{FeS}$ .

Часть кислорода воздуха расходуется в реакции на окисление железа и поэтому максимально возможная концентрация диоксида серы в обжиговом газе в этом случае ниже, чем при сжигании серы. Ее можно определить следующим образом. В воздухе на каждый моль кислорода приходится  $79/21$  моль азота и инертных. Если на реакцию (3.1) воздух взят в соответствии со стехиометрическим уравнением, то в реакционной смеси будет присутствовать на каждые 8 моль  $\text{SO}_2$   $11 \cdot (79/21) = 41,4$  моль азота.

Следовательно,

$$c_{\text{SO}_2, \text{max}} = \frac{8}{8 + 41,4} 100 = 16,2\% .$$

Обычно воздух берется в избытке к стехиометрическому количеству, тогда концентрация  $\text{SO}_2$  в обжиговом газе будет тем меньше, чем больше коэффициент избытка.

Теоретическую концентрацию  $\text{SO}_2$  в газе (при условии 100%-го использования серы колчедана), %, можно рассчитать по уравнению

$$c_{\text{SO}_2} = \frac{8}{8 + 11m(79/21) + 11(m-1)} = \frac{8}{52,4m - 3} 100,$$

где  $m$  – коэффициент избытка воздуха по отношению к стехиометрическому.



Колчедан, применяемый для обжига, предварительно обогащают флотацией. Флотационный колчедан кроме пирита  $\text{FeS}_2$  содержит ряд примесей (в частности, соединения мышьяка, селена, теллура, фтора), которые при обжиге переходят в состав обжигового газа в виде оксидов  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  и фторсодержащих газообразных соединений  $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ . Наличие этих соединений обуславливает необходимость последующей очистки газа.

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

Обжиг колчедана – типичный гетерогенный процесс в системе «газ–твердое», который можно описать моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. В соответствии с этой моделью процесс включает в себя ряд диффузионных стадий и саму химическую реакцию, также многостадийную. Для увеличения скорости процесса стремятся прежде всего уменьшить сопротивление диффузионных стадий, т. е. не проводить обжиг колчедана в диффузионной области. Это может быть достигнуто измельчением твердой фазы и интенсивной турбулизацией потока. Наиболее удобным аппаратом для этой цели является печь с псевдооживленным слоем колчедана (печь «кипящего слоя» КС).

Температура процесса должна быть достаточно большой для обеспечения высокой скорости реакции. При низких температурах (ниже  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) не сможет протекать эндотермическая реакция термического разложения дисульфида железа. Однако проведение обжига при очень высоких температурах может вызвать нежелательный физический процесс спекания частиц горящего материала, приводящий к увеличению их размеров. Следствием этого явится возрастание времени полного превращения твердых частиц  $t_{\text{п}}$  и понижение производительности печи. Температура спекания колеблется в зависимости от состава (сорта) колчедана от  $800$  до  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Проведение процесса в адиабатическом режиме привело бы к разогреву до более высоких температур. Поэтому часть теплоты обжига приходится отводить внутри печи. Удобнее всего это сделать в печах КС, т. к. в псевдооживленном слое твердого материала достаточно велик коэффициент теплоотдачи от колчедана к поверхности охлаждающих элементов [ $\approx 1000\text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{K})$ ] и в «кипящий» слой можно ввести змеевики охлаждения.

Для обжига колчедана применяют несколько типов непрерывно действующих печей, в которых по-разному решен вопрос о характере движения твердой фазы. В старых серноокислотных установках можно встретить механические (подовые) печи. Измельченный колчедан находится в таких печах на нескольких подах и сгорает по мере перемещения его гребками с одного пода на другой. В печах пылевидного обжига частицы



колчедана сгорают во время падения в полой камере. В циклонные печи колчедан подают тангенциально вместе с горячим воздухом с большой скоростью. Колчедан сгорает, вращаясь в печи вместе с воздухом. Расплавленный огарок вытекает через специальные отверстия.

При производстве серной кислоты для обжига колчедана применяют в основном печи кипящего слоя с псевдоожиженным слоем твердого материала. В псевдоожиженном слое обеспечивается высокая скорость диффузионных и теплообменных процессов (подвод кислорода к поверхности колчедана, отвод диоксида серы в газовый поток, отвод теплоты от поверхности сырья к газовому потоку). Отсутствие тормозящего влияния массо- и теплообмена позволяет проводить обжиг колчедана в таких печах с высокой скоростью. Печи КС характеризуются максимальной интенсивностью в сравнении с другими конструкциями, применяемыми для обжига колчедана. К недостаткам печей КС можно отнести высокую запыленность обжигового газа. Сравнительные характеристики печей КС и механических (подовых) приведены ниже.

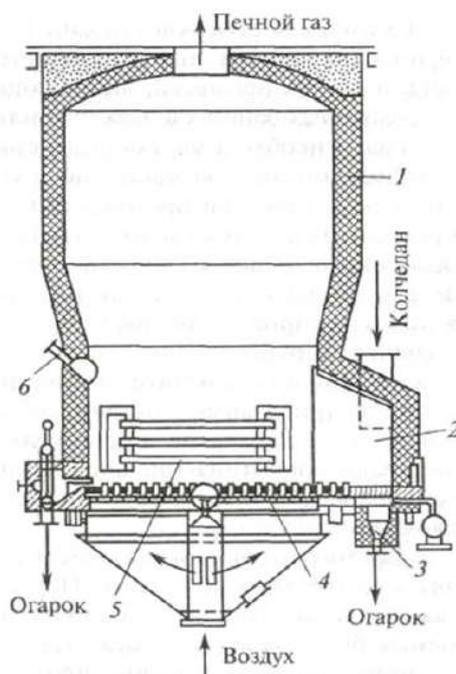
<i>Параметр</i>	<i>Печь КС</i>	<i>Механическая печь</i>
Интенсивность, кг/(м <sup>3</sup> ·сут)	1000	200
Содержание SO <sub>2</sub> на выходе из печи, объемные доли в %	13–15	8–9
Запыленность газа, г/м <sup>3</sup> 300	10	
Содержание S в огарке, массовые доли в %	0,5–1	2

Печь КС (рис. 3.6) представляет собой шахту, стальной корпус 1 которой футерован огнеупорным материалом. В нижней части печи расположена подовая плита (решетка) 4 с большим числом отверстий, через которые подаваемый снизу воздух равномерно распределяется по всему сечению печи. В зоне кипящего слоя помещены охлаждающие элементы 5 (трубы из углеродистой стали), присоединенные к системе принудительной циркуляции парового котла-утилизатора. Огарок через провальную решетку разгрузочной камеры 2 поступает в бункер 3. Однако большая часть огарка (до 90 %) уносится с обжиговым газом. Через коллектор 6 подают вторичный воздух для обеспечения полного сгорания серы.

Печное отделение включает в себя помимо печи обжига колчедана котел-утилизатор и аппараты для очистки обжигового газа от огарковой пыли.

*Подготовка обжигового газа к контактному окислению.* Из обжигового газа необходимо удалить примеси, присутствие которых может вызвать затруднения при проведении последующих стадий, а также нагреть (или охладить) их до температуры, при которой начинается контактное окисление.





*Рис. 3.6. Печь «кипящего слоя» для обжига колчедана:  
 1 – корпус; 2 – разгрузочная камера; 3 – бункер для огарка;  
 4 – подовая плита (решетка); 5 – охлаждающие элементы;  
 6 – коллектор для подачи вторичного воздуха*

Обжиговый газ, полученный сжиганием колчедана в печах КС, содержит большое количество огарковой пыли, соединения мышьяка, селена и фтора. Очистка обжигового газа начинается в печном отделении, где в циклонах и сухих электрофилтрах осаждают огарковую пыль. Содержание пыли в газе после этих аппаратов сухой очистки не должно превышать  $50 \text{ мг/м}^3$ . Затем газ направляют на стадию мокрой очистки (в промывное отделение), где из обжигового газа удаляют остатки пыли, каталитические яды (соединения мышьяка и фтора), а также соединения селена.

Наличие в газе пыли, даже в небольших количествах оставшейся после сухой очистки, может привести к повышению гидравлического сопротивления аппаратов и отравлению катализатора соединениями As, адсорбированными на огарковой пыли.

Отравление катализатора произойдет и в том случае, если в газовой фазе останется оксид мышьяка  $\text{As}_2\text{O}_3$  или соединения фтора ( $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_4$ ). Диоксид селена  $\text{SeO}_2$  не является ядом для катализатора контактного окисления, однако он представляет собой ценное исходное сырье для промышленности полупроводников.

Мокрая очистка обжигового газа заключается в промывке его разбавленной серной кислотой. При этом происходит ряд физических процессов: конденсация, абсорбция и т. п.



Основные примеси обжигового газа ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$  и др.), находящиеся в газо- и парообразном состоянии, выделяются при промывке серной кислотой, имеющей более низкую температуру, чем очищаемый газ. Примеси частично растворяются в серной кислоте, но большая их часть переходит в состав серноокислотного тумана. Появление тумана объясняют тем, что кроме  $\text{SO}_2$  обжиговой газ содержит небольшое количество триоксида серы и паров воды, которые при охлаждении газа взаимодействуют с образованием паров серной кислоты. В первой промывной башне газ очень быстро охлаждается; при этом пары серной кислоты конденсируются в объеме в виде тумана – мелких взвешенных в газе капель.

Суммарная поверхность капель тумана серной кислоты весьма велика, поэтому в них растворяется большое количество  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$  и других примесей, выделяющихся из газа вместе с туманом в промывных башнях и электрофильтрах. Тщательная очистка газа от тумана необходима для выделения не только примесей, отравляющих контактную массу, но и содержащейся в каплях серной кислоты, иначе при прохождении газа через аппаратуру и трубопроводы будет происходить коррозия. При плохой очистке газа особенно большое количество тумана серной кислоты может выделяться в нагнетателях, т. к. высокая окружная скорость газа в них благоприятствует выделению мелких капель кислоты. Наибольшее разрушительное действие оказывает туманообразная серная кислота в контактном отделении. Продукты коррозии, образующиеся при взаимодействии серной кислоты с металлом труб контактных аппаратов, подогревателей и теплообменников, увеличивают сопротивление аппаратуры, уменьшают коэффициенты теплопередачи и вызывают отложение твердых корок на первых слоях контактной массы.

Для того чтобы мокрая очистка прошла эффективно, ее проводят в нескольких аппаратах. Первая промывная башня – полая, т. к. в насадочной или тарельчатой колонне контактные элементы будут забиваться осаждающейся пылью. Во второй (насадочной) промывной башне происходит укрупнение и частичное осаждение капель тумана. Окончательно туман улавливают в мокрых электрофильтрах.

Для улучшения условий выделения тумана в мокрых электрофильтрах снижают температуру газа и концентрацию орошающей кислоты во второй промывной башне, а после первого электрофильтра пропускают газ через увлажнительную башню, орошаемую очень слабой (5%-й) серной кислотой. Повышается относительная влажность газа, что приводит к поглощению паров воды каплями тумана и увеличению их размера.

Во второй промывной и увлажнительной башнях газ полностью насыщается парами воды. Присутствие паров воды в газе приводит к кон-



денсации кислоты в теплообменниках контактного отделения и образованию тумана в абсорбционном отделении. Возможны большие потери серной кислоты с отходящими газами, т. к. туман очень плохо улавливается в обычной абсорбционной аппаратуре. Этим объясняется необходимость тщательной осушки обжигового газа в очистном отделении. Осушку газа проводят в насадочных башнях, где пары воды абсорбируются концентрированной серной кислотой. Содержание влаги в газе, выходящем из сушильных башен, не должно превышать  $0,08 \text{ г/м}^3$  (0,01 %).

Подготовка к контактному окислению газа, полученного при сжигании серы, значительно проще. Сера не содержит примесей, которые при ее сжигании могли бы стать каталитическими ядами. Поэтому очистка газа заключается лишь в его осушке. Поскольку осушка концентрированной серной кислотой происходит при низких температурах, целесообразно подвергать осушке не обжиговый газ, который пришлось бы специально охлаждать, а холодный воздух, подаваемый на сжигание серы. Обжиговый газ в этом случае будет содержать лишь минимальное (допустимое) количество паров воды и для проведения контактного окисления его нужно лишь охладить в котлах-утилизаторах до температуры зажигания катализатора.

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

*Контактное окисление диоксида серы.* Реакция (3.3) окисления диоксида серы характеризуется очень высоким значением энергии активации и поэтому практическое ее осуществление возможно лишь в присутствии катализатора.

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

Каталитическую активность проявляет также оксид железа (3.3)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , однако лишь в области высоких температур. Каталитической активностью  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , входящего в состав огарка, можно объяснить наличие в обжиговом газе, выходящем из печей КС, небольших количеств триоксида серы.

Реакция окисления диоксида серы – обратимая экзотермическая. При  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  тепловой эффект реакции  $\Delta H = -94,23 \text{ кДж/моль}$ . В зависимости от температуры он описывается уравнением  $\Delta H = -101420 + 9,26 \cdot T \text{ Дж/моль}$ . Константа равновесия



$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3, e}}{P_{\text{SO}_2, e} P_{\text{O}_2, e}^{0.5}} \quad (3.4)$$

может быть рассчитана по уравнению

$$\lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 4,6455.$$

Состояние равновесия реакции можно характеризовать значениями равновесной степени превращения

$$x_{\text{SO}_2, e} = \frac{n_{\text{SO}_2, 0} - n_{\text{SO}_2, e}}{n_{\text{SO}_2, 0}}.$$

В соответствии со стехиометрией реакции можно считать, что

$$n_{\text{SO}_2, 0} - n_{\text{SO}_2, e} = n_{\text{SO}_3, e},$$

$$n_{\text{SO}_2, 0} = n_{\text{SO}_2, e} + n_{\text{SO}_3, e},$$

$$x_{\text{SO}_2, e} = \frac{n_{\text{SO}_3, e}}{n_{\text{SO}_2, e} + n_{\text{SO}_3, e}}$$

или при замене равновесных количеств компонентов на их равновесные парциальные давления

$$x_{\text{SO}_2, e} = \frac{P_{\text{SO}_3, e}}{P_{\text{SO}_2, e} + P_{\text{SO}_3, e}}. \quad (3.5)$$

Подставив в уравнение (3.2) отношение  $P_{\text{SO}_3, e} / P_{\text{SO}_2, e}$  из уравнения (3.4), получим:

$$x_{\text{SO}_2, e} = \frac{K_p}{K_p + 1\sqrt{P_{\text{O}_2, e}}}.$$

Выразив  $P_{\text{O}_2, e}$  через равновесную степень превращения,

$$x_{\text{SO}_2, e} = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1 - ax_{\text{SO}_2, e}}{p(b - ax_{\text{SO}_2, e)}}}}, \quad (3.6)$$

где  $p$  – общее давление;  $a$  и  $b$  – молярные доли  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  в исходной реакционной смеси.

Уравнение (3.6) трансцендентно относительно  $x_{\text{SO}_2, e}$  и для его решения необходимо применение численных методов.



Зависимости равновесной степени превращения  $x_{SO_2,e}$  от температуры при разных давлениях (рис. 3.7) построены для исходной реакционной смеси, содержащей 7 %  $SO_2$ , 11 %  $O_2$ , 82 %  $N_2$ .

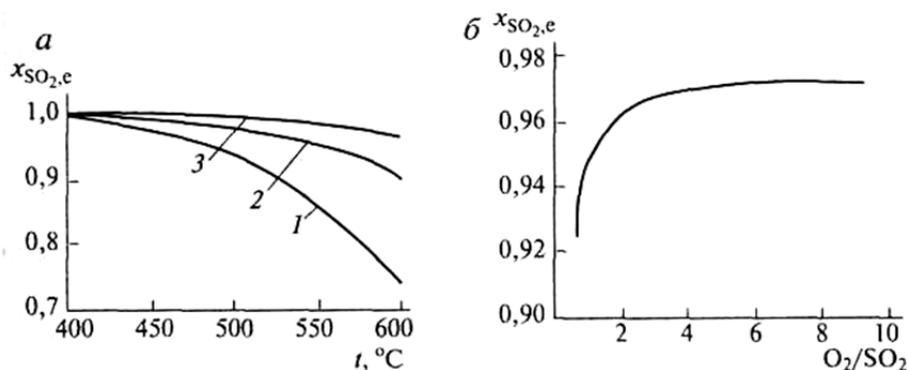


Рис. 3.7. Зависимости равновесной степени превращения  $SO_2$  от температуры при давлении 0,1 МПа (1), 1 МПа (2), 10 МПа (3) (а), от молярного отношения  $O_2/SO_2$  при температуре 475 °С и давлении 0,1 МПа (б)

Скорость реакции и вид кинетического уравнения зависят от типа применяемого катализатора. В промышленности это в основном ванадиевые контактные массы БАВ, СВД, СВС, ИК, в составе которых примерно 8 %  $V_2O_5$ , нанесенного на пористый носитель.

Скорость каталитического окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе описывается уравнением

$$\frac{dx_{SO_2}}{d\tau} = \frac{kp}{a} \frac{1 - x_{SO_2}}{1 - 0,2x_{SO_2}} \left[ \beta - \frac{x_{SO_2}^2}{pK_p^2(1 - x_{SO_2})^2} \right], \quad (3.7)$$

где  $x_{SO_2}$  – степень превращения диоксида серы;  $\tau$  – время;  $k$  – константа скорости прямой реакции;  $p$  – давление;  $\beta = (v - 0,5ax_{SO_2})/(1 - 0,5ax_{SO_2})$ ;  $K_p$  – константа равновесия реакции (3).

Для упрощенных расчетов можно пользоваться уравнением Борескова

$$w_{rSO_2} = -\frac{dc_{SO_2}}{d\tau} = k \left[ \frac{c_{SO_2} - c_{SO_2,e}}{c_{SO_2}} \right]^{0,8} c_{O_2}, \quad (3.8)$$

Из уравнений (3.7) и (3.8) следует, что скорость реакции зависит от степени приближения к равновесию и как функция температуры проходит через максимум (с ростом температуры растет константа скорости прямой реакции и уменьшаются константа равновесия и равновесная степень превращения).

Скорость реакции повышается с ростом концентрации кислорода, поэтому процесс в промышленности проводят при его избытке.



Например, при получении серной кислоты из колчедана состав газа, подаваемого на контактное окисление, поддерживают таким (в объемных долях, %):  $\text{SO}_2$  – 7–9;  $\text{O}_2$  – 9–11;  $\text{N}_2$  – 82. Таким образом, для осуществления реакции с высокой скоростью кислород берут почти в трехкратном избытке по отношению к стехиометрическому количеству. Для этого более концентрированный обжиговой газ (14...15 %  $\text{SO}_2$ ) разбавляют воздухом перед стадией контактного окисления.

Поскольку реакция окисления  $\text{SO}_2$  относится к типу экзотермических, температурный режим ее проведения должен приближаться к линии оптимальных температур. На выбор температурного режима дополнительно накладываются два ограничения, связанные со свойствами катализатора. Нижней предельной является температура зажигания ванадиевых катализаторов, составляющая в зависимости от конкретного вида катализатора и состава газа 400...440 °С. Верхняя предельная температура составляет 600...650 °С. Выше этих температур происходит перестройка структуры катализатора и он теряет свою активность.

В диапазоне температур 400...600 °С процесс стремятся провести так, чтобы по мере увеличения степени превращения температура уменьшалась.

Чаще всего в промышленности используют полочные контактные аппараты с наружным теплообменом. Схема теплообмена предполагает максимальное использование теплоты реакции для подогрева исходного газа и одновременное охлаждение газа между полками (рис. 3.8, а). Исходные реагенты попадают в первый адиабатический слой реактора. Адиабата этого слоя почти доходит до равновесной кривой (верхняя граница области оптимальных температур, соответствующая скорости, равной 80 % максимальной, проходит очень близко к равновесной кривой); затем происходит промежуточное охлаждение.

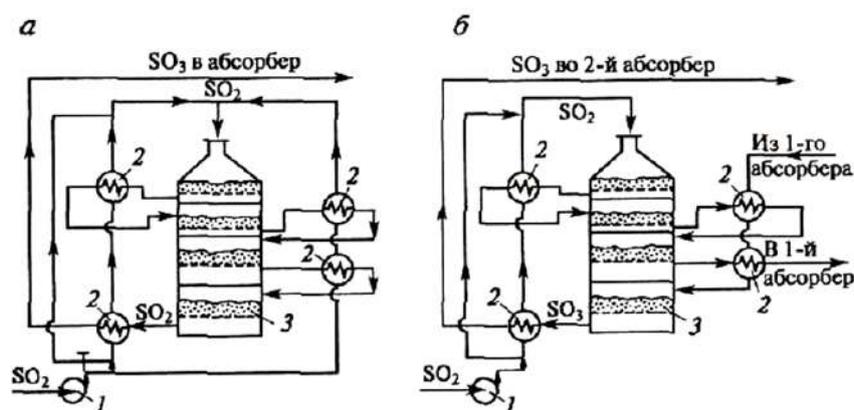


Рис. 3.8. Схемы производства серной кислоты по методу одинарного контактирования (а) и двойного контактирования и двойной абсорбции (б):  
1 – газодувка; 2 – газовые теплообменники; 3 – контактный аппарат

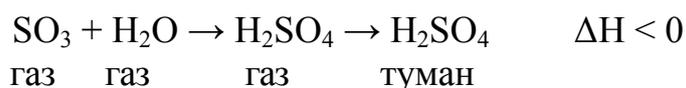


Аналогично протекает процесс в следующих трех слоях катализатора. Одна из важнейших задач, стоящих перед сернокислотной промышленностью, – увеличение степени превращения диоксида серы и снижение его выбросов в атмосферу. Эта задача может быть решена несколькими методами.

Один из наиболее рациональных методов, повсеместно применяемый при производстве серной кислоты, – метод двойного контактирования и двойной абсорбции (ДКДА). Его сущность состоит в том, что реакционную смесь, в которой степень превращения  $\text{SO}_2$  составляет 90...95 %, охлаждают и направляют в промежуточный абсорбер для выделения  $\text{SO}_3$ . В оставшемся реакционном газе отношение  $\text{O}_2 : \text{SO}_2$  существенно повышается, что приводит к смещению равновесия реакции вправо. Вновь нагретый реакционный газ снова подают в контактный аппарат, где на одном–двух слоях катализатора достигают 95 %-й степени превращения оставшегося  $\text{SO}_2$ . Суммарная степень превращения  $\text{SO}_2$  составляет в таком процессе 99,5...99,8 %. При контактном отделении по методу ДКДА (рис. 3.8, б) на первой стадии контактирования используются три слоя, на второй – один. Рабочая линия первых трех слоев для такого реактора совпадает с рабочей линией аналогичного реактора с одинарным контактированием. Адиабата четвертого слоя проходит уже по-другому – заканчивается вблизи новой равновесной кривой.

*Абсорбция триоксида серы.* Последней стадией процесса производства серной кислоты контактным способом является абсорбция триоксида серы из газовой смеси и превращение его в серную кислоту. При выборе абсорбента и условий проведения стадии абсорбции необходимо обеспечить почти 100%-е извлечение  $\text{SO}_3$  из газовой фазы.

Для полного извлечения  $\text{SO}_3$  необходимо, чтобы его равновесное парциальное давление над растворителем было ничтожно малым, т. к. при этом будет велика движущая сила процесса абсорбции. Однако в качестве абсорбента нельзя использовать и такие растворы, над поверхностью которых велико равновесное парциальное давление паров воды. В этом случае еще не растворенные молекулы  $\text{SO}_3$  будут реагировать с молекулами воды в газовой фазе с образованием паров серной кислоты и быстро конденсироваться в объеме с образованием мельчайших капель серной кислоты, диспергированных в инертной газовой среде – азоте, т. е. с образованием сернокислотного тумана:



Туман плохо улавливается в обычной абсорбционной аппаратуре и в основном уносится с отходящими газами в атмосферу, при этом



загрязняется окружающая среда, и возрастают потери серной кислоты. Высказанные соображения позволяют решить вопрос о выборе абсорбента. Диаграмма фазового равновесия «пар–жидкость» для системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SO}_3$  (см. рис. 3.3) показывает, что оптимальным абсорбентом является 98,3 %-я серная кислота (техническое название – моногидрат), соответствующая азеотропному составу. Действительно, над этой кислотой нет ни паров воды, ни паров  $\text{SO}_3$ . Протекающий при этом процесс можно описать уравнением реакции



Использование в качестве поглотителя менее концентрированной серной кислоты может привести к образованию сернокислотного тумана, а над 100%-й серной кислотой или олеумом в паровой фазе довольно велико равновесное парциальное давление  $\text{SO}_3$ , поэтому он будет абсорбироваться не полностью. Однако если в качестве одного из продуктов процесса необходимо получить олеум, можно совместить абсорбцию олеумом (1-й абсорбер) и абсорбцию 98,3%-й кислотой (2-й абсорбер).

В принципе при высоких температурах над 98,3%-й кислотой, может быть значительным парциальное давление паров самой кислоты, что также будет снижать степень абсорбции  $\text{SO}_3$ .

Ниже 100 °С равновесное давление паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  очень мало и поэтому может быть достигнута почти 100%-я степень абсорбции (рис. 3.9).

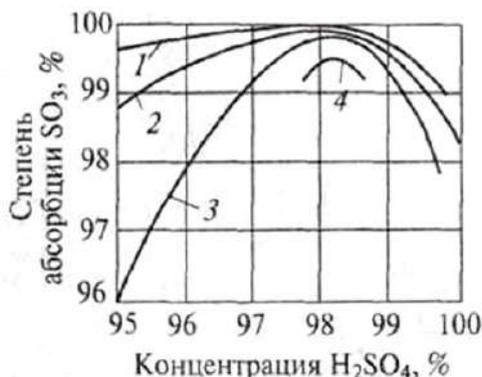


Рис. 3.9. Зависимость степени абсорбции  $\text{SO}_3$  в моногидратном абсорбере от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температурах:  
1 – 60 °С; 2 – 80 °С; 3 – 100 °С; 4 – 120 °С

Таким образом, для обеспечения высокой степени поглощения следует поддерживать в абсорбере концентрацию серной кислоты, близкую к 98,3 %, а температуру ниже 100 °С. Однако в процессе абсорбции  $\text{SO}_3$  происходит закрепление кислоты (повышение ее концентрации) и из-за экзотермичности реакции увеличивается температура. Для уменьшения тормозящего влияния этих явлений абсорбцию ведут так, чтобы концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при однократном прохождении абсор-



бера повышалась лишь на 1...1,5 %. Закрепившуюся серную кислоту разбавляют в сборнике до концентрации 98,3 %, охлаждают в наружном холодильнике и вновь подают на абсорбцию, обеспечивая высокую кратность циркуляции.

**Получение серной кислоты из серы методом двойного контактирования.** И в России, и за рубежом наибольшее количество установок по производству серной кислоты использует в качестве сырья серу. Сера является побочным продуктом производства природного газа и некоторых других промышленных газов (генераторного, газов нефтепереработки). Такие газы всегда содержат какое-то количество сернистых соединений. Сжигание неочищенного от серы природного газа приведет к загрязнению окружающей среды оксидами серы. Поэтому сернистые соединения обычно сначала удаляют в виде сероводорода, который затем частично сжигают до  $\text{SO}_2$ , после чего смесь сероводорода и диоксида серы взаимодействует на слое боксита при 270...300 °С, превращаясь в результате этого взаимодействия в S и  $\text{H}_2\text{O}$ . Полученная таким образом сера называется «газовой». Кроме газовой серы в качестве сырья может использоваться самородная.

Сера как сырье для производства серной кислоты имеет ряд преимуществ. Во-первых, она, в отличие от серного колчедана, почти не содержит примесей, которые могли бы представлять собой каталитические яды на стадии контактного окисления диоксида серы, например соединений мышьяка. Во-вторых, при ее сжигании не образуется твердых и иных отходов, которые требовали бы складирования или поиска методов их дальнейшей переработки (при обжиге колчедана на 1 т исходного колчедана образуется практически столько же твердого отхода – огарка). В-третьих, серу значительно дешевле транспортировать, чем колчедан, т. к. это концентрированное сырье.

Рассмотрим «короткую» схему получения серной кислоты из серы методом ДКДА (рис. 3.10).

Расплавленную серу пропускают через сетчатые фильтры для очистки от возможных механических примесей (сера плавится при температуре, немногим выше 100 °С, поэтому такой способ ее очистки наиболее простой) и направляют в печь 1, в которую в качестве окислителя подают воздух, предварительно осушенный производственной серной кислотой в сушильной башне 9. Выходящий из печи обжиговый газ охлаждают в котле-утилизаторе 2 с 1100...1200 °С до 440...450 °С и направляют с этой температурой, равной температуре зажигания промышленных катализаторов на основе пентоксида ванадия, на первый слой полочного – контактного аппарата 7.



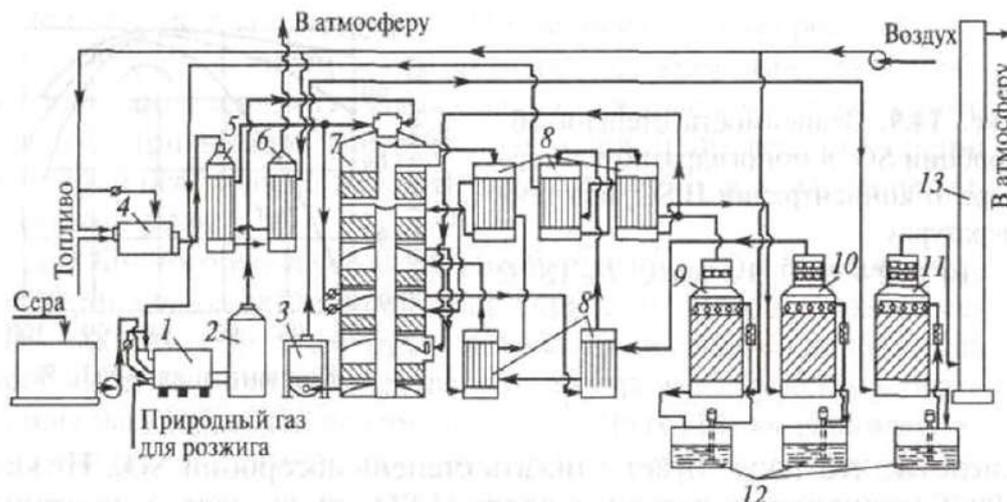


Рис. 3.10. Схема производства серной кислоты из серы по методу двойного контактирования и двойной абсорбции:

1 – печь для сжигания серы; 2 – котел-утилизатор; 3 – экономайзер; 4 – пусковая топка; 5, 6 – теплообменники пусковой топки; 7 – контактный аппарат; 8 – теплообменники; 9 – сушильная башня; 10, II – первый и второй моногидратные абсорберы; 12 – сборники кислоты; 13 – выхлопная труба

Температурный режим, необходимый для приближения рабочей линии процесса к линии оптимальных температур, регулируется пропуском потоков частично вступившего в реакцию обжигового газа через теплообменники 8, где происходит его охлаждение нагреваемыми потоками газа после абсорбции (или осушенного воздуха). После третьей степени контактирования обжиговый газ охлаждают в теплообменниках 8 и направляют в промежуточный моногидратный абсорбер 10, орошаемый циркулирующей через сборник кислоты 12 серной кислотой с концентрацией, близкой к 98,3 %. После извлечения в абсорбере 10 триоксида серы и достигнутого вследствие этого отклонения от почти достигнутого равновесия газ вновь нагревают до температуры зажигания в теплообменниках 8 и направляют на четвертую ступень контактирования.

В данной схеме для охлаждения газа после четвертой ступени и дополнительного смешения равновесия к нему добавляют часть осушенного воздуха. Прореагировавшие в контактном аппарате газы пропускают для охлаждения через экономайзер 3 и направляют в заключительный моногидратный абсорбер 11, из которого не содержащие оксидов серы газы выбрасывают через выхлопную трубу 13 в атмосферу.

Для пуска установки (вывода ее на заданный технологический, в частности температурный, режим) предусмотрены пусковая топка 4 и теплообменники пусковой топки 5 и 6. Эти аппараты отключаются после вывода установки в рабочий режим.



### § 3.2. Технология минеральных удобрений

Минеральные удобрения являются одним из важнейших видов продукции химической промышленности. Рост численности населения выдвигает перед всеми странами мира одну и ту же проблему – умелое управление способностью природы воспроизводить жизненные ресурсы и прежде всего продовольственные. Задача расширенного воспроизводства продуктов питания уже давно решается применением в сельском хозяйстве минеральных удобрений. Научными прогнозами и перспективными планами предусматривается дальнейшее увеличение мирового выпуска минеральных и органоминеральных удобрений, удобрений с регулируемым сроком действия.

В нашей стране выпускают почти все известные минеральные удобрения, а также необходимые в сельском хозяйстве кормовые добавки для животноводства и химические средства защиты растений.

**Классификация минеральных удобрений.** Минеральные удобрения классифицируют по трем главным признакам: агрохимическому назначению, составу и свойствам.

По агрохимическому назначению удобрения делят на *прямые*, являющиеся источником питательных элементов для растений, и *косвенные*, служащие для мобилизации питательных веществ почвы улучшением ее физических, химических и биологических свойств. К косвенным удобрениям принадлежат, например, известковые удобрения, применяемые для нейтрализации кислых почв, структурообразующие удобрения, способствующие агрегированию почвенных частиц тяжелых и суглинистых почв и др.

Прямые минеральные удобрения могут содержать один или несколько разных питательных элементов. По количеству питательных элементов удобрения подразделяют на *простые* (односторонние, одинарные) и *комплексные*.

В простые удобрения входит только один из трех главных питательных элементов: азот, фосфор или калий. Соответственно, простые удобрения делят на азотные, фосфорные и калийные.

Комплексные удобрения содержат два или три главных питательных элемента. По числу главных питательных элементов комплексные удобрения называют *двойными* (например, типа NP или PK) и *тройными* (NPK); последние называют также *полными*. Удобрения, содержащие значительные количества питательных элементов и мало балластных веществ, называют *концентрированными*.

Комплексные удобрения, кроме того, разделяют на смешанные и сложные. *Смешанными* называют механические смеси удобрений, со-



стоящие из разнородных частиц, получаемые простым тукоsmешением. Если же удобрение, содержащее несколько питательных элементов, получается в результате химической реакции в заводской аппаратуре, оно называется *сложным*.

Удобрения, предназначенные для питания растений элементами, стимулирующими рост растений и требующимися в весьма малых количествах, называются *микроудобрениями*, а содержащиеся в них питательные элементы – *микроэлементами*. Такие удобрения вносят в почву в очень небольших количествах. К ним относятся соли, содержащие бор, марганец, медь, цинк и другие элементы.

По агрегатному состоянию удобрения подразделяют на *твердые* и *жидкие* (например, аммиак, водные растворы и суспензии).

Большое значение имеют физические свойства удобрений. Водорастворимые удобрительные соли должны быть сыпучими, легко рассеиваться, не быть сильно гигроскопичными, не слеживаться при хранении; должны обладать такими свойствами, чтобы сохраняться на почве в течение некоторого времени, не слишком быстро вымываться дождевой водой и не сдуваться ветром. Этим требованиям в наибольшей мере отвечают крупнокристаллические и *гранулированные* удобрения, производство и применение которых непрерывно возрастают. Гранулированные удобрения можно вносить на поля механизированными методами с использованием туковых машин и сеялок в количествах, строго соответствующих агрохимическим требованиям.

Эффективным средством для уменьшения слеживания является обработка поверхности гранул поверхностно-активными веществами. В последние годы стали распространенными способы создания вокруг гранул различных оболочек, которые, с одной стороны, предохраняют удобрение от слеживания, а с другой – позволяют регулировать во времени процесс растворения питательных веществ в почвенных водах, т. е. создавать долговременно действующие удобрения.

Ниже рассмотрены некоторые процессы получения фосфорных, азотных и комплексных удобрений.

**Разложение фосфатного сырья и получение фосфорных удобрений.** Природные фосфаты (апатиты, фосфориты) используют в основном для получения минеральных удобрений. Качество полученных фосфорных соединений оценивают по содержанию в них  $P_2O_5$  – общего, растворимого в воде, аммиачном растворе цитрата аммония (цитраторастворимого).

Существует ряд методов переработки природных фосфатов: механические, термические и методы кислотного разложения.



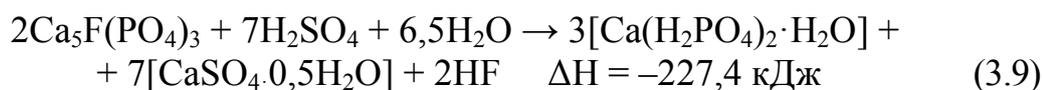
Одним из методов *механической обработки* является измельчение фосфатов. Полученная фосфоритная мука при использовании в кислых почвах очень медленно растворяется в почвенных водах и таким образом становится долговременно действующим удобрением.

Фосфорные удобрения могут быть получены *термическим разложением* фосфатов при температурах 1200...1800 °С. Так получают термофосфаты, обесфторенные фосфаты, плавленные магниевые и термощелочные фосфаты.

Однако основным методом получения фосфорных удобрений является *химическое разложение* фосфатного сырья минеральными кислотами, чаще всего серной. В результате сернокислотной переработки получают простой суперфосфат и фосфорную кислоту, которую, в свою очередь, перерабатывают в двойной суперфосфат, преципитат и сложные удобрения.

*Производство простого суперфосфата.* Сущность производства простого суперфосфата состоит в превращении природного фторапатита, нерастворимого в воде и почвенных растворах, в растворимые соединения, преимущественно в монокальцийфосфат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

Процесс разложения может быть представлен следующим суммарным уравнением:



В процессе производства простого суперфосфата разложение протекает в две стадии. На первой стадии примерно 70 % апатита реагирует с серной кислотой. Образуются фосфорная кислота и полугидрат сульфата кальция:

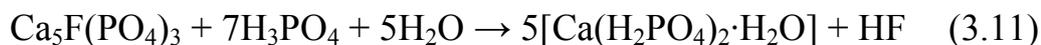


Эта стадия представляет собой химическое растворение, осложненное осаждением на зернах фосфата плотных или сравнительно рыхлых пористых корок сульфата кальция. Плотные корки сильно затрудняют диффузию жидкой фазы к поверхности фосфата, и реакция замедляется; рыхлые корки замедляют реакцию в меньшей степени. Структура образующейся корки обусловлена скоростью кристаллизации твердой фазы, зависящей главным образом от пересыщения раствора сульфатом кальция, которое определяется, в свою очередь, концентрацией серной кислоты, температурой и другими факторами.

Выкристаллизовавшиеся микрокристаллы сульфата кальция образуют структурную сетку, удерживающую большое количество жидкой фазы, и суперфосфатная масса затвердевает (схватывается). Первая стадия процесса разложения начинается сразу после смешения реагентов и заканчивается в течение 20...40 мин в суперфосфатных камерах.



После полного израсходования серной кислоты начинается вторая стадия разложения, в которой оставшийся апатит (30 %) разлагается фосфорной кислотой:



Образующийся монокальцийфосфат в отличие от сульфата кальция не сразу выпадает в осадок. Он постепенно насыщает раствор фосфорной кислоты, после чего начинает выкристаллизовываться в виде  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Реакция (3.9) протекает значительно медленнее, чем реакция (3.10), что объясняется низкой активностью фосфорной кислоты и кристаллизацией твердых фаз. Она начинается в суперфосфатных камерах и длится еще в течение 5...20 сут хранения суперфосфата на складе. После дозревания на складе разложение фторапатита считают законченным, хотя в суперфосфате еще остается небольшое количество неразложившегося фосфата и свободной фосфорной кислоты.

Основные процессы получения простого суперфосфата (рис. 3.11) проходят на первых трех стадиях: смешения сырья, образования и затвердевания суперфосфатной пульпы, дозревания суперфосфата на складе.



Рис. 3.11. Функциональная схема производства простого суперфосфата

Для обеспечения высокой скорости гетерогенного процесса сернокислотного разложения фосфатов используют ряд технологических приемов:

- серную кислоту для разложения фосфатов берут в небольшом избытке (в 1,07...1,14 раза больше стехиометрического количества);
- используют 68,5...69,5%-ю серную кислоту: такая концентрация является оптимальной для кристаллизации сульфата кальция и дальнейшего разложения фосфатов;
- в суперфосфатной камере поддерживают температуру 115...120 °С, что обеспечивает достаточную скорость разложения и в то же время позволяет получить продукт (суперфосфат) с хорошими физическими свойствами.



Для получения товарного продукта более высокого качества суперфосфат после дозревания нейтрализуют твердыми добавками (известняком, фосфоритной мукой и т. п.) и гранулируют.

На рис. 3.12 приведена схема получения простого суперфосфата непрерывным способом с использованием кольцевой вращающейся камеры. Серную кислоту, подогретую до 55...65 °С, из напорного бака 4 направляют в кислотный смеситель 2, где разбавляют водой до образования 68...68,5%-й  $H_3PO_4$ . Через щелевой расходомер 3 серную кислоту непрерывно подают в смеситель 25, где в течение нескольких минут смешивают с апатитовым концентратом, поступающим из бункера 1 через весовой дозатор 26. Образующаяся при смешении густая сметанообразная пульпа при температуре 110...115 °С непрерывно поступает в суперфосфатную камеру 24. Здесь продолжается начавшаяся в смесителе реакция разложения фосфата серной кислотой. После затвердевания суперфосфатную массу вырезают ножами фрезера 22.

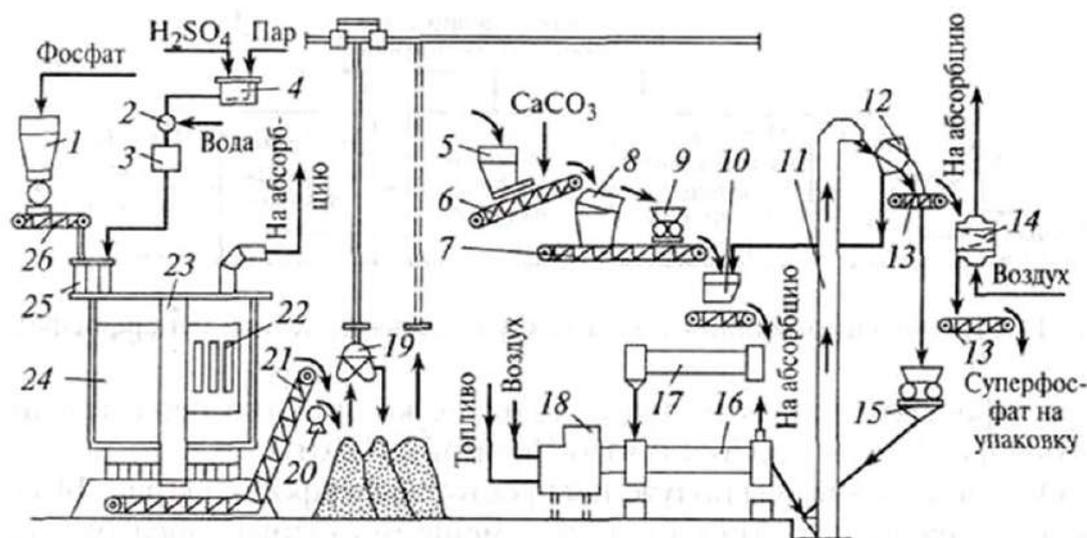


Рис. 3.12. Схема производства простого гранулированного суперфосфата:  
 1 – бункер; 2 – кислотный смеситель; 3 – щелевой расходомер; 4 – напорный бак;  
 5 – бункер для вызревшего суперфосфата; 6, 7, 13, 21 – транспортеры;  
 8, 12 – грохоты; 9, 15 – валковые дробилки; 10 – бункер для нейтрализованного суперфосфата; 11 – элеватор; 14 – холодильник; 16 – барабанная сушилка;  
 17 – барабанный гранулятор; 18 – топка; 19 – грейферный кран;  
 20 – разбрасыватель; 22 – фрезер; 23 – центральная разгрузочная труба;  
 24 – суперфосфатная камера; 25 – шнековый смеситель; 26 – весовой дозатор

Срезанный суперфосфат через центральную (разгрузочную) трубу 23 удаляют из камеры и ленточным транспортером 21 подают на склад. С транспортера суперфосфат попадает на разбрасыватель 20, разбивающий комки суперфосфата. Часть влаги испаряется, и суперфосфат охлаждается. Отходящие из камеры фторсодержащие газы поступают на



очистку в абсорбционные камеры, орошаемые водой или разбавленной кремнефтористоводородной кислотой. При циркуляции в камерах получается 8...10 %-й раствор  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , который отводят на переработку.

Суперфосфат выдерживают в течение 5...20 сут. на складах, где он хранится в кучах высотой 6...10 м. В течение этого времени грейферным краном 19 суперфосфат 2–3 раза перелопачивается для охлаждения.

Вызревший суперфосфат смешивают с сухим известняком для нейтрализации, отсеивают от крупных частиц на грохоте 8 и измельчают в валковой дробилке 9. Затем в барабанном грануляторе 17 порошкообразный суперфосфат смешивают с ретуром, увлажняют и при вращении барабана окатывают в гранулы округлой формы.

Влажные гранулы сушат в барабанной сушилке 16 топочными газами. Высушенный продукт классифицируют на виброгрохоте 12. Фракция гранул размером 1...4 мм является товарным продуктом. Его охлаждают воздухом в аппарате 14 с псевдоожиженным слоем.

Простой гранулированный суперфосфат – дешевое фосфорное удобрение. Однако он имеет существенный недостаток – низкое содержание основного компонента (19...21 % усвояемого  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и высокую долю балласта – сульфата кальция. Его производят, как правило, в районах потребления удобрений, т. к. экономичнее доставлять концентрированное фосфатное сырье к суперфосфатным заводам, чем перевозить на дальние расстояния низкоконцентрированный простой суперфосфат.

Получить концентрированное фосфорное удобрение можно, заменив серную кислоту при разложении фосфатного сырья на фосфорную. На этом принципе основано производство двойного суперфосфата.

*Производство двойного суперфосфата.* Двойной суперфосфат – концентрированное фосфорное удобрение, получаемое разложением природных фосфатов фосфорной кислотой. Он содержит 42...50 % усвояемого  $\text{P}_2\text{O}_5$ , в том числе в водорастворимой форме 27...42 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , т. е. в 2–3 раза больше, чем простой.

По внешнему виду и фазовому составу двойной суперфосфат похож на простой суперфосфат. Однако он почти не содержит балласта – сульфата кальция.

При разложении природных фосфатов фосфорной кислотой протекает реакция (6), совпадающая со второй стадией производства простого суперфосфата. Фосфорную кислоту для проведения этой реакции предварительно получают также из фосфатного сырья, например его разложением концентрированной серной кислотой (экстракционная фосфорная кислота), либо высокотемпературным восстановлением элементного фосфора с последующим его окислением и гидратацией (термическая фосфорная кислота).



Двойной суперфосфат можно получать по схеме, аналогичной схеме производства простого суперфосфата. Такой метод называется *камерным*. Его недостатками являются длительное складское дозревание продукта, сопровождающееся неорганизованными выделениями вредных соединений фтора в атмосферу, и необходимость применения концентрированной фосфорной кислоты.

Более прогрессивным и экологичным является поточный метод производства двойного суперфосфата. В нем используют для разложения сырья более дешевую неупаренную фосфорную кислоту (рис. 3.13). Метод является полностью непрерывным (отсутствует стадия длительного складского дозревания продукта).

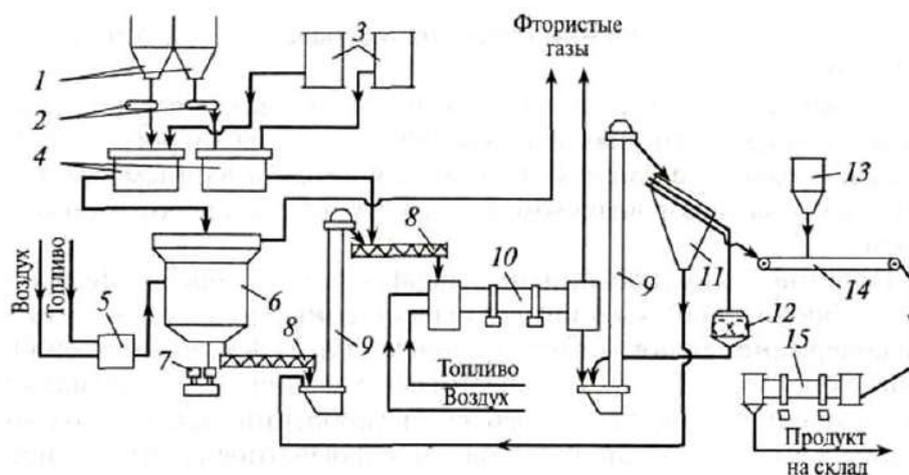


Рис. 3.13. Схема производства гранулированного двойного суперфосфата из фосфоритной муки и неупаренной экстракционной фосфорной кислоты:

- 1 – бункер для фосфоритной муки; 2 – весовой дозатор; 3 – напорный бак для фосфорной кислоты; 4 – реактор; 5 – топка; 6 – распылительная сушилка; 7 – привод гребка; 8 – шнек; 9 – элеватор; 10 – барабанная сушилка; 11 – грохот; 12 – дробилка; 13 – бункер молотого мела; 14 – ленточный транспортер; 15 – барабанный нейтрализатор

В реакторы 4 подают фосфоритную муку и фосфорную кислоту. В течение примерно 1 ч при 70...90 °С происходит разложение фосфоритов на 55...60 %. Вытекающую из реакторов пульпу разделяют на два потока. Часть ее (около половины) высушивают топочными газами в распылительной сушилке. Высушенный мелкозернистый материал подвергают гранулированию. Для этого его смешивают в шнековом смесителе-грануляторе 8 со второй частью пульпы. Сюда же подают небольшое количество ретура. Затем гранулы, содержащие 20...22 % влаги, высушивают в прямоточной барабанной сушилке 10 до влажности 3...4 %. В процессе сушки разложение исходного сырья продолжается, и общая степень разложения сырья увеличивается до 80...90 %.



Продукт, выходящий из барабанной сушилки, направляют на грохочение. Гранулы размерами от 1 до 4 мм нейтрализуют мелом в барабанном нейтрализаторе 15. Частицы крупнее 4 мм измельчают в дробилке, смешивают с мелочью (менее 1 мм) и возвращают в смеситель-гранулятор в качестве ретура.

Простой и двойной суперфосфаты содержат  $P_2O_5$  в легко усваиваемой растениями форме. Однако в последние годы больше внимания стало уделяться выпуску удобрений с регулируемым сроком действия, в частности долговременно действующих. Для получения таких удобрений можно покрыть гранулы суперфосфата оболочкой, регулирующей высвобождение питательных веществ. Другой путь – смешение двойного суперфосфата с фосфоритной мукой. Например, таким долговременно действующим фосфатным удобрением является суперфос. Это удобрение содержит 37...38 %  $P_2O_5$ , в том числе около половины – в быстродействующей водорастворимой форме и около половины – в медленнодействующей. Применение такого удобрения удлиняет срок его эффективного действия в почве.

*Азотнокислотное разложение фосфатов. Получение сложных удобрений.* Прогрессивным направлением в переработке фосфатного сырья является применение метода азотнокислотного разложения апатитов и фосфоритов. Этот метод позволяет использовать азотную кислоту не только как средство для разложения (перевода нерастворимых средних фосфатов в растворимую форму), но и как дополнительный источник питательных элементов. На основе азотнокислотного разложения фосфатов обычно получают сложные NP- или NPK-удобрения.

В основе процесса разложения фосфатов азотной кислотой лежит реакция



в результате проведения которой образуется азотнокислотная вытяжка – раствор, содержащий нитрат кальция и свободную фосфорную кислоту. Существует ряд методов дальнейшей обработки азотнокислотной вытяжки. Во многих процессах вытяжку нейтрализуют аммиаком, получая фосфаты аммония (NP-удобрения). Если перед гранулированием нейтрализованной пульпы к ней добавляют соли калия (KCl,  $K_2SO_4$ ), то получают тройное NPK-удобрение – нитроаммофоску.

Во многих процессах азотнокислотной переработки фосфатов нитрат кальция  $Ca(NO_3)_2$ , образующийся по реакции (VII), удаляют из реакционной смеси вымораживанием. Разработка таких схем дает возможность комплексной переработки фосфатного сырья и создания почти безотходного производства, исключая снос отходов, в частности фосфогипса. Азотнокислотный метод разложения фосфатов позволяет наряду с получением NPK-удобрений попутно выделить из



сырья такие ценные вещества, как стронций, редкоземельные элементы и т. д., находящие применение в различных отраслях промышленности (электронике, металлургии и т. д.).

На рис. 3.14 приведена схема безотходного получения нитроаммофоски и попутных продуктов – оксидов редкоземельных элементов, фторида кальция, аммиачной селитры и т. п.

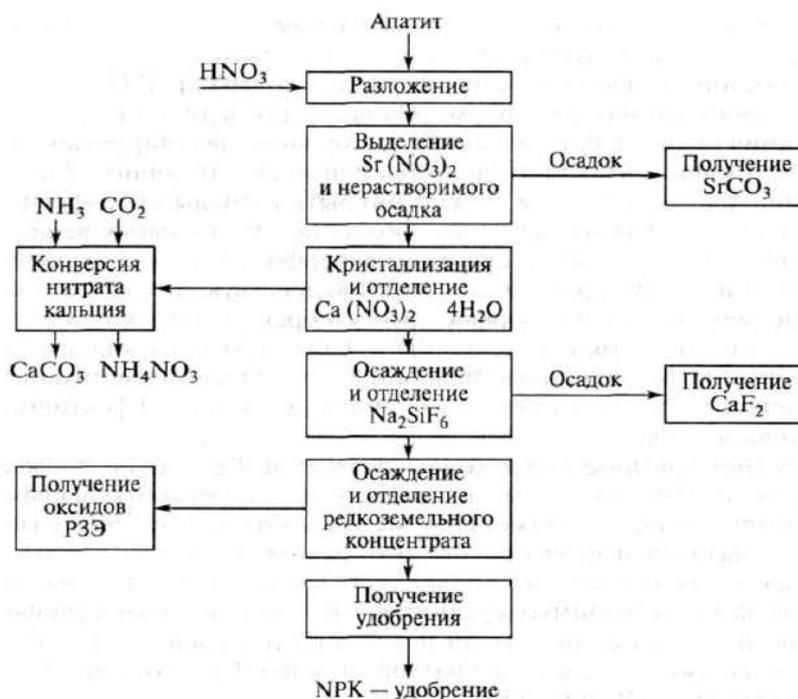


Рис. 3.14. Функциональная схема получения нитроаммофоски на основе азотнокислотного разложения фосфатов

**Производство азотных удобрений.** Важнейшим видом минеральных удобрений являются азотные: аммиачная селитра, карбамид, сульфат аммония, водные растворы аммиака и др. Азоту принадлежит исключительно важная роль в жизнедеятельности растений. Он входит в состав хлорофилла, являющегося акцептором солнечной энергии, и белка, необходимого для построения живой клетки. Растения могут потреблять только связанный азот – в форме нитратов, солей аммония или амидов. Сравнительно небольшие количества связанного азота образуются из атмосферного вследствие деятельности почвенных микроорганизмов. Однако современное интенсивное земледелие уже не может существовать без дополнительного внесения в почву азотных удобрений, полученных в результате промышленного связывания атмосферного азота.

Азотные удобрения отличаются друг от друга по содержанию в них азота, форме соединений азота (нитратные, аммонийные, амид-



ные), фазовому состоянию (твердые и жидкие), различают также физиологически кислые и физиологически щелочные удобрения.

*Производство аммиачной селитры.* Аммиачная селитра, или нитрат аммония,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – кристаллическое вещество белого цвета, содержащее 35 % азота в аммонийной и нитратной форме, обе формы азота легко усваиваются растениями. Гранулированную аммиачную селитру применяют в больших масштабах перед посевом и для всех видов подкормок. В меньших масштабах ее используют для производства взрывчатых веществ.

Аммиачная селитра хорошо растворяется в воде и обладает большой гигроскопичностью (способностью поглощать влагу из воздуха). Это является причиной распыления гранул удобрения, потери своей кристаллической формы, происходит слеживание удобрений – сыпучий материал превращается в твердую монолитную массу.

Для получения неслеживающейся аммиачной селитры применяют ряд технологических приемов. Эффективным средством уменьшения скорости поглощения влаги гигроскопичными солями является их гранулирование. Суммарная поверхность однородных гранул меньше поверхности такого же количества мелкокристаллической соли, поэтому гранулированные удобрения медленнее поглощают влагу из воздуха. Иногда аммиачную селитру сплавляют с менее гигроскопичными солями, например с сульфатом аммония. В качестве аналогично действующих добавок применяют также фосфаты аммония, хлорид калия, нитрат магния. В основе процесса производства аммиачной селитры лежит гетерогенная реакция взаимодействия газообразного аммиака с раствором азотной кислоты



Химическая реакция протекает с большой скоростью. В промышленном реакторе она лимитируется растворением газа в жидкости. Для уменьшения диффузионного торможения большое значение имеет перемешивание реагентов.

Интенсивные условия проведения процесса в значительной мере могут быть обеспечены при разработке конструкции аппарата.

Реакцию (3.13) проводят в непрерывно действующем аппарате ИТН (использование теплоты нейтрализации) (рис. 3.15). Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, состоящий из реакционной и сепарационной зон. В реакционной зоне имеется стакан 1, в нижней части которого находятся отверстия для циркуляции раствора. Несколько выше отверстий внутри стакана размещен барботер 2 для подачи газообразного аммиака, над ним – барботер 3 для подачи азотной кислоты. Реакционная парожидкостная смесь выходит из верхней части реакционного стакана. Часть раствора выводится из аппарата ИТН и поступает в донейтрализатор, а остальная часть (цирку-



ляционная) вновь идет вниз. Выделившийся из парожидкостной смеси соковый пар отмывается на колпачковых тарелках бот брызг раствора аммиачной селитры и паров азотной кислоты 20%-м раствором селитры, а затем конденсатом сокового пара.

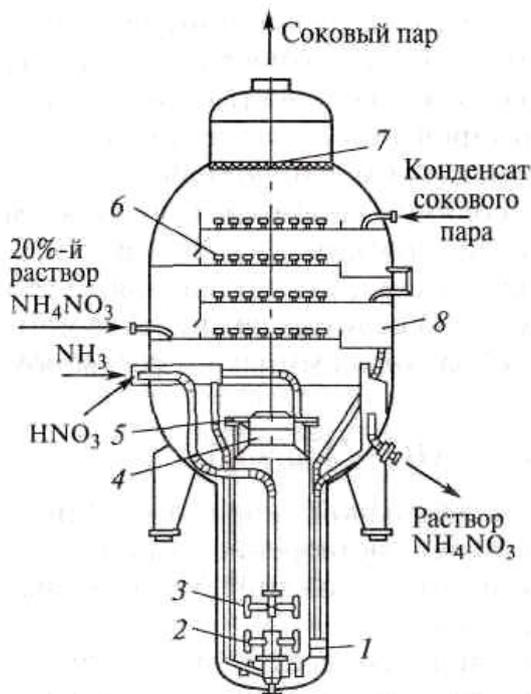


Рис. 3.15. Аппарат ИТН:

1 – реакционный стакан; 2 – барботер аммиака; 3 – барботер азотной кислоты; 4 – диффузор; 5 – завихритель; 6 – колпачковая тарелка; 7 – брызгоотбойник; 8 – промыватель

Теплота реакции (8) используется для частичного испарения воды из реакционной смеси (отсюда и название аппарата – ИТН). Разница в температурах в различных частях аппарата приводит к более интенсивной циркуляции реакционной смеси.

Технологический процесс производства аммиачной селитры включает в себя кроме стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком также стадии упаривания раствора селитры, гранулирования плава, охлаждения гранул, обработки гранул поверхностно-активными веществами, упаковки, хранения и погрузки селитры, очистки газовых выбросов и сточных вод.

В современном крупнотоннажном агрегате по производству аммиачной селитры АС-72 мощностью 1360 т/сут (рис. 3.16) исходная 58...60%-я азотная кислота подогревается в подогревателе 1 до 70...80 °С соковым паром из аппарата ИТН 3 и подается на нейтрализацию. Перед аппаратами 3 к азотной кислоте добавляют фосфорную и серную кислоты в таких количествах, чтобы в готовом продукте содержались 0,3...0,5 %  $P_2O$  и 0,05...0,2 % сульфата аммония.



В агрегате установлены два аппарата ИТН, работающие параллельно. Кроме азотной кислоты в них подают газообразный аммиак, предварительно нагретый в подогревателе 2 паровым конденсатом до 120...130 °С. Количество подаваемых азотной кислоты и аммиака регулируют таким образом, чтобы на выходе из аппарата ИТН раствор имел небольшой избыток кислоты (2...5 г/л), обеспечивающий полноту поглощения аммиака.

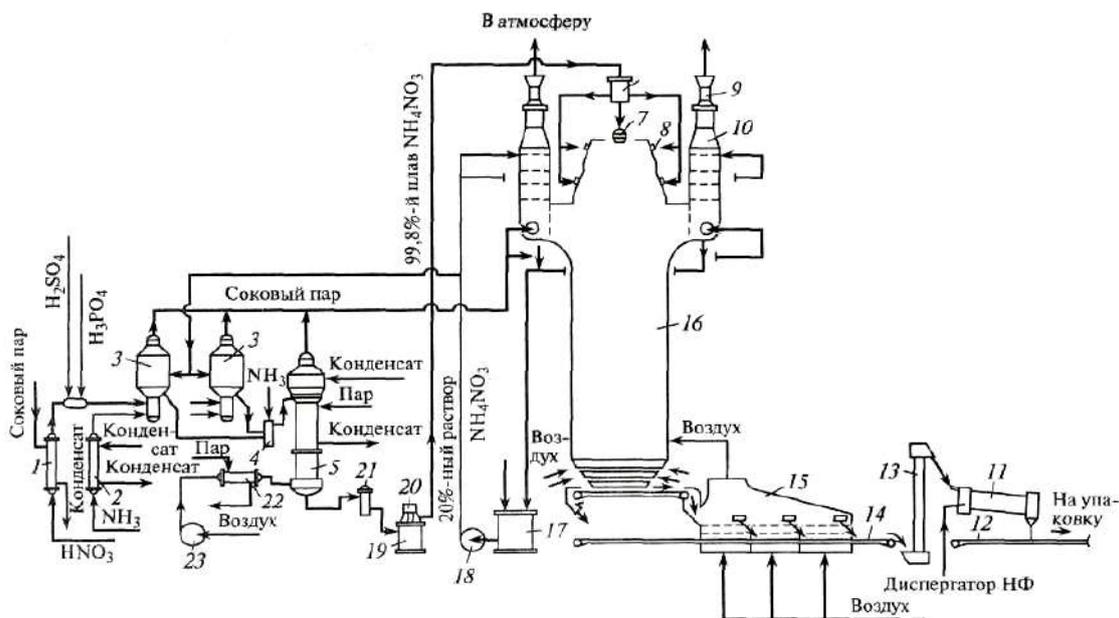


Рис. 3.16. Схема агрегата по производству аммиачной селитры АС-72: 1 – подогреватель кислоты; 2 – подогреватель аммиака; 3 – аппараты ИТН; 4 – донейтрализатор; 5 – выпарной аппарат; 6 – напорный бак; 7, 8 – грануляторы; 9, 23 – вентиляторы; 10 – промывной скруббер; 11 – барабан; 12, 14 – транспортеры; 13 – элеватор; 15 – аппарат кипящего слоя; 16 – грануляционная башня; 17 – сборник; 18, 20 – насосы; 19 – бак для плава; 21 – фильтр для плава; 22 – подогреватель воздуха

В нижней части аппарата происходит реакция нейтрализации при температуре 155...170 °С. Получается концентрированный раствор, содержащий 91...92 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . В верхней части аппарата водяные пары (так называемый соковый пар) отмываются от брызг аммиачной селитры и паров азотной кислоты. Часть теплоты сокового пара используется на подогрев азотной кислоты. Затем соковый пар направляют на очистку и выбрасывают в атмосферу.

Кислый раствор аммиачной селитры направляют в донейтрализатор 4, куда поступает аммиак, необходимый для взаимодействия с оставшейся азотной кислотой. Затем раствор подают в выпарной аппарат 5. Полученный плава, содержащий 99,7...99,8 % селитры, при 175 °С проходит фильтр 21 и центробежным погружным насосом 20 подается в напорный бак 6, а затем в прямоугольную металлическую грануляционную башню 16.



В верхней части башни расположены грануляторы 7 и 8, в нижнюю часть которых подают воздух, охлаждающий падающие сверху капли селитры. Во время падения капель селитры с высоты 50...55 м при обтекании их потоком воздуха образуются гранулы удобрения. Температура гранул на выходе из башни равна 90...110 °С; горячие гранулы охлаждаются в аппарате кипящего слоя 15. Это прямоугольный аппарат, имеющий три секции и решетку с отверстиями. Под решетку вентиляторами подают воздух. Создается псевдоожиженный слой гранул селитры, поступающих по транспортеру из грануляционной башни. Воздух после охлаждения попадает в грануляционную башню.

Гранулы аммиачной селитры транспортером 14 подают на обработку поверхностно-активными веществами во вращающийся барабан 11. Затем готовое удобрение транспортером 12 направляют на упаковку.

Воздух, выходящий из грануляционной башни, загрязнен частицами аммиачной селитры, а соковый пар из нейтрализатора и паровоздушная смесь из выпарного аппарата содержат непрореагировавший аммиак и азотную кислоту, а также частицы унесенной аммиачной селитры. Для очистки этих потоков в верхней части грануляционной башни расположены шесть параллельно работающих промывных скрубберов тарельчатого типа 10, орошаемых 20...30 %-м раствором аммиачной селитры, которая подается насосом 18 из сборника 17. Часть этого раствора отводится в нейтрализатор ИТН для промывки сокового пара, а затем подмешивается к раствору селитры, и, следовательно, используется для выработки продукции. Очищенный воздух отсасывается из грануляционной башни вентилятором 9 и выбрасывается в атмосферу.

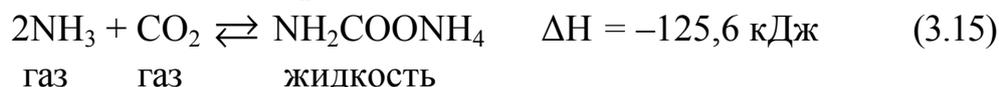
*Производство карбамида.* Карбамид (мочевина) среди азотных удобрений занимает второе место по объему производства после аммиачной селитры. Рост производства карбамида обусловлен широкой сферой его применения в сельском хозяйстве. Он обладает большей устойчивостью к выщелачиванию по сравнению с другими азотными удобрениями, т. е. менее подвержен вымыванию из почвы, менее гигроскопичен, может применяться не только как удобрение, но и в качестве добавки к корму крупного рогатого скота. Карбамид, кроме того, широко используется для получения сложных удобрений, удобрений с регулируемым сроком действия, а также для получения пластмасс, клеев, лаков и покрытий.

Карбамид  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  – белое кристаллическое вещество, содержащее 46,6 % азота. Его получение основано на реакции взаимодействия аммиака с диоксидом углерода

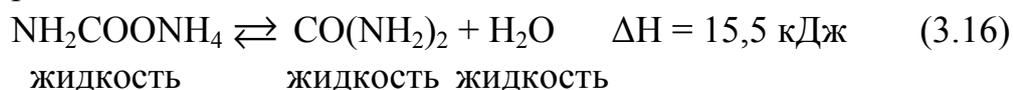


Таким образом, сырьем для производства карбамида служат аммиак и диоксид углерода, получаемый в качестве побочного продукта при производстве технологического газа для синтеза аммиака. Поэтому производство карбамида на химических заводах обычно комбинируют с производством аммиака.

Реакция (3.14) – суммарная; она протекает в две стадии. На первой стадии происходит синтез карбамата:



На второй стадии протекает эндотермический процесс отщепления воды от молекул карбамата, в результате которого и происходит образование карбамида:



Реакция образования карбамата аммония – обратимая экзотермическая, протекает с уменьшением объема. Для смещения равновесия в сторону продукта ее необходимо проводить при повышенном давлении. Для того чтобы процесс протекал с достаточно высокой скоростью, необходимы и повышенные температуры. Увеличение давления компенсирует отрицательное влияние высоких температур на смещение равновесия реакции в обратную сторону. На практике синтез карбамида проводят при температурах 150...190 °С и давлении 15...20 МПа. В этих условиях реакция протекает с высокой скоростью и до конца.

Разложение карбамата аммония – обратимая эндотермическая реакция, интенсивно протекающая в жидкой фазе. Чтобы в реакторе не происходило кристаллизации твердых продуктов, процесс необходимо вести при температуре не ниже 98 °С (эвтектическая точка для системы  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--NH}_2\text{COONH}_4$ ). Более высокие температуры смещают равновесие реакции вправо и повышают ее скорость. Максимальная степень превращения карбамата в карбамид достигается при 220 °С. Для смещения равновесия этой реакции вводят также избыток аммиака, который, связывая реакцию воду, удаляет ее из сферы реакции. Однако добиться полного превращения карбамата в карбамид все же не удастся. Реакционная смесь помимо продуктов реакции (карбамида и воды) содержит также карбамат аммония и продукты его разложения – аммиак и СО.

Для полного использования исходного сырья необходимо либо предусмотреть возвращение непрореагировавших аммиака и диоксида углерода, а также углеаммонийных солей (промежуточных продуктов реакции) в колонну синтеза, т. е. создание рецикла, либо отделение карбамида от реакционной смеси и направление оставшихся реагентов на другие производства, например на производство аммиачной селитры, т. е. проведение процесса по открытой схеме.



В последнем случае плав, выходящий из колонны синтеза, дросселируют до атмосферного давления: равновесие реакции (3.15) при температуре 140...150 °С полностью смещается влево и весь оставшийся карбамат разлагается. В жидкой фазе остается водный раствор карбамида, который упаривают и направляют на грануляцию. Рецикл образовавшихся газообразных аммиака и диоксида углерода в колонну синтеза потребовал бы их сжатия в компрессоре до давления синтеза карбамида. Это сопряжено с техническими трудностями, связанными с возможностью образования карбамата при низких температурах и высоком давлении уже в компрессоре и забивки машин и трубопроводов твердыми частицами.

Поэтому в закрытых схемах (схемах с рециркуляцией) обычно применяют только жидкостной рецикл. Существует ряд технологических схем с жидкостным рециклом. К числу наиболее прогрессивных принадлежат так называемые схемы с полным жидкостным рециклом и стриппинг-процессом. Стриппинг (отдувка) заключается в следующем: разложение карбамата аммония в плаве после колонны синтеза ведут при давлении, близком к давлению на стадии синтеза, продувкой плава сжатым CO<sub>2</sub> или сжатым аммиаком. В этих условиях диссоциация карбамата аммония происходит вследствие того, что при продувке плава диоксидом углерода резко снижается парциальное давление аммиака и происходит смещение равновесия реакции (3.15) влево. Такой процесс отличается использованием теплоты реакции образования карбамата и более низким расходом энергии.

В крупнотоннажном агрегате синтеза карбамида с жидкостным рециклом и применением стриппинг-процесса (рис. 3.17) можно выделить узел высокого давления, узел низкого давления и систему грануляции. Водный раствор карбамата аммония и углеаммонийных солей, а также аммиак и диоксид углерода поступают в нижнюю часть колонны синтеза 1 из карбаматного конденсатора высокого давления 4. В колонне синтеза при температуре 170...190 °С и давлении 13...15 МПа заканчивается образование карбамата и протекает реакция синтеза карбамида. Расход реагентов подбирают таким образом, чтобы в реакторе молярное отношение NH<sub>3</sub> : CO<sub>2</sub> составляло 2,8...2,9. Жидкая реакционная смесь (плав) из колонны синтеза карбамида поступает в отдувочную колонну 5, где стекает по трубкам вниз. Противотоком к плаву подают сжатый в компрессоре до давления 13...15 МПа диоксид углерода, к которому для образования пассивирующей пленки и уменьшения коррозии оборудования добавлен воздух в количестве, обеспечивающем в смеси концентрацию кислорода 0,5...0,8 %. Отдувочная колонна обогревается водяным паром. Парогазовая смесь из колонны 5, содержащая свежий диоксид углерода, поступает в конденсатор высокого давления 4. В него



же вводят жидкий аммиак. Он одновременно служит рабочим потоком в инжекторе 3, подающем в конденсатор раствор углеаммонийных солей из скруббера высокого давления 2 и при необходимости часть плава из колонны синтеза. В конденсаторе образуется карбамат. Выделяющуюся при реакции теплоту используют для получения водяного пара.

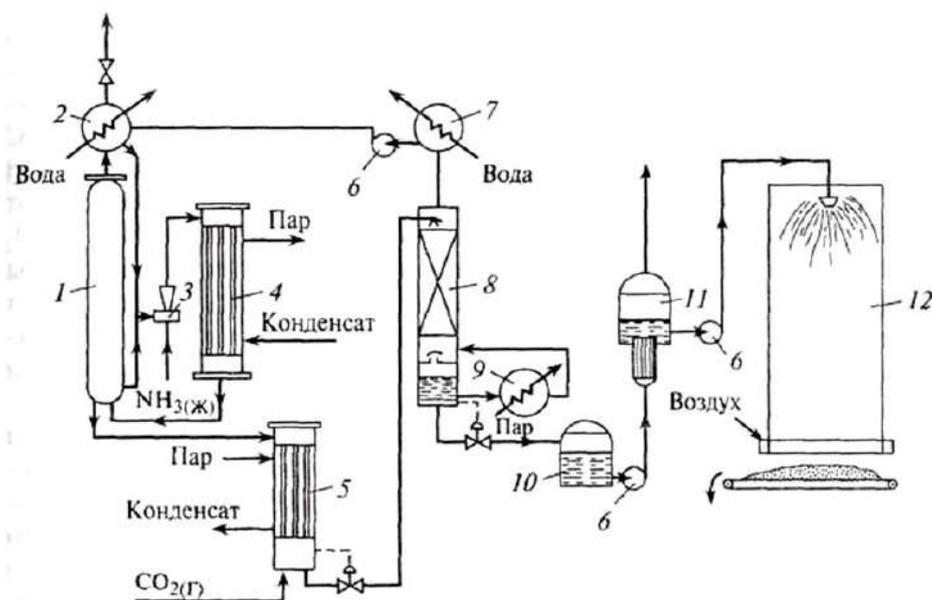


Рис. 3.17. Упрощенная схема производства карбамида с полным жидкостным рециклом и применением стриппинг-процесса:  
 1 – колонна синтеза карбамида; 2 – скруббер высокого давления; 3 – инжектор;  
 4 – карбаматный конденсатор высокого давления; 5 – отдувочная колонна;  
 6 – насосы; 7 – конденсатор низкого давления; 8 – ректификационная колонна низкого давления; 9 – подогреватель; 10 – сборник; 11 – выпарной аппарат;  
 12 – грануляционная башня

Из верхней части колонны синтеза непрерывно выходят непрореагировавшие газы, поступающие в скруббер высокого давления 2, в котором большая часть их конденсируется вследствие водного охлаждения, образуя раствор карбамата и углеаммонийных солей.

Водный раствор карбамида, выходящий из отдувочной колонны 5, содержит 4...5 % карбамата. Для окончательного его разложения раствор дросселируют до давления 0,3...0,6 МПа и затем направляют в верхнюю часть ректификационной колонны 8. Жидкая фаза стекает в колонне вниз по насадке противотоком к парогазовой смеси, поднимающейся снизу вверх. Из верхней части колонны выходят  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и водяные пары. Водяные пары конденсируются в конденсаторе низкого давления 7, при этом растворяется основная часть аммиака и диоксида углерода. Полученный раствор направляют в скруббер 2. Окончательная очистка газов, выбрасываемых в атмосферу, проводится абсорбционными методами (на схеме не показана).



70%-й водный раствор карбамида, выходящий из нижней части ректификационной колонны 8, отделяют от парогазовой смеси и направляют после снижения давления до атмосферного сначала на выпарку, а затем на грануляцию. Перед распылением плава в грануляционной башне 12 к нему добавляют кондиционирующие добавки, например мочевиноформальдегидную смолу, чтобы получить исследуемое удобрение, не портящееся при хранении.

### **§ 3.3. Охрана окружающей среды в производстве серной кислоты и удобрений**

Увеличение единичной мощности агрегатов по производству серной кислоты и удобрений может привести к загрязнению окружающей среды даже при сравнительно невысоких концентрациях вредных выбросов. Поэтому основной тенденцией в развитии технологических процессов является создание замкнутых малоотходных или безотходных схем, сокращение до минимума сброса вредных веществ в атмосферу и сточные воды.

Для более полного использования диоксида серы серную кислоту производят по схемам двойного контактирования и двойной абсорбции; возможно применение схем, работающих при повышенном давлении, циклических схем.

Существующие технологические установки для производства серной кислоты загрязняют биосферу диоксидом и триоксидом серы; промывные воды очистного отделения содержат такие токсичные вещества, как соединения мышьяка. Для снижения выбросов диоксида серы в схемах с невысокой степенью контактирования (98 % и ниже) необходимо предусмотреть санитарную очистку газа. Для такой очистки могут быть применены абсорбционные методы, например сульфит-гидросульфитный, основанный на взаимодействии  $\text{SO}_2$  с водными растворами сульфита аммония, и др. Для очистки от триоксида серы, а особенно от серной кислоты в форме аэрозоля (тумана), отходящие газы пропускают через брызгоуловители и специальные фильтры. При необходимости на выхлопе сернокислотной системы предусматривают электрофильтры. Сточные воды сернокислотного производства должны быть подвергнуты тщательной очистке от соединений мышьяка.

При производстве фосфорных удобрений велика опасность загрязнения атмосферы фтористыми газами. Улавливание соединений фтора важно не только с точки зрения охраны окружающей среды, но также и потому, что фтор является ценным сырьем для получения фреонов, фторопластов, фторкаучуков и т. д. Для поглощения фтористых газов используют абсорбцию водой с образованием кремнефтористоводородной кислоты. Соединения фтора могут попасть и в сточные воды на стадиях



промывки удобрений, газоочистки. Целесообразно для уменьшения количества таких сточных вод создавать в процессах замкнутые водооборотные циклы. Для очистки сточных вод от фтористых соединений могут быть применены методы ионного обмена, осаждения с гидроксидами железа и алюминия, сорбции на оксиде алюминия и др.

Сточные воды производства азотных удобрений, содержащие аммиачную селитру и карбамид, направляют на биологическую очистку, предварительно смешивая их с другими сточными водами в таких соотношениях, чтобы концентрация карбамида не превышала 700 мг/л, а аммиака – 65...70 мг/л.

Важной задачей в производстве минеральных удобрений является очистка отходящих газов от пыли. Особенно велика возможность загрязнения атмосферы пылью удобрений на стадии грануляции. Поэтому газ, выходящий из грануляционных башен, обязательно подвергается пылеочистке сухими и мокрыми методами.

### **Вопросы и задания для повторения и самостоятельной работы**

1. Используя диаграмму кристаллизации серной кислоты (см. рис. 3.2), определите, какой концентрации растворы серной кислоты целесообразно производить, перевозить и хранить в условиях климата, преобладающего на большей части территории России.

2. Как влияет выбор сырья для производства серной кислоты на технологическую схему процесса? Каковы основные различия в технологических схемах получения серной кислоты из серы и колчедана?

3. Является ли реакция сжигания серы в промышленных печах гомогенной или гетерогенной? Ответ обоснуйте.

4. Каковы основные элементы конструкций печей для сжигания серы? Как в них обеспечивается необходимый технологический режим?

5. Обоснуйте выбор температурного режима сжигания серы и обжига колчедана.

6. Рассчитайте максимально возможную температуру, которая может быть получена в печи сжигания серы в адиабатическом режиме, если для процесса серу и сухой воздух берут в стехиометрическом соотношении, температура расплавленной серы – 150 °С, температура воздуха – 20 °С.

7. Составьте материальный баланс печи сжигания серы производительностью 100 т/сут. Степень окисления серы – 100 %. Коэффициент избытка сухого воздуха – 1,5.

8. Составьте материальный баланс печи обжига колчедана КС-450. Производительность печи по колчедану – 450 т/сут. Содержание серы в сухом колчедане – 43 %. Содержание влаги в колчедане – 1,5 %. Содержание SO<sub>2</sub> в сухом обжиговом газе – 14,5 %. Температура поступающего воздуха – 20 °С, его относительная влажность – 50 %.



9. В чем преимущество печей КС при проведении процесса обжига колчедана перед другими типами печей? Как в этих печах регулируют температуру обжига?

10. Какие задачи решаются на стадиях сухой и мокрой очистки обжигового газа? Каковы физико-химические основы стадии очистки?

11. Обоснуйте выбор температурного режима, состава обжигового газа, конструкции реакторов на стадии контактного окисления диоксида серы в производстве серной кислоты?

12. Составьте таблицу материального баланса контактного аппарата для каталитического окисления диоксида серы производительностью  $50\ 000\ \text{м}^3/\text{ч}$  (при нормальных условиях) исходного газа следующего состава (объемные доли, %):  $\text{SO}_2 - 7$ ;  $\text{O}_2 - 11$ ;  $\text{N}_2 - 82$ . Суммарная степень окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  составляет 99,5 %.

13. В чем состоят преимущества схем ДКДА перед схемами с оди-нарным контактированием? Как достигается увеличение степени пре-вращения диоксида серы при проведении процесса по схеме ДКДА?

14. Почему оптимальным абсорбентом для поглощения триоксида серы является 98,3%-я серная кислота?

15. Почему в схемах получения серной кислоты, где одним из продуктов является олеум, после олеумного абсорбера расположен моногидратный абсорбер?

16. Какие можно предложить методы снижения содержания  $\text{SO}_2$  в отходящих газах установок получения серной кислоты?

17. Какие принципы положены в основу различных способов классификации минеральных удобрений?

18. Руководствуясь физико-химическими основами процессов по-лучения простого и двойного суперфосфатов, обоснуйте выбор техно-логического режима.

19. Почему технологический процесс получения простого супер-фосфата включает стадию дозревания продукта на складе?

20. Руководствуясь физико-химическими основами получения ам-миачной селитры, обоснуйте выбор технологического режима и кон-струкции аппарата ИТН.

21. Какие меры принимают для снижения слеживаемости амми-ачной селитры?

22. Из каких стадий состоит процесс получения карбамида?

23. Каковы основные источники загрязнения окружающей среды при производстве минеральных удобрений? Как уменьшить газовые выбросы и вредные выбросы со сточными водами в производстве фос-форных удобрений, аммиачной селитры, карбамида?



## Глава 4 ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТИ

Сырая нефть впервые в значительных количествах была добыта в 1880 г; с тех пор ее добыча росла экспоненциально. Сырая нефть является смесью химических веществ, содержащей сотни компонентов. Основную массу нефти составляют углеводороды – алканы, циклоалканы, арены. Содержание в нефтях алканов (предельных углеводородов) может составлять 50...70 %. Циклоалканы могут составлять 30...60 % общего состава сырой нефти, большинство из них является моноциклическими. Наиболее часто можно обнаружить циклопентан и циклогексан. Непредельные углеводороды (алкены), как правило, в нефти отсутствуют. Арены (ароматические углеводороды) составляют меньшую долю общего состава по сравнению с алканами и циклоалканами. В легкокипящих фракциях нефти преобладают бензол и его производные.

В основу классификации нефтей положено преимущественное содержание какого-либо одного или нескольких классов углеводородов, причем количество основного компонента, определяющего название нефти, должно составлять не менее 50 %. Так, различают нефти парафиновые (например, некоторые нефти Татарии), нафтенковые (некоторые бакинские), парафинонафтенковые (сураханская), парафино-нафтенароматические (некоторые майкопские), ароматические (чусовская).

Помимо углеводородов в составе органической части нефти находятся смолистые и асфальтовые вещества, представляющие собой высокомолекулярные соединения углерода, водорода, серы и кислорода, сернистые соединения, нафтенковые кислоты, фенолы, азотистые соединения типа пиридина, хинолина, различные амины и др. Все эти вещества являются нежелательными примесями нефти. Для очистки от них требуется сооружение специальных установок. Сернистые соединения, вызывающие коррозию аппаратуры, наиболее вредны как при переработке нефти, так и при использовании нефтепродуктов. По содержанию серы нефти классифицируют на малосернистые (бакинская, грозненская), содержащие от 0,1 до 0,5 % серы; сернистые (волжская и башкирская) – до 2,5...3 % серы; высокосернистые (чусовская) – до 5 % серы.

К минеральным примесям нефти относят воду, присутствующую, как правило, в двух видах – легко отделяемую от нефти при отстаивании и в виде стойких эмульсий. Вода содержит растворенные в ней минеральные соли –  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и др. Зола составляет в нефти сотые и тысячные доли процента. Кроме того, в нефти имеются механические примеси – твердые частицы песка и глины.



Фракционный состав нефти определяется фракционной перегонкой, при которой нефть разделяется на фракции по температурам кипения. По плотности фракций, кипящих при одинаковой температуре, нефть классифицируют как легкую и тяжелую. Фракционный состав нефти предопределяет пути ее промышленной переработки.

Для переработки и использования нефти и нефтепродуктов большое значение имеют следующие свойства: температуры застывания, вспышки, воспламенения и самовоспламенения, взрывоопасность.

#### § 4.1. Важнейшие нефтепродукты

Из нефти в процессе переработки получают топливо (жидкое и газообразное), смазочные масла и консистентные смазки, растворители, индивидуальные углеводороды – этилен, пропилен, метан, ацетилен, бензол, толуол, ксилол и др., твердые и полутвердые смеси углеводородов (парафин, вазелин, церезин), нефтяные битумы и пеки, технический углерод (сажу) и др.

*Жидкое топливо* подразделяют на моторное и котельное. Моторное топливо, в свою очередь, делят на карбюраторное, реактивное и дизельное. Карбюраторное топливо включает в себя авиационные и автомобильные бензины, а также тракторное топливо – лигроины и керосины. Топливо для авиационных реактивных двигателей представляет собой фракции керосина различного состава или их смесь с бензиновыми фракциями (авиакеросины). Дизельное топливо содержит газойли, соляровые фракции, применяемые в поршневых двигателях внутреннего сгорания с зажиганием от сжатия. Котельное топливо сжигается в топках тепловозов, пароходов, тепловых электростанций, в промышленных печах и подразделяется на мазут топочный, топливо МП для мартеновских печей.

К *газообразному топливу* относят углеводородные сжиженные топливные газы, применяемые для коммунально-бытового обслуживания. Это смеси пропана и бутана в разных соотношениях.

*Смазочные масла*, предназначенные для жидкостного смазывания в различных машинах и механизмах, подразделяют в зависимости от применения на индустриальные, турбинные, компрессорные, трансмиссионные, изоляционные, моторные. Специальные масла предназначены не для смазывания, а для применения в качестве рабочих жидкостей в тормозных смесях, гидравлических устройствах, пароструйных насосах, а также в трансформаторах, конденсаторах, маслonaполненных электрокабелях в качестве электроизолирующей среды. Названия этих масел отражают область их использования, например трансформаторное, конденсаторное и т. п.



*Консистентные смазки* представляют собой нефтяные масла, загущенные мылами, твердыми углеводородами и другими загустителями. Все смазки делят на два класса: универсальные и специальные. Смазки отличаются большим многообразием, их насчитывается свыше ста наименований.

*Индивидуальные углеводороды*, получаемые в результате переработки нефти и нефтяных газов, служат сырьем для производства полимеров и продуктов органического синтеза. Из них наиболее важны предельные – метан, этан, пропан, бутан и др.; непредельные – этилен, пропилен; ароматические – бензол, толуол, ксилолы. Помимо перечисленных индивидуальных углеводородов продуктами переработки нефти являются предельные углеводороды с большой молекулярной массой ( $C_{16}$  и выше) – парафины, церезины, применяемые в парфюмерной промышленности и в виде загустителей для консистентных смазок.

*Нефтяные битумы*, получаемые из тяжелых нефтяных остатков их окислением, используют для дорожного строительства, получения кровельных материалов, приготовления асфальтовых лаков и полиграфических красок и др.

Одним из главных продуктов переработки нефти является *моторное топливо*, которое включает в себя авиационные и автомобильные бензины. Важное свойство бензина, характеризующее его способность противостоять преждевременному воспламенению в камере сгорания, – детонационная стойкость. Стук в двигателе указывает обычно на то, что произошло опережающее взрывное воспламенение и энергия израсходована бесполезно.

Детонационную характеристику бензина определяют в стандартном одноцилиндровом двигателе при переменном давлении и оценивают значением октанового числа. Октановое число (о. ч.) – условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная процентному (по объему) содержанию изооктана (2,2,4-три-метилпентана) в его смеси с *n*-гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытуемому бензину в стандартных условиях испытания. По эмпирической шкале, введенной в 1927 г., принимают октановое число для *n*-гептана, который очень легко детонирует, равным нулю, а для изооктана, обладающего высокой стойкостью к детонации, равным 100. Если, например, испытуемый бензин по детонационной стойкости оказался при испытаниях эквивалентным смеси, состоящей из 80 % изооктана и 20 % *n*-гептана, то его октановое число равно 80. Со времени введения шкалы были найдены эталоны, превосходящие по детонационной стойкости изооктан, и в настоящее время октановая шкала расширена до 120.



Определение октанового числа различных углеводородов показало, что в ряду алканов октановое число повышается по мере их разветвления и понижается с возрастанием длины углеводородной цепи. Октановое число алкенов выше, чем соответствующих алканов, и повышается по мере смещения двойной связи к центру молекул. У циклоалканов октановое число выше, чем у алканов. Наиболее высокие октановые числа имеют ароматические углеводороды; так, например, октановое число *n*-пропилбензола равно 105, этилбензола – 104, толуола – 107.

Бензин, полученный в процессе прямой перегонки нефти, состоит в основном из алканов с октановым числом 50...70. Для повышения октанового числа осуществляют обработку, в результате которой углеводороды бензина изомеризуются с образованием более благоприятных структур, а также используют антидетонаторы – вещества, которые добавляют к бензинам в количестве не более 0,5 % для значительного увеличения их детонационной стойкости.

В качестве антидетонатора впервые начали применять тетраэтилсвинец (ТЭС)  $Pb(C_2H_5)_4$ , промышленный выпуск которого начался в 1923 г. Использовали также и другие алкилы свинца, например тетраметилсвинец. К новым добавкам относятся карбонилы переходных металлов. Антидетонаторы, в частности ТЭС, применяют в смеси с этилбромидом, дибромэтаном, дихлорэтаном, монохлорнафталином (этиловая жидкость). Бензины с добавлением этиловой жидкости называются этилированными. Этиловая жидкость очень ядовита, и при обращении с ней и этилированными бензинами необходимо соблюдать специальные правила предосторожности.

## § 4.2. Первичная переработка нефти

**Подготовка нефти к переработке.** Сырая нефть содержит растворенные в ней газы, называемые *попутными*, воду, минеральные соли, различные механические примеси. Подготовка нефти к переработке сводится к выделению из нее этих включений и нейтрализации химически активных примесей.

Выделение из нефти попутных газов проводится в газоотделителях уменьшением растворимости газов вследствие снижения давления. Затем газы направляются для дальнейшей переработки на газобензиновый завод, где из них извлекают газовый бензин, этан, пропан, бутан. Окончательное отделение газов от нефти происходит в стабилизационных установках, где они отгоняются в специальных ректификационных колоннах.

В специальном подогревателе выделяют из нефти легкие бензиновые фракции, а затем, добавив в нее деэмульгатор, направляют в от-



стойные резервуары. Здесь происходят освобождение нефти от песка и глины и обезвоживание. Для разрушения эмульсий и удаления воды применяют различные способы, в том числе термохимическую обработку под давлением. Более качественным способом разрушения эмульсий является электрический способ, заключающийся в пропускании нефти между электродами, включенными в цепь переменного электрического тока высокого напряжения (30...45 кВ). При обезвоживании нефти происходит и удаление значительной части солей (обессоливание). Установки, служащие для удаления солей из нефти способом, сочетающим термохимическое отстаивание с обработкой эмульсии в электрическом поле, называются *электрообессоливающими* (ЭЛОУ).

Присутствующие в нефти химически активные примеси в виде серы, сероводорода, солей, кислот нейтрализуются растворами щелочей или аммиака. Этот процесс, имеющий целью предотвращение коррозии аппаратуры, называется *защелачиванием нефти*.

Кроме того, подготовка нефти к переработке включает в себя сортировку и смешение нефтей для получения более равномерного по составу сырья.

**Перегонка нефти.** Первичная перегонка нефти – первый технологический процесс переработки нефти. Установки первичной переработки имеются на каждом нефтеперерабатывающем заводе.

*Перегонка, или дистилляция,* – это процесс разделения смеси взаимнорастворимых жидкостей на фракции, которые отличаются по температурам кипения как между собой, так и с исходной смесью. При перегонке смесь нагревается до кипения и частично испаряется; получают дистиллят и остаток, которые по составу отличаются от исходной смеси. На современных установках перегонка нефти проводится с применением однократного испарения. При однократном испарении низкокипящие фракции, перейдя в пары, остаются в аппарате и снижают парциальное давление испаряющихся высоко кипящих фракций, что дает возможность вести перегонку при более низких температурах.

При однократном испарении и последующей конденсации паров получают две фракции: легкую, в которой содержится больше низкокипящих компонентов, и тяжелую, с меньшим числом низкокипящих компонентов, чем в исходном сырье, т. е. при перегонке происходит обогащение одной фазы низкокипящими, а другой – высококипящими компонентами. При этом достичь требуемого разделения компонентов нефти и получить конечные продукты, кипящие в заданных температурных интервалах, используя перегонку, нельзя. В связи с этим после однократного испарения нефтяные пары подвергают ректификации.



*Ректификация* – диффузионный процесс разделения жидкостей, различающихся по температурам кипения, при противоточном многократном контактировании паров и жидкости.

На установках первичной перегонки нефти однократное испарение и ректификация, как правило, совмещаются. Для перегонки нефти используют одно- и двухступенчатые трубчатые установки. Теплоту, необходимую для проведения процесса, получают в трубчатых печах.

Первичная перегонка нефти осуществляется в трубчатых установках. В зависимости от общей схемы нефтеперерабатывающего завода и свойств поступающей для переработки нефти перегонку ведут либо на атмосферных трубчатых установках (АТ), либо на установках, сочетающих атмосферную и вакуумную перегонку, – атмосферно-вакуумных трубчатых установках (АВТ).

Нефть подается на перегонку (рис. 4.1) через теплообменники, где она нагревается до 170...175 °С теплотой продуктов перегонки (утилизация теплоты), и поступает в трубчатую печь 1. Нагретая до 350 °С нефть поступает в испарительную часть колонны 2, работающей под атмосферным давлением. Здесь происходит так называемое однократное испарение нефти. При впуске в испаритель нефть, нагретая в трубчатой печи, мгновенно испаряется вследствие резкого снижения давления; при этом расходуется часть теплоты. Пары низкокипящих фракций устремляются вверх навстречу стекающей вниз жидкости – флегме, при соприкосновении с которой они охлаждаются и частично конденсируются. Жидкость нагревается, и из нее испаряются более летучие фракции, т. е. жидкость обогащается труднолетучими углеводородами, а пары – легколетучими.

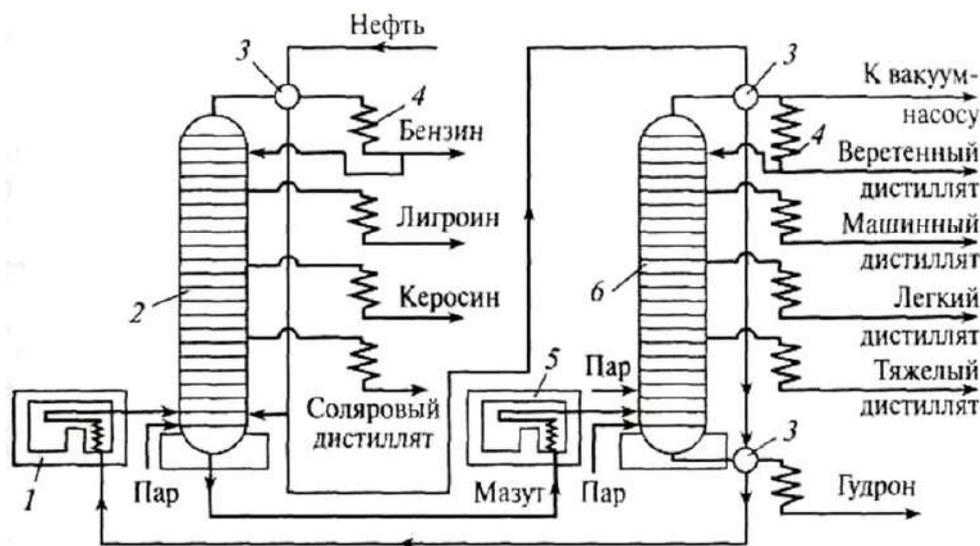


Рис. 4.1. Схема атмосферно-вакуумной установки для перегонки нефти:  
1, 5 – трубчатые печи; 2, 6 – ректификационные колонны; 3 – теплообменники;  
4 – конденсаторы



По высоте колонны отбираются дистилляты различного состава в строго определенных интервалах температур. Так, при 300...350 °С конденсируется и отбирается соляровое масло, при 200...300 °С – керосин, при 160...200 °С – лигроиновая фракция. Из верхней части колонны выводятся пары бензина, которые охлаждаются и конденсируются в теплообменниках 3 и 4. Часть жидкого бензина подают на орошение колонны 2. В ее нижней части собирается мазут, который подвергают дальнейшей перегонке для получения из него смазочных масел во второй ректификационной колонне 6, работающей под вакуумом.

При перегонке мазута применяется вакуум во избежание расщепления углеводородов под воздействием высоких температур. Предварительно мазут направляют во вторую трубчатую печь 5, где он нагревается до 400...420 °С. Образовавшиеся пары поступают в ректификационную колонну 6, в которой поддерживается остаточное давление 5,3...8,0 кПа. Стекающая вниз по колонне неиспарившаяся жидкость продувается острым водяным паром для облегчения условий испарения легких компонентов и снижения температуры в нижней части колонны. Ассортимент продуктов вакуумной перегонки мазута зависит от варианта переработки – масляной или топливной. По масляной схеме получают несколько фракций – легкий, средний и тяжелый масляные дистилляты, по топливной – одну фракцию, называемую *вакуумным газойлем*, используемым как сырье каталитического крекинга или гидрокрекинга. Дистилляты, получаемые по первой схеме, подвергают специальной очистке и затем смешивают в различных соотношениях для получения тех или иных сортов масел. Из нижней части колонны выводится гудрон – остаток перегонки нефти. Гудрон используется как сырье для термического крекинга, коксования, производства битума и высоковязких масел.

Выход продукции на установках прямой перегонки зависит от состава исходной нефти и схемы установки. На одном и том же заводе из одинакового сырья на разных перегонных установках получают различное количество товарных продуктов.

### **§ 4.3. Деструктивная переработка нефти**

В результате первичной перегонки нефти из нее в виде отдельных фракций удается выделить вещества, которые в ней уже присутствовали. Деструктивные методы переработки нефти позволяют получать новые вещества, являющиеся товарными продуктами.

#### **Термические процессы**

Первоначально получили развитие термические процессы переработки нефти – процессы расщепления углеводородов под влиянием теплового воздействия. В зависимости от условий и назначения процессы



термической переработки подразделяют на термический крекинг, пиролиз, коксование.

**Кинетика и механизм термических процессов.** Нефть состоит из большого числа индивидуальных углеводородов, и реакции компонентов нефтяного сырья при высоких температурах чрезвычайно многообразны. Наряду с термическим распадом молекул осуществляются реакции синтеза и частично изомеризации, причем многие из этих реакций обратимы. Применение законов химической термодинамики дает возможность определить вероятность протекания реакции, максимальную степень превращения и равновесный состав продуктов.

Как видно из рис. 4.2, термодинамическая стабильность углеводородов (за исключением ацетилена  $C_2H_2$ ) снижается с повышением температуры, а в гомологическом ряду она падает с ростом молекулярной массы. При высокой температуре арены значительно более устойчивы, чем алканы и циклоалканы. Для описания термических реакций углеводородов принят радикально-цепной механизм, который складывается из трех стадий: инициирование цепи, продолжение цепи, обрыв цепи.

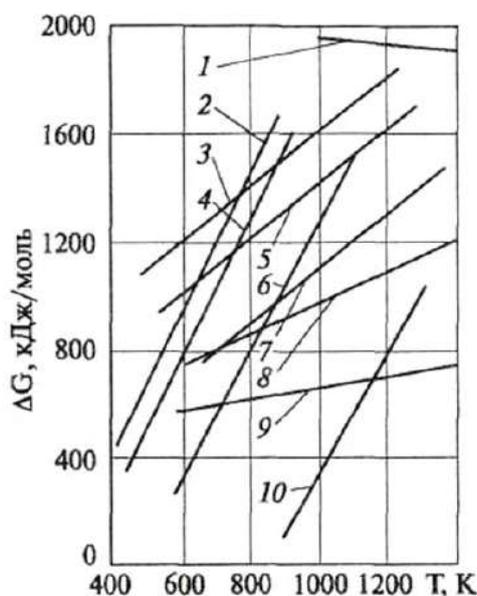


Рис. 4.2. Зависимость от температуры энергии Гиббса образования углеводородов из простых веществ:  
 1 –  $C_2H_2$ ; 2 –  $C_{20}H_{42}$ ; 3 –  $C_4H_6$ ; 4 –  $C_{10}H_{22}$ ; 5 –  $C_4H_4$ ; 6 –  $C_2H_{22}$ ; 7 –  $C_7H_8$ ; 8 –  $CH_4$ ;  
 9 –  $C_{10}H_8$ ; 10 –  $CH_2$

**Инициирование цепи.** Распад углеводородов на радикалы (инициирование цепи) осуществляется преимущественно по связи С-С.

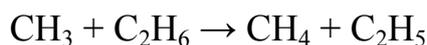
Разрыва С-Н-связи не происходит, т. к. для этого требуется значительно больше энергии: энергия С-С-связи – 360 кДж/моль, энергия С-Н-связи – 412 кДж/моль. Связи С-С в циклоалканах несколько менее прочны, чем



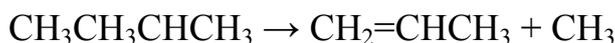
в нормальных алканах. В аренах связи С-Н и С-С прочнее, чем в алканах, а связи, сопряженные с ароматическим кольцом, ослаблены. Сопряжение с кольцом понижает прочность связи примерно в такой же мере, как и сопряжение с двойной связью.

*Реакции радикалов (продолжение цепи).* Ненасыщенные соединения со свободной валентной связью, не распадающиеся мгновенно на более устойчивые соединения, называются *свободными радикалами*. Радикалы обладают высокой реакционной способностью и вступают в различные реакции с очень большой скоростью. Свободные радикалы, сталкиваясь с молекулами исходного сырья, продолжают цепную реакцию образования новых радикалов. Время жизни свободных радикалов очень мало ( $10^{-3}..10^{-4}$  с). Основная масса продуктов реакции получается в результате развития именно цепной реакции через свободные радикалы, а не в результате разрыва углеродной цепи. Различают следующие реакции радикалов:

1) замещение



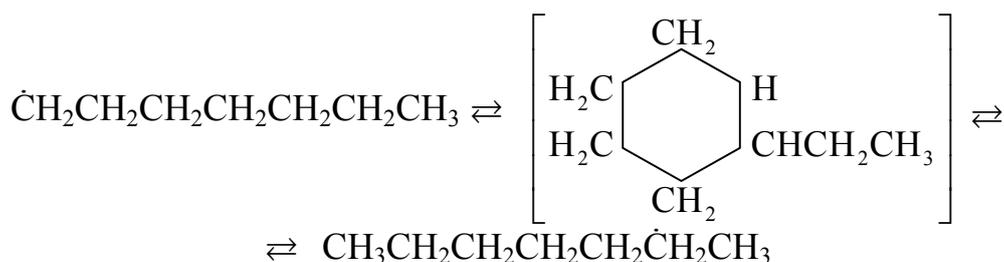
2) распад радикалов с образованием ненасыщенных молекул и новых свободных радикалов



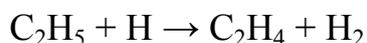
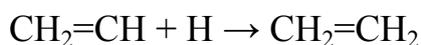
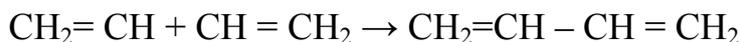
3) присоединение радикалов по кратной связи



4) изомеризация (предполагают, что изомеризация протекает через циклическое переходное состояние)



*Обрыв цепи.* При достижении равновесия вероятность встречи свободных радикалов друг с другом становится не меньшей, чем вероятность их соударения с молекулами исходного сырья. Взаимодействие двух свободных радикалов приводит к обрыву цепи, т. к. при этом образуется стабильный углеводород:



Для реакций термического разложения применимы кинетические уравнения первого порядка. Однако четкое математическое описание всего комплекса термических реакций не представляется пока возможным, поскольку термическое разложение даже простейших углеводородов включает в себя множество элементарных актов, и, кроме того, на кинетику цепной реакции оказывают влияние продукты реакции.

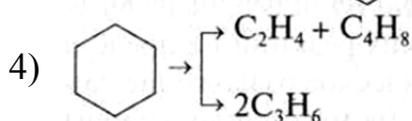
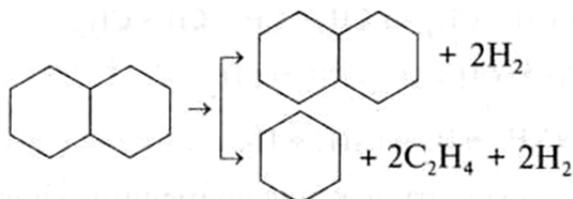
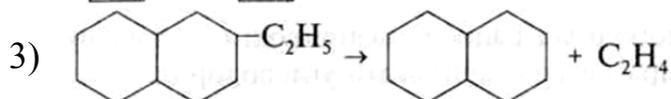
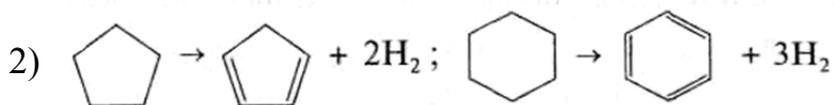
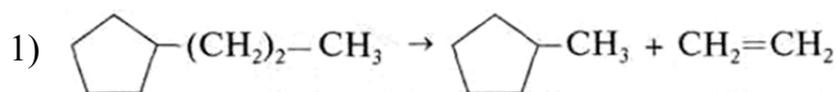
Ниже рассмотрены термические превращения углеводородов в газовой фазе. Согласно рис. 4.2 углеводороды по термической стабильности при высокой температуре можно расположить в следующем порядке: алканы – циклоалканы – алкены – арены.

*Превращение алканов.* Разрыв цепи нормальных углеводородов обычно происходит в середине с образованием насыщенного и ненасыщенного углеводородов.

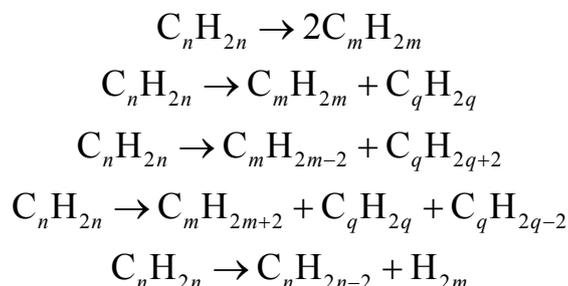
Параллельно может происходить дегидрирование:



*Превращение циклоалканов.* Термодинамически наиболее характерны следующие типы реакций: 1) деалкилирование, или укорочение, боковых парафиновых цепей; 2) дегидрирование кольца с образованием циклоалкенов и ароматических углеводородов; 3) частичная или полная дециклизация полициклических углеводородов после деалкилирования; 4) распад моноциклических углеводородов на алкены и алканы:

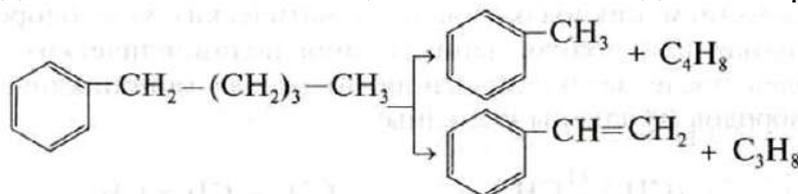


*Превращение алкенов.* Алкены отсутствуют в сырье для крекинга, но образуются при термическом разложении углеводородов других классов, и их термические превращения определяют состав конечных продуктов крекинга. Разложение алкенов может протекать в различных направлениях:



Высшие алкены по термической устойчивости приближаются к высшим алканам.

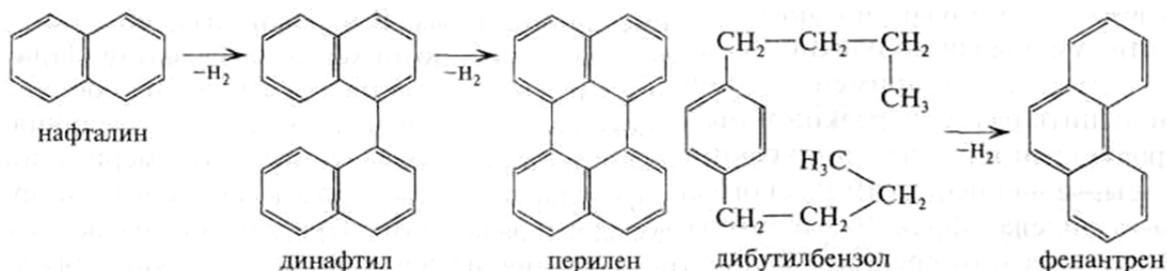
*Превращение аренов.* Арены наиболее термически устойчивы. Их термическая стабильность сильно изменяется в зависимости от строения. Арены с длинными боковыми цепями способны деалкилироваться:



В условиях термических процессов незамещенные арены подвергаются дегидроконденсации и уплотнению по цепному механизму. Бензол конденсируется по схеме



Развитие реакций конденсации разнообразных циклических углеводородов в конечном итоге приводит к образованию карбоидов (кокса). Постепенное увеличение молекулярной массы, повышение содержания углерода и потерю водорода в результате конденсации ароматических структур можно проиллюстрировать следующими схемами:



Если целью процесса не является получение нефтяного кокса, то реакции коксообразования весьма нежелательны.



На основании рассмотрения химических превращений углеводородов различного строения в условиях термических процессов можно сделать вывод, что для деструктивной переработки нефтяного сырья характерны следующие основные реакции: dealкилирование, полимеризация, циклизация алкенов, дециклизация циклоалканов, деструктивная конденсация алкенов, конденсация аренов, реакции глубокого уплотнения до кокса. От преобладания и глубины протекания того или иного типа превращений углеводородов сырья зависит качественный и количественный состав целевых продуктов.

**Термический крекинг.** Термический крекинг осуществляется при температуре 470...540 °С под давлением 2...7 МПа. Термическое разложение углеводородов начинается при 380...400 °С. С увеличением температуры скорость крекинга сильно возрастает, поскольку процесс протекает в кинетической области. Повышение температуры крекинга при постоянном давлении и степени превращения сырья приводит к увеличению содержания в продуктах легких компонентов, к снижению выхода тяжелых фракций и кокса. Выход газа при этом заметно возрастает, причем растет содержание в нем непредельных углеводородов.

При росте давления повышается температура кипения сырья и продуктов крекинга. Изменением давления можно влиять на фазовое состояние в зоне крекинга и проводить крекинг в паровой, жидкой и смешанной фазах. В паровой фазе обычно проводится крекинг бензина, керосино-газойлевых фракций. При парофазном крекинге давление существенно влияет на состав продуктов крекинга, поскольку при повышении давления увеличивается скорость протекания вторичных реакций – полимеризации и гидрирования непредельных углеводородов, конденсации ароматических углеводородов и ряда других. При этом уменьшается выход газа.

Влияние давления на жидкофазный крекинг тяжелых видов сырья (мазута, гудрона) невелико. При крекинге в смешанной фазе давление способствует гомогенизации сырья – газ частично растворяется в жидкости, уменьшая ее плотность, а газовая фаза уплотняется. Следует отметить, что применение повышенных давлений позволяет уменьшить размеры реакционных аппаратов.

Основными продуктами термического крекинга являются углеводородный газ – сырье для нефтехимического синтеза, крекинг-бензин, керосино-газойлевая фракция, термогазойль и крекинг-остаток. Бензины термического крекинга характеризуются низкой химической стабильностью и невысоким октановым числом (66–68). По детонационной



стойкости они не соответствуют современным требованиям к горючему автомобильных двигателей. Для использования крекинг-бензина в качестве компонента автомобильного бензина необходима его дополнительная стабилизация.

Керосино-газойлевая фракция (200...250 °С) является пенным компонентом флотского мазута. После гидроочистки газойль может использоваться как компонент дизельного топлива.

Термогазойль – сырье для производства технического углерода.

Крекинг-остаток (выше 350 °С) используется в качестве котельного топлива для тепловых электростанций, морских судов, печей промышленных предприятий. Качество крекинг-остатка как котельного топлива выше, чем у прямогонного мазута. Крекинг-остаток характеризуется более высокой теплотой сгорания, более низкой температурой застывания и вязкостью, что особенно важно, т. к. облегчает условия его транспортировки как котельного топлива по системе подводящих трубопроводов и распыл в форсунках.

Для получения максимального выхода крекинг-остатка – маловязкого котельного топлива – некоторые установки нефтеперерабатывающих заводов реконструированы и работают в режиме легкого крекинга – *висбрекинга*.

Термическому крекингу подвергают различные виды сырья: от легкого прямогонного бензина до гудрона и тяжелых фракций вторичного происхождения, получаемых при каталитическом крекинге и коксовании. Технология процесса зависит от вида перерабатываемого сырья. Общим для всех установок термического крекинга является наличие трубчатой печи (рис. 4.3), предназначенной не только для нагревания и частичного или полного испарения сырья, но и для проведения в ней химических превращений. В этом ее отличие от печей перегонных установок. Под воздействием высокой температуры и давления крекинг нефтяного сырья происходит непосредственно в трубках змеевиков. Сравнительно небольшой диаметр трубок обеспечивает быстрый вывод образовавшейся парожидкостной смеси из взрыво- и пожароопасной высокотемпературной зоны крекинга. Для обеспечения требуемой степени превращения на большинстве установок предусматриваются специальные камеры, в которых используется теплота продуктов крекинга, выходящих из печи. Вследствие довольно большого объема камеры продукты могут долго (до 100 с) находиться в ней, что способствует углублению крекинга.



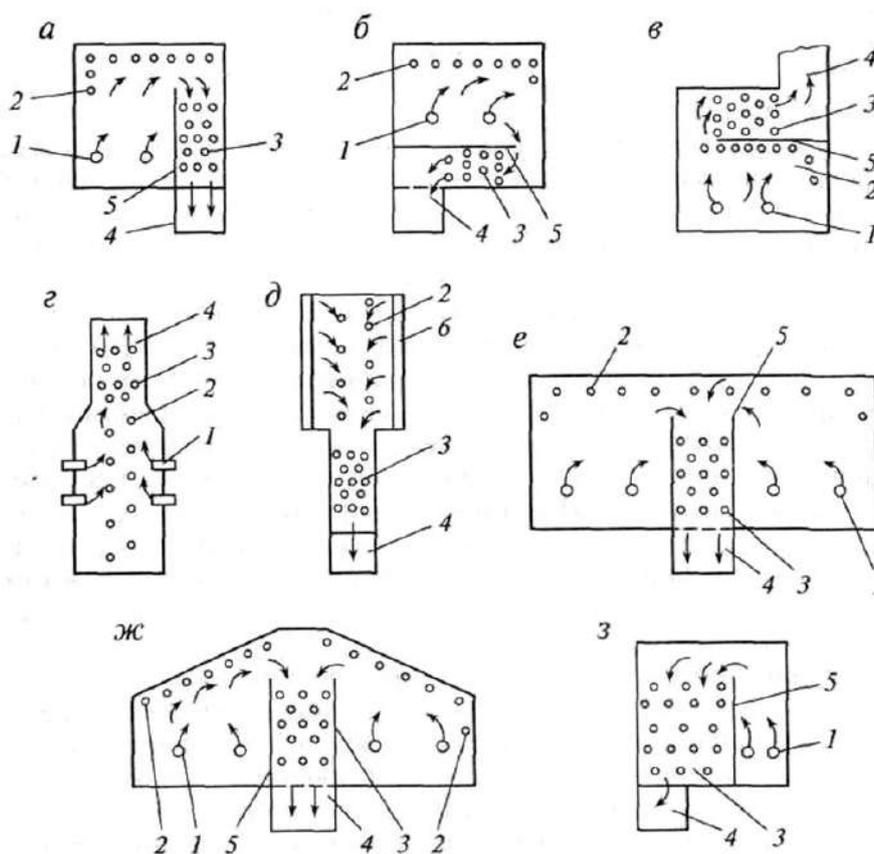


Рис. 4.3. Трубчатые печи: однокамерные с различным расположением конвекционной камеры:

а – боковым, б – нижним, в – верхним, г – вертикальная цилиндрическая, д – беспламенного горения; двухкамерные двухпоточные: е – с горизонтальным сводом, ж – с наклонным сводом, з – конвекционная; 1 – горелки (форсунки); 2 – радиантный змеевик; 3 – конвекционный змеевик; 4 – дымоход; 5 – перевальная стенка; б – панельные горелки

На современных установках термического крекинга, как правило, применяется рециркуляция.

**Пиролиз.** Пиролиз – наиболее жесткий процесс термической переработки нефти. Он проводится при температуре 700...1000 °С и давлении, близком к атмосферному, и предназначается для получения высокоценных низших алкенов (олефиновых углеводородов) – сырья нефтехимического синтеза.

Наилучшим видом сырья для получения алкенов в процессе пиролиза являются алканы. При расщеплении нормальных алканов имеют место следующие закономерности: этан почти полностью превращается в этилен; из пропана и бутана с большим выходом образуются этилен и пропилен, из углеводородов с числом углеродных атомов больше четырех получают этилен, пропилен и алкены C<sub>4</sub> и выше.



При пиролизе изоалканов выход этилена меньше: образуется больше газообразных алканов и в особенности метана. Арены при умеренных температурах являются балластом, а при более жестких условиях в значительной степени преобразуются в кокс и смолу.

Глубину процесса пиролиза определяют температура, время контакта, давление. Для пиролиза благоприятна высокая температура. Так, при пиролизе пропана с повышением температуры растет выход этилена и пропилена. Выход пропилена достигает максимума при более низкой температуре, что позволяет регулировать в продуктах соотношение этилена и пропилена. Соотношение этилена и пропилена можно также регулировать, изменяя время контакта. Получивший в последние годы широкое распространение пиролиз в жестких условиях (температура выше 800 °С, время контакта 0,3...0,4 с) обеспечивает высокий выход этилена.

Давление сильно влияет на пиролиз углеводородов: при повышении давления содержание алкенов уменьшается, а содержание *n*-алканов и ароматических углеводородов увеличивается.

Обычно давление на выходе из змеевика печи пиролиза составляет 0,03...0,12 МПа, однако желательно работать при еще более низком давлении. Чтобы снизить парциальное давление углеводородов, разбавляют сырье водяным паром и используют в печи змеевики специальной конфигурации. При разбавлении сырья водяным паром значительно растет выход этилена; кроме того, уменьшается коксообразование на стенах труб и увеличивается скорость движения газосырьевой смеси в печи. На рис. 4.4 приведены схемы установок пиролиза и указан метод передачи теплоты в них.

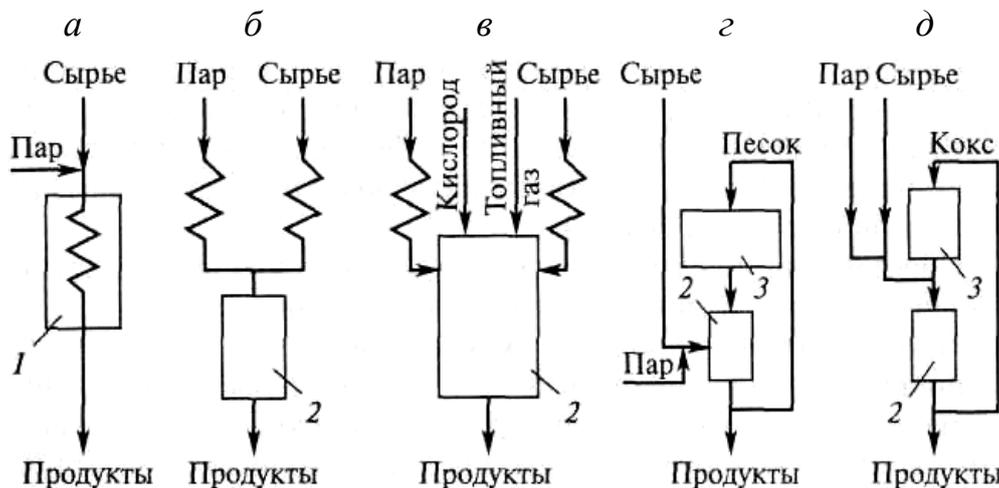


Рис. 4.4. Схемы установок пиролиза с передачей теплоты нагревом через стенку (а), смешением сырья с нагретым паром (б), непосредственным контактом с продуктами горения (в), непосредственным контактом сырья с твердым теплоносителем (г, д): 1 – печь; 2 – реактор; 3 – подогреватель



Появилось довольно много новых разновидностей пиролиза: с применением катализаторов и инициаторов, в присутствии водорода (гидропиролиз), в расплавленных теплоносителях.

**Коксование.** Процесс глубокого разложения нефтяных фракций без доступа воздуха с целью получения нефтяного кокса и дистиллята широкого фракционного состава называют коксованием. Коксование позволяет утилизировать с превращением в светлые нефтепродукты не только прямогонные остатки – мазуты, полугудроны, гудроны, но и такие продукты, как асфальты и экстракты масляного производства. Из высоковязких остатков наряду с беззольным нефтяным коксом получают газ, бензин, дизельное и котельное топливо.

Нефтяной кокс применяют в качестве восстановителя в химической технологии, для приготовления анодов в металлургии, в производстве абразивов и огнеупоров ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{TiC}$ ), для получения  $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{TiC}$  (в авиационной и ракетной технике), в ядерной энергетике ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{ZrC}$ ), в качестве сырья для изготовления углеродистых материалов, используемых для футеровки химической аппаратуры и оборудования. Чистый углерод служит замедлителем нейтронов в атомных реакторах.

Образование кокса в жидкофазных термических процессах происходит по схеме: арены → смолы → асфальтены → кокс → графит.

Промышленные процессы коксования делят на три типа: периодические, полунепрерывные и непрерывные. Наибольшее распространение имеет полунепрерывный процесс в установках замедленного коксования. Замедленное коксование нефтяных остатков протекает при температуре 505...515 °С под давлением 0,2...0,3 МПа. Процесс замедленного коксования имеет периодический характер по выгрузке кокса и непрерывный – по подаче сырья и выделению дистиллятных продуктов.

При непрерывном коксовании нагретое сырье вступает в контакт с подвижным нагретым до более высокой температуры инертным теплоносителем. Коксование происходит в кипящем слое теплоносителя. На работающих установках непрерывного коксования теплоносителем является порошкообразный кокс, для перемещения которого используется принцип пневмотранспорта. Экономические показатели установок замедленного коксования и коксования в кипящем слое приблизительно одинаковы. Достоинством замедленного коксования является больший выход кокса.

#### **Термокаталитические процессы**

До 1940 г. для деструктивной переработки нефтяного сырья применялись исключительно термические методы. В настоящее время 90 % нефти перерабатывается с использованием термокаталитических процессов, таких как каталитический крекинг, риформинг, гидрогенолиз сернистых соединений и др. Применение катализаторов в процессах нефтепереработки позволило резко увеличить выход из нефти ценных продуктов



и повысить их качество и, кроме того, вырабатывать значительное количество ароматических углеводородов для нужд химической промышленности. Каталитические процессы менее энергоемки по сравнению с термическими, протекают с большей скоростью при более низких температурах и давлениях. Первоначальное развитие и промышленное применение получил каталитический крекинг.

**Каталитический крекинг.** Первыми катализаторами каталитического крекинга были природные глины – аморфные алюмосиликаты ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$ ). Эти катализаторы термически малоустойчивы и дают невысокий выход бензина – не выше 20...30 %.

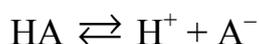
Природные алюмосиликаты почти полностью вытеснены синтетическими кристаллическими алюмосиликатными катализаторами, содержащими в своем составе цеолиты (5...20 %). Использование цеолитсодержащих катализаторов позволило увеличить выход бензина до 45...50 % без ухудшения других показателей процесса.

Катализаторы каталитического крекинга должны иметь высокую механическую прочность, устойчивость к истиранию, действию водяного пара, высокой температуры и резким ее изменениям.

Особенностью катализаторов каталитического крекинга является их быстрая дезактивация. Поры катализатора закоксовываются через 10...15 мин работы. Поэтому необходимо чередовать крекинг с регенерацией катализатора, которая заключается в выжигании кокса и смолистых отложений с поверхности катализатора воздухом при 540...580 °С. Для предохранения катализатора от местных перегревов воздух разбавляют инертными газами.

Реакции углеводородов на катализаторах каталитического крекинга протекают по цепному карбокатионному механизму. Наряду с крекингом углеводороды в условиях процесса вступают в реакции алкилирования, деалкилирования, изомеризации, полимеризации, гидрирования.

Механизм каталитического крекинга можно представить в виде цепных реакций. Зарождение цепи происходит под действием иона водорода катализатора:



где HA – условное изображение алюмосиликатного катализатора в виде кислоты.

Ионы карбония легче всего образуются при взаимодействии протона катализатора с алкенами:

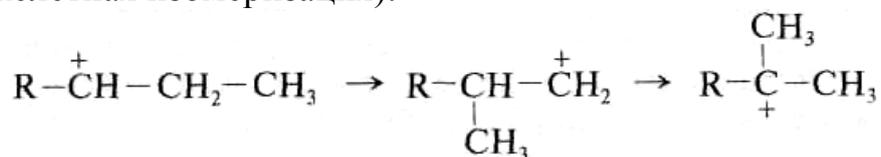


Этот механизм реакции доказан опытами с мечеными атомами (дейтерием).

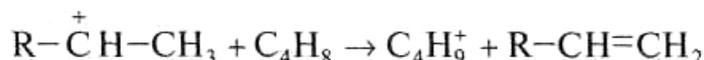
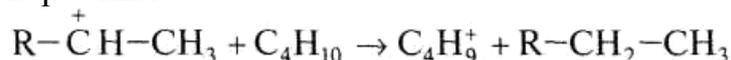


Для ионов карбония наиболее характерны следующие превращения:

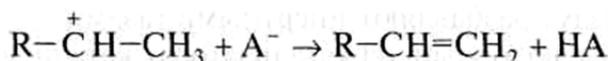
1. Перегруппировка в молекуле атомов водорода или металлических групп (скелетная изомеризация):



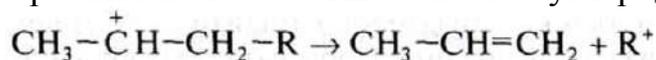
2. Взаимодействие с нейтральными молекулами с образованием новых ионов карбония:



Развитие цепи идет по линии разнообразных превращений ионов карбония и водородного обмена с нейтральными молекулами. Обрыв цепи происходит в результате реакции между ионом карбония (катионом) и анионом алюмосиликата:



3. Распад карбоний-иона с большим числом углеродных атомов:



Катализатор в конечном итоге восстанавливает свой химический состав, и процесс может начинаться снова.

Механизм каталитического крекинга значительно отличается от механизма термического крекинга, что обусловлено специфичностью действия катализатора и кинетическими факторами. Основные особенности механизма каталитического крекинга следующие:

1. Последовательность, в соответствии с которой различные классы углеводородов вступают в реакции каталитического крекинга, иная, чем при термическом крекинге. Ниже приведены ряды основных групп углеводородов по убыванию их склонности к превращениям при термическом и каталитическом крекинге:

- термический крекинг:  
алканы > циклоалканы > алкены > алкилированные арены;
- каталитический крекинг:

алкены > арены с большим числом боковых цепей > циклоалканы > алканы.

Указанная последовательность объясняется избирательностью адсорбции различных углеводородов на поверхности катализатора. В первую очередь на катализаторе адсорбируются ненасыщенные, богатые энергией соединения: диалкены, алкены, арены; наименьшей адсорбционной способностью обладают алканы. Ускорение реакций крекинга в присутствии катализаторов для алкенов и аренов в сотни и даже



тысячи раз превышает ускорение расщепления алканов. Селективная адсорбция обуславливает ступенчатый последовательный ход процесса, при котором углеводороды, сильно сорбируемые катализатором, тормозят расщепление слабо сорбируемых веществ. При термическом же крекинге все компоненты сырья претерпевают превращения одновременно.

2. Развитие процессов перераспределения или диспропорционирования водорода. Молекулы углеводородов, адсорбированные на катализаторе, склонны дегидрироваться, что приводит к увеличению ненасыщенности и, как следствие, к более прочной адсорбции на катализаторе. В результате вновь образовавшиеся алкены начинают полимеризоваться и превращаться в конечный продукт процесса – кокс. Водород, теряемый молекулами, адсорбированными на катализаторе, насыщает различные осколки молекул и прежде всего изомеризованные алкены. Итак, одни молекулы теряют водород, другие насыщаются им, в чем и состоит процесс диспропорционирования. Постепенно все активные центры катализатора закрываются коксом, что влечет за собой необходимость восстановления его активности (регенерации катализатора). Кокс – неизбежный продукт основного каталитического процесса: при термическом же крекинге кокс образуется в результате вторичных химических превращений и является продуктом побочных высокотемпературных реакций конденсации.

3. Значительное развитие реакций изомеризации. В результате изомеризации ненасыщенных осколков и дальнейшего насыщения их водородом в продуктах крекинга накапливаются изоалкены, в частности для крекинг-газа характерно высокое содержание изобутана.

Особенности механизма каталитического крекинга резко сказываются на составе и свойствах конечных продуктов. Так, в газе меньше низкомолекулярных компонентов, но больше изобутана. Бензины обогащаются изоалканами и ароматическими углеводородами.

Основными преимуществами каталитического крекинга перед термическим являются более высокая скорость реакций в присутствии катализатора и большая ценность получаемых продуктов (табл. 4.1).

Таблица 4.1

*Сравнительная оценка процессов термического и каталитического крекинга*

Условия процесса	Термический крекинг	Каталитический крекинг
Температура, °С	470...540	450...525
Давление, МПа	2,0...2,7	0,06...0,14
Характеристика продуктов: газ бензин	В основном фракция C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> Содержит значительное количество алканов нормального строения, алкенов и диенов, октановое число 66–68	В основном фракция C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> Содержит много разветвленных алканов и аренов, октановое число 78–85



Каталитический крекинг осуществляют на установках с движущимся шариковым катализатором (рис. 4.5) и с пылевидным или микросферическим катализатором в кипящем слое.

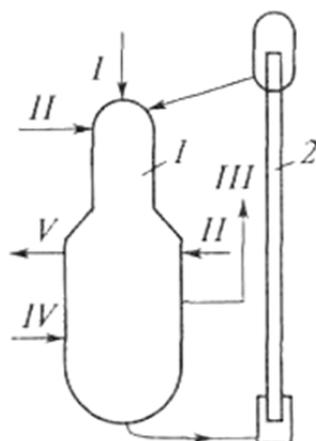


Рис. 4.5. Схема установки с движущимся катализатором:  
1 – совмещенный реактор-регенератор; 2 – пневмотранспорт; потоки: I – сырье, II – водяной пар, III – дымовые газы, IV – воздух, V – продукты реакции

Широкое распространение получили установки каталитического крекинга в кипящем слое (рис. 4.6). Катализатор, применяемый для этих целей, изготавливают в виде мелких шариков (20...80 мкм) или частиц неправильной формы (12...120 мкм).

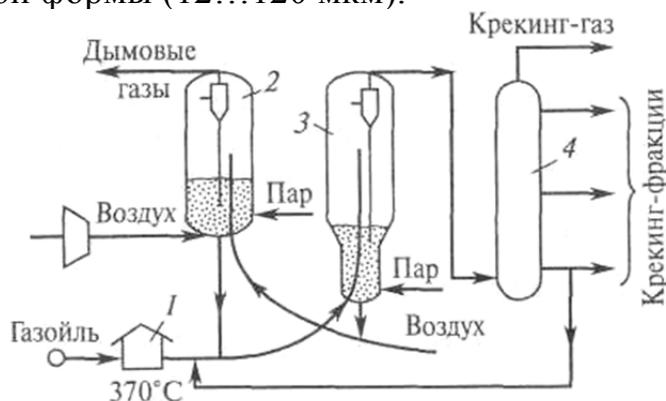


Рис. 4.6. Схема установки каталитического крекинга в псевдооживленном слое:  
1 – трубчатая печь; 2 – регенератор с псевдооживленным слоем твердой фазы;  
3 – реактор с восходящим потоком; 4 – ректификационная колонна

Сырье нагревается в трубчатой печи 1, смешивается с рециркулятором и подается в подъемный стояк катализаторопровода, по которому катализатор, сырье и рециркулят поступают в реактор с восходящим потоком 3. Процесс крекирования начинается еще в стояке и заканчивается в кипящем слое реактора. Пары продуктов реакции и водяной пар, подаваемый в отпарную зону, уходят через верхний штуцер реактора и поступают в нижнюю часть ректификационной колонны 4.



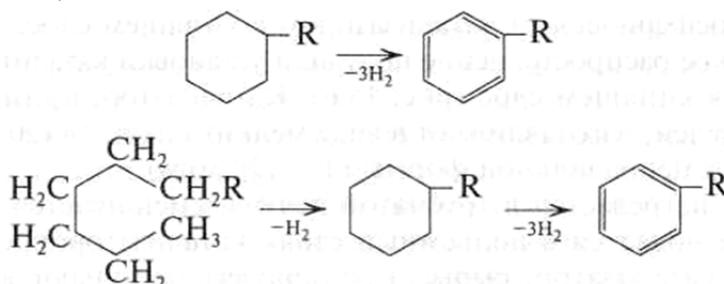
С верха колонны отводятся газ, водяные пары и пары бензина. С низа колонны насосом в реактор откачивается тяжелый газойль со взвешенной в нем катализаторной пылью.

Катализатор из кипящего слоя реактора медленно опускается в отпарную зону, куда подают водяной пар, с помощью которого с поверхности удаляются пары нефтепродуктов. Далее катализатор поступает в катализаторопровод, откуда воздушный поток поднимает его в регенератор 2 псевдооживленным слоем твердой фазы. Основная часть воздуха для выжигания кокса подается непосредственно в регенератор. Для съема избыточной теплоты в змеевики регенератора подводят пар или воду. Дымовые газы, образовавшиеся при выжиге кокса, отводят сверху и направляют в котел-утилизатор, а затем в электрофильтр для улавливания катализаторной пыли.

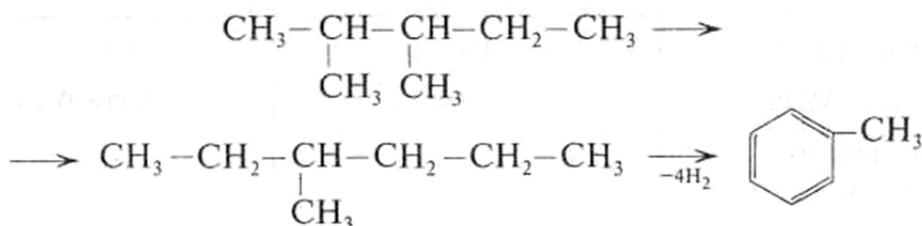
Для увеличения средней скорости движения катализатора может быть применен реактор с восходящим или полусквозным потоком катализатора.

**Каталитический риформинг.** Для повышения октанового числа бензиновых фракций и получения аренов, являющихся ценным сырьем нефтехимического синтеза, используют каталитический риформинг.

В процессе риформинга молекулы углеводородов подвергаются перестройке (реформируются) без изменения числа углеродных атомов в молекуле. В основе процесса лежат реакции, открытые и изученные советскими учеными: дегидрирование циклоалканов (нафтенов) в арены (Н.Д. Зелинский и его школа) и дегидроциклизация (дегидрирование, сопряженное с циклизацией) алканов (Б.А. Казанский, А.Ф. Платэ, Б.Л. Молдавский):



Если исходный алкан содержит менее шести атомов углерода в основной цепи, ароматизации предшествует изомеризация алкана с удлинением основной цепи:

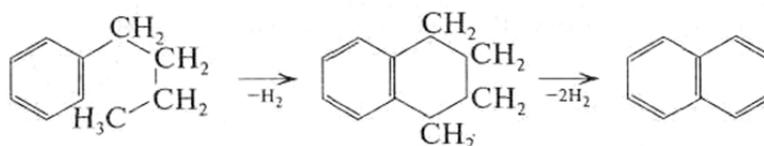


При объяснении механизма дегидроциклизации предполагают два пути:

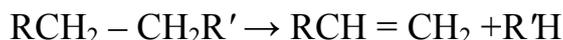


В результате этих реакций происходит дегидрирование циклоалканов с образованием ароматических углеводородов, выход которых растет с повышением температуры и снижением давления. В процессе риформинга ароматизация циклоалканов является наиболее желательной реакцией.

Дегидроциклизация алкилароматических углеводородов ведет к образованию конденсированных ароматических систем:



Кроме рассмотренных целевых реакций при риформинге протекают и побочные процессы, часто нежелательные. Так, в некоторой степени происходит крекинг высших углеводородов с образованием низших газообразных алкенов и алканов:



и затем гидрирование алкенов:



Поэтому газы риформинга состоят почти исключительно из алканов, значительно разбавленных водородом.

Нежелательной является и реакция дегидроконденсации ароматических углеводородов с образованием полициклических и конденсированных соединений, которая приводит к значительному закоксовыванию катализатора. Поскольку реакция дегидроконденсации обратимая, проведение риформинга под давлением водорода предотвращает выделение кокса и удлиняет срок службы катализатора. Одним из первых процессов каталитического риформинга был освоен так называемый *гидроформинг*, который осуществляется под давлением водорода 1,5...2,5 МПа в присутствии алюмомолибденового катализатора при температуре 480...550 °С.

В промышленности для риформинга применяют платиновые (носитель – оксид алюминия, промотированный фтором или хлором; алюмосиликат; цеолит и др.) или полиметаллические катализаторы, содержащие кроме платины другие металлы: рений, иридий, кадмий, свинец, палладий, германий (носители те же). В качестве промоторов, увеличивающих активность, селективность и термическую стабильность, предложены также редкие элементы – иттрий и церий.



Наиболее широкое распространение получил алюмоплатиновый катализатор, а сам процесс риформинга на этом катализаторе известен под названием *платформинга*. Содержание платины в катализаторе составляет 0,3...0,65 %. Повышение содержания платины увеличивает активность катализатора и приводит к росту октанового числа бензина. Факторами, ограничивающими содержание платины в катализаторе, являются ускорение реакций деметилирования и расщепление циклоалканов, уменьшающих выход бензина, а также ее высокая стоимость.

Катализаторы платформинга могут стабильно работать без регенерации от шести месяцев до одного года, но проявляют высокую чувствительность к сернистым и азотистым соединениям, примесям свинца и мышьяка. Нежелательной примесью в сырье является влага, которая вступает во взаимодействие с хлором катализатора. Образующийся при этом хлороводород вызывает сильную коррозию оборудования. Для продления срока службы катализатора сырье платформинга подвергают гидроочистке и осушке. Регенерация дезактивированного катализатора осуществляется медленным выжиганием кокса.

Таблица 4.2

*Показатели работы установки риформинга по схеме с тремя реакторами*

Показатели работы установки	Реактор		
	1	2	3
Температура, °С: на входе на выходе	502 433	502 472	502 496
Падение температуры, °С	69	31	6
Количество катализатора, % от общей загрузки	15	35	50
Октановое число	66,5	79,5	90,0
Основные реакции	Дегидрогенизация, дегидроизомеризация	Дегидрогенизация, дегидроизомеризация, гидрокрекинг, дегидроциклизация	Гидрокрекинг, дегидроциклизация

Полиметаллические катализаторы обладают стабильностью биметаллических и характеризуются большими селективностью и эффективностью. Стабильность катализатора повышается при добавке редкоземельных элементов, обеспечивающих высокую дисперсность плати-



ны. Разработаны катализаторы, менее требовательные к содержанию в сырье влаги, соединений серы и азота.

Основными продуктами процесса являются водородсодержащий газ и жидкая фракция – риформат. Водород используют частично для восполнения потерь циркулирующего водородсодержащего газа. Большая же часть его направляется на установки гидрокрекинга и гидроочистки нефтепродуктов. Выход водорода с концентрацией 90 % в процессе платформинга составляет 0,7...1,5 %.

Риформат используют как высокооктановый компонент автомобильных бензинов (октановое число 95) или направляют на выделение аренов. Из бензинов каталитического риформинга можно выделить индивидуальные арены: бензол, толуол, этилбензол, все изомеры ксилолов, нафталин, псевдокумол и некоторые другие продукты, используемые в органическом синтезе. Для выделения углеводородов применяют экстракцию.

Платформинг осуществляют при температуре 470...540 °С и давлении 2...4 МПа в среде водородсодержащего газа. Основные реакции риформинга обратимы и эндотермичны, и в целом процесс каталитического риформинга также эндотермичен. Следовательно, в реакторе при проведении процесса с неподвижным слоем катализатора температура по ходу потока понижается, что ведет к уменьшению равновесных степеней превращения и скорости реакций. Для обеспечения оптимальных условий ведения процесса его осуществляют в трех последовательно соединенных реакторах с предварительным подогревом исходной смеси на входе в каждый из них. Поскольку реакции дегидрогенизации эндотермичны, реакционная смесь быстро охлаждается. В первом по направлению сырьевого потока реакторе количество катализатора должно быть гораздо меньше, чем в остальных, т. к. из-за большой концентрации реагентов реакции протекают в нем чрезвычайно быстро и поглощение теплоты наиболее велико. Количество катализатора в процентах от общей его загрузки между реакторами распределяется в отношении 15:35:50. Изменение температуры в последнем реакторе, содержащем до половины общего количества катализатора, самое незначительное, поскольку увеличивается выход продуктов гидрокрекинга, сопровождающегося выделением теплоты. В табл. 4.2 приведены условия работы установок риформинга по схеме с тремя реакторами. Процесс осуществляют также на циклических установках с регенерацией и на установках с движущимся катализатором, непрерывно регенерируемым в специальном аппарате.



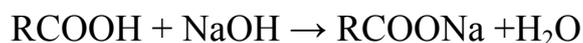
#### § 4.4. Очистка нефтепродуктов

Нефтепродукты в большинстве случаев не являются готовым товарным продуктом, т. к. содержат всевозможные примеси, присутствие которых обуславливает нестабильность их свойств, делает их некондиционными.

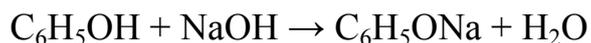
Для удаления нежелательных примесей применяют химические и физико-химические методы очистки: обработку щелочью и серной кислотой, карбамидную депарафинизацию, адсорбцию, каталитическую очистку, экстракцию и другие методы.

**Щелочная очистка.** Щелочная очистка (защелачивание) предназначена для удаления из нефтепродуктов кислых (нафтеновые и жирные кислоты, фенолы) и сернистых соединений ( $\text{H}_2\text{S}$ , меркаптаны).

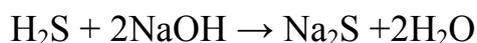
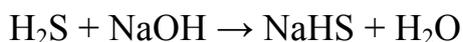
Свободные кислоты вступают в реакцию со щелочью с образованием солей (мыла):



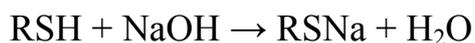
Фенол взаимодействует со щелочью с образованием фенолятов:



Сероводород реагирует с образованием кислых и средних солей:

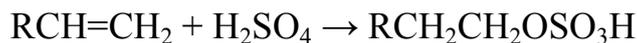


Меркаптаны дают при взаимодействии со щелочью меркаптиды:



При проведении щелочной очистки трудности вызывало окончательное удаление влаги из очищенного дистиллята. Введение в схему электроосадителя значительно улучшило степень осушки. К недостаткам щелочной очистки следует отнести безвозвратную потерю дорогого реагента и образование трудноутилизуемых сернисто-щелочных стоков.

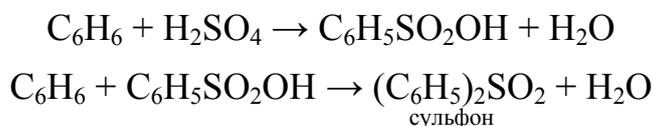
**Сернокислотная очистка.** Этот способ применяется для удаления из нефтепродуктов алкенов, аренов, смолистых, азотистых и отчасти сернистых соединений. С алкенами серная кислота образует кислые и средние эфиры:



Кислые эфиры растворяются в серной кислоте, а средние – в очищенном продукте, поэтому их образование нежелательно.

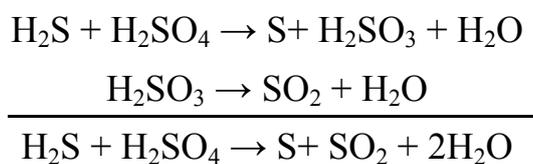


Арены сульфированы только концентрированной серной кислотой, взятой в избытке. В результате образуются сульфокислоты и сульфоны, растворимые в серной кислоте:



Смолистые вещества, как правило, полностью переходят в кислый гудрон, представляющий собой отработанную кислоту с растворенными в ней продуктами реакций.

Сероводород окисляется с образованием элементарной серы и диоксида серы:



Меркаптаны с серной кислотой образуют дисульфиды и диоксид серы:

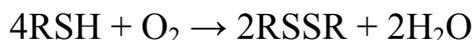


Сернокислотной очистке присущи недостатки: громоздкость оборудования, большое количество реагентов и др.

**Адсорбционная и каталитическая очистка.** Адсорбционная очистка служит для удаления непредельных углеводородов из ароматических, освобождения светлых нефтепродуктов от смолистых, асфальтовых и других нежелательных соединений. В качестве адсорбентов используют естественные глины, силикагели, алюмогели, активированный уголь, синтетические алюмосиликаты и другие твердые вещества.

Каталитическая очистка применяется для повышения качества нефтепродуктов, полученных при первичной перегонке и вторичных процессах нефтепереработки. В промышленной практике распространены следующие методы очистки с применением катализаторов: очистка от сернистых, азотистых, кислородных, металлоорганических соединений в присутствии алюмокобальтмолибденовых и алюмоникельмолибденовых катализаторов под давлением водорода (гидроочистка); очистка от непредельных углеводородов с использованием синтетических алюмосиликатов (тритинг); очистка от сернистых соединений с помощью природных бокситов и алюмосиликатов; каталитическая демеркаптанизация (процесс Мерокс).

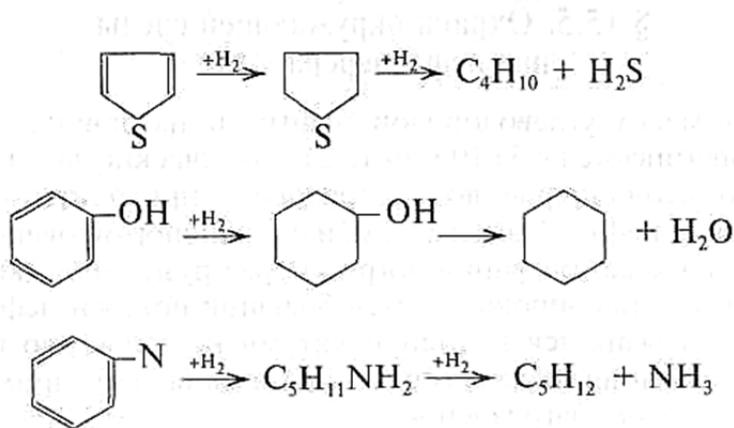
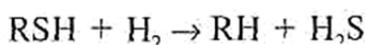
Демеркаптанизация осуществляется на специальном катализаторе в щелочной среде:



Катализатор процесса Мерокс чувствителен к сероводороду, поэтому необходима предварительная этаноламиновая или щелочная очистка сырья.

**Гидроочистка.** Гидроочистке подвергают почти все нефтяные топлива, как прямогонные, так и вторичного происхождения: бензин, керосин, реактивное и дизельное топливо, вакуумный газойль. Процесс гидроочистки применяют для облагораживания компонентов смазочных масел и парафинов.

Превращения сернистых, кислородных и азотистых соединений при гидроочистке можно проиллюстрировать следующими примерами:



При гидроочистке одновременно происходит также гидрирование нестабильных непредельных углеводородов до соответствующих предельных.

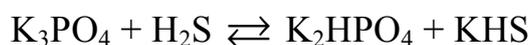
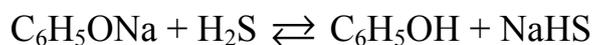
**Очистка селективными растворителями.** Этот метод очистки наиболее широко применяется в производстве смазочных масел. В качестве селективных растворителей в промышленности используют жидкий диоксид серы, нитробензол, фурфурол, фенол, крезол, дихлорэтан, карбамид, пропиленкарбонат и др.

При селективной очистке растворители поглощают нежелательные компоненты, не затрагивая совсем или растворяя лишь в незначительной степени основные компоненты нефтепродуктов, или, наоборот, хорошо растворяют углеводороды, а незначительные примеси осаждаются из раствора и легко отделяются.

Применяемые методы экстракции с использованием селективных растворителей подразделяют на однократные, многократные, периодические и противоточные. Наиболее эффективен противоточный метод, при котором очищаемый продукт непрерывно движется навстречу растворителю.



**Абсорбционные методы.** Для удаления сероводорода наибольшее распространение получила очистка этаноламинами, фенолятами, фосфатами. В основе этих методов лежат следующие обратимые реакции:



Для избирательной очистки от сероводорода газов, содержащих оксид и диоксид углерода, применяют мышьяково-содовый метод.

#### § 4.5. Охрана окружающей среды при нефтепереработке

Общая масса углеводородов нефти, попадающих ежегодно в океан, оценивается в 5...10 млн т. Статистические данные указывают на то, что основная доля загрязнений приходится на транспортирование нефти. Например, при ее транспортировании в океанических танкерах операции погрузки, разгрузки, очистки танков, загрузки балласта сопровождаются большой потерей нефти.

Океан загрязняется нефтепродуктами не только во время их транспортирования. Реки и городские стоки вносят примерно такой же вклад в его загрязнение.

Еще больше углеводородов нефти попадает в атмосферу в результате испарения и неполного сгорания топлива. При нефтепереработке и сгорании нефти низкого качества, которая используется в печах и бойлерах перегонных заводов, в атмосферу выбрасываются такие соединения, как сероводород, меркаптаны, оксид углерода, оксиды азота, а также твердые частицы, образующиеся в процессе каталитического крекинга при регенерации катализатора. При очистке нефтепродуктов происходит утечка углеводородов из щелей в клапанах и трубопроводах, в реакторах и резервуарах для хранения; большое количество вредных веществ выносятся сточными водами. Небезызвестно, что выхлопные газы автомобилей также являются источником загрязнения воздуха (оксид углерода, углеводороды и другие органические соединения, оксиды азота, серосодержащие соединения).

Во избежание загрязнения окружающей среды продуктами переработки нефти проводится комплекс мероприятий, существенно влияющих на чистоту атмосферного воздуха и водоемов. Поскольку свыше 40 % общего объема выбросов углеводородов в атмосферу приходится на долю резервуарных парков, резкого снижения их потерь удастся добиться, применяя для хранения нефти и светлых нефтепродуктов резервуары с понтонами и плавающей крышей.



Предотвращению потерь углеводородов способствует также соединение резервуаров между собой газоуравнительными линиями, позволяющими выделять пары, вытесняемые из резервуара при закачивании в него продукта, не в атмосферу, а в соседний резервуар. Практика эксплуатации нефтеперерабатывающих заводов показала, что в ряде случаев можно вообще отказаться от сооружения резервуарных парков, перейти к использованию так называемой жесткой связи между установками – поставщиками и потребителями сырья. В середине 70-х годов на схему жесткой связи или иначе «прямого питания» были переведены многие установки каталитического риформинга и гидроочистки.

Узлы водооборотного водоснабжения и очистные сооружения канализационных систем – второй по размерам источник загрязнения атмосферы углеводородами и сероводородом. Наиболее эффективное средство борьбы с потерями – сокращение загрязнения оборотной воды и канализационных стоков нефтью и нефтепродуктами, применение более эффективных радиальных отстойников. Сооружение аппаратов воздушного охлаждения вместо водяных кожухотрубчатых холодильников, замена сальниковых уплотнений насосов торцевыми, внедрение герметичных насосов и компрессоров без смазки создали условия для значительного уменьшения потерь нефтепродуктов с водой и стоками.

Для снижения вредного влияния выбросов от факельных свечей на нефтеперерабатывающих заводах добиваются максимально возможного сокращения сброса паров и газов в факельные системы, улавливают и возвращают на повторную переработку поступающие в факельную систему продукты, улучшают условия сгорания на факельной свече.

В результате проведения комплекса мероприятий, в том числе герметизации резервуаров и дренажных устройств, насосного оборудования и арматуры, улучшения товарно-транспортных операций, повышения эффективности улавливания нефтепродуктов в водоочистных сооружениях, продувок при подготовке оборудования к ремонту, удалось значительно сократить потери нефти и нефтепродуктов.

Эффективным методом защиты окружающей среды является внедрение малоотходных или безотходных процессов, позволяющих уменьшать или исключать сброс отработанных реагентов, шлаков, снизить водопотребление, нейтрализовать дымовые и отходящие газы.

Важной проблемой для отрасли остается сокращение выбросов диоксида серы. Эффективное средство предотвращения образования  $SO_2$  – удаление серы из сырья установок каталитического крекинга. Для этого все вновь строящиеся установки каталитического крекинга сернистого сырья оборудуют блоками гидроочистки вакуумного дистиллята.



Предотвращение выброса оксида углерода достигается созданием систем дожига CO, а для очистки от катализаторной пыли служат эффективные системы улавливания, состоящие из циклонов и электрофильтров.

Загрязнения водоемов продуктами переработки нефти можно избежать, если при проектировании и эксплуатации предприятия использовать: системы оборотного водоснабжения; воздушное охлаждение вместо водяного; глубокую очистку стоков с последующим возвратом их в оборотное водоснабжение, более полную утилизацию технологических конденсатов внутри установок; включение в случае необходимости в состав завода установок по упариванию воды из солесодержащих стоков, утилизации сернисто-щелочных стоков и шламов; а также исключить: залповые сбросы сточных вод; применение в вакуумных системах конденсаторов смешения; охлаждение горячих стоков и конденсатов непосредственным смешением с водой.

Выполнение этих требований позволяет свести к минимуму, потребление свежей воды, сбрасывать в водоем только очищенные сточные воды.

### **Вопросы и задания для повторения и самостоятельной работы**

1. Каковы состав и свойства нефти? Какое значение нефть имеет как сырье химической промышленности?
2. Какие важнейшие нефтепродукты получают на нефтеперерабатывающих заводах?
3. Что такое «октановое число»? От чего оно зависит? Какие существуют способы увеличения октанового числа?
4. Как осуществляется подготовка нефти к первичной переработке? Каково назначение отдельных стадий подготовки?
5. В чем различие между физическими и химическими методами переработки нефти и нефтепродуктов?
6. Каковы физико-химические основы первичной переработки нефти? Почему мазут перегоняют под вакуумом?
7. Какие термические процессы переработки нефти вы знаете?
8. Объясните механизм термических процессов. Какими химическими превращениями сопровождается термический крекинг? Проиллюстрируйте ответ примерами химических реакций.
9. В чем отличие трубчатой печи установок термического крекинга от печей перегонных установок?
10. Основываясь на особенностях механизма каталитического крекинга, проведите сравнение процессов термического и каталитического



ского крекинга нефтепродуктов. В чем заключаются основные преимущества каталитического крекинга перед термическим?

11. Какими свойствами должны обладать катализаторы каталитического крекинга? Какова их особенность? Как осуществляется регенерация катализатора?

12. Охарактеризуйте установки каталитического крекинга в кипящем слое и с движущимся катализатором.

13. Объясните сущность и назначение основных методов очистки нефтепродуктов.

14. Как решаются вопросы охраны окружающей среды при нефтепереработке?



## Глава 5

# СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Органический синтез на основе оксида углерода и водорода получил широкое промышленное развитие.

Каталитический синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub> впервые осуществлен Сабатье, синтезировавшим CH<sub>4</sub> на никелевом катализаторе, и Орловым, получившим этилен на железопалладиевом катализаторе, нанесенном на кокс.

Из оксида углерода и водорода термодинамически возможно образование углеводородов любой молекулярной массы, типа инициаторы, специальных реакционных сред, активных и комплексообразующих растворителей, применять более высокие давления (до 1000 МПа).

Впервые синтез Фишера–Тропша был реализован в Германии в 1936 г. с целью получения синтина (синтетического бензина).

На основе смесей оксида углерода и водорода в промышленном масштабе производят такие крупнотоннажные продукты, как метанол, жидкие алифатические углеводороды и метан.

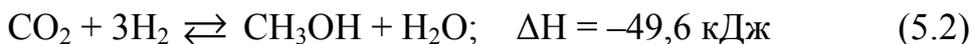
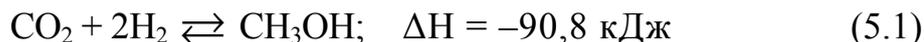
### § 5.1. Синтез метанола

Метанол по значению и масштабам производства является одним из важнейших многотоннажных продуктов, выпускаемых современной химической промышленностью. Он широко применяется для получения пластических масс, синтетических волокон, синтетического каучука, в качестве растворителя и т. п.

Области применения метанола все расширяются: он является, в частности, перспективным продуктом для транспортирования энергии на дальние расстояния, возможным компонентом автомобильных бензинов, сырьем для микробиологического синтеза и т. д.

Метанол получают различными методами, отличающимися исходным сырьем, способами его переработки в технологический газ, а также условиями проведения синтеза. Основным источником сырья в настоящее время является природный газ. В то же время определенное значение в качестве сырья сохраняет и твердое топливо. Разработка процесса газификации угля с целью получения синтез-газа, содержащего H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, может изменить структуру сырьевой базы производства метанола и таким образом неудобный для транспортирования уголь будет превращен в удобный для хранения, транспортирования и использования метанол.

**Физико-химические основы процесса.** Синтез метанола основан на обратимых реакциях, описываемых уравнениями:



Реакции (5.1) и (5.2) экзотермичны и протекают с уменьшением объема. Из этого следует, что для достижения максимальных значений выхода метанола и степени превращения синтез-газа необходимо проведение процесса при низких температурах и высоких давлениях.

Максимально достижимая степень превращения синтез-газа при этом ограничена условиями равновесия реакций получения метанола, которые изучены экспериментально и теоретически. Для расчета константы равновесия реакции (5.1) получено уравнение

$$\lg K_p = \frac{3748,7}{T} - 9,2833 \lg T + 3,1475 \cdot 10^{-3} T - 4,2613 \cdot 10^{-7} T^2 + 13,8144.$$

Таблица 5.1

*Содержание метанола при равновесии газовой смеси и исходном молярном отношении водорода и оксида углерода 2:1*

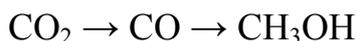
Давление, МПа	Молярная доля метанола, %, при температуре, °С		Давление, МПа	Молярная доля метанола, %, при температуре, °С	
	300	350		300	350
5	10,5	–	25,0	66,0	31,9
7,5	–	4,9	30,0	75,5	40,4
10,0	26,3	8,2	40,0	86,0	5,5
15,0	40,8	16,0	50,0	89,6	66,7
20,0	54,0	24,0			

Константу равновесия реакции (5.2) можно рассчитать, исходя из значений константы равновесия реакции (5.1), а также используя константу равновесия реакции, которая сопровождает образование метанола:



При этом  $K_2 = K_1 / K_3$ .

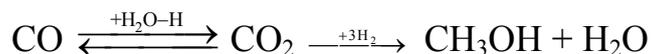
Следует отметить, что ранее процесс получения метанола из оксидов углерода трактовался как последовательное восстановление диоксида углерода до оксида, а затем оксида углерода до метанола:



Группой исследователей института нефтехимического синтеза РАН экспериментально доказан механизм синтеза метанола из оксидов углерода, согласно которому на оксидных катализаторах (медь-цинк-алюминиевом и цинк-хромовом) метанол образуется из диоксида углерода, присутствующего в исходном газе или образующегося при кон-



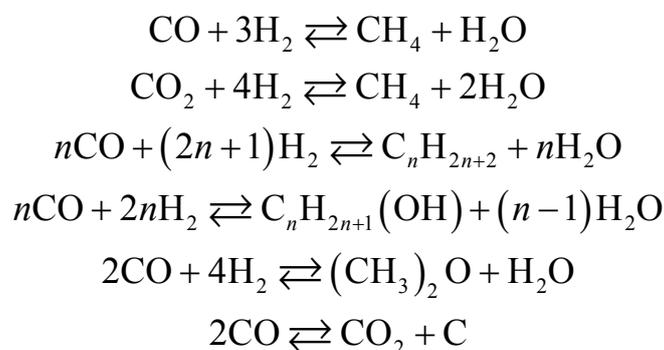
версии оксида углерода водяным паром. Синтез метанола из CO и H<sub>2</sub>, отражается схемой



Следовательно, «прямой» синтез метанола из диоксида углерода и водорода является основным путем его образования.

В табл. 5.1 приведены равновесные концентрации метанола, рассчитанные для исходной смеси, состоящей из водорода и оксида углерода, взятых в молярном отношении 2 : 1 .

Из табл. 5.1 видно, что содержание метанола в газовой смеси растет с повышением давления и снижением температуры. Однако для увеличения скорости реакции необходимо повышение температуры. Выбирая оптимальный температурный режим, следует учитывать образование побочных соединений: метана, высших спиртов, кислот, альдегидов, кетонов и эфиров:



Эти реакции обуславливают бесполезный расход синтез-газа и удорожают очистку метанола.

Применяемый для синтеза метанола катализатор должен обладать высокой селективностью, т. е. максимально ускорять образование метанола при одновременном подавлении побочных реакций. Для синтеза метанола предложено много катализаторов. Лучшими оказались катализаторы, основным компонентом которых является оксид цинка или медь.

На первых крупнотоннажных установках процесс осуществлялся при давлении примерно 30 МПа на цинк-хромовом катализаторе. В последующие годы получили широкое распространение схемы синтеза при пониженном давлении на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах.

Катализаторы синтеза метанола весьма чувствительны к каталитическим ядам, поэтому первой стадией процесса является очистка газа от сернистых соединений. Сернистые соединения отравляют цинк-хромовые катализаторы обратимо, а медьсодержащие катализаторы – необратимо. Необходима также тщательная очистка газа от карбонила же-



леза, который образуется в результате взаимодействия оксида углерода с железом аппаратуры. На катализаторе карбонил железа разлагается с выделением элементарного железа, что способствует образованию метана.

Для составления математической модели процесса необходимо располагать уравнениями, связывающими скорость реакции с параметрами процесса. Изучению кинетики синтеза метанола посвящено много работ. Скорость реакции на цинк-хромовом катализаторе (процесс изучался во взвешенном слое, и лимитирующей стадией принималась адсорбция водорода) может быть описана уравнением

$$w = k_1 \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}^{0,5}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,25}} - k_2 \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,25}}{p_{\text{CO}}^{0,5}},$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости прямой и обратной реакций;  $p$  – парциальное давление.

Кривая зависимости количества образовавшегося метанола от температуры (рис. 5.1) проходит через экстремум при всех составах газа, причем максимальный выход метанола наблюдается при 255...270 °С.

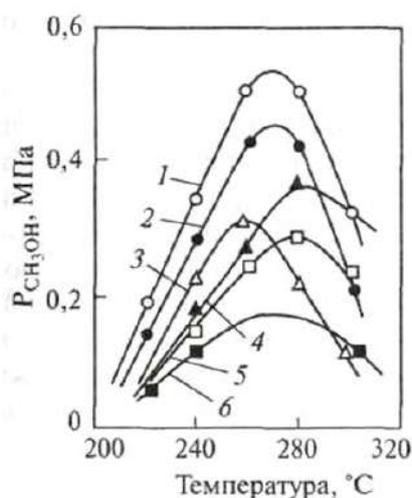


Рис. 5.1. Зависимость выхода метанола от температуры при парциальных давлениях CO 1,08 (1, 4); 0,47 (2, 5) и 2,0 (3, 6) МПа:  
1, 2, 3 – время контакта 0,29 с; 4, 5, 6 – время контакта 0,10 с

Интервал оптимальных температур, соответствующих наибольшему выходу продукта, определяется активностью катализатора, объемной скоростью газовой смеси и давлением. Процессы низкого давления (5...10 МПа) на медьсодержащих катализаторах осуществляют при температурах 220...280 °С. Для цинк-хромового катализатора характерны более высокие давления (20...30 МПа) и температуры (350...400 °С).

Влияние давления на синтез метанола показано на рис. 5.2.



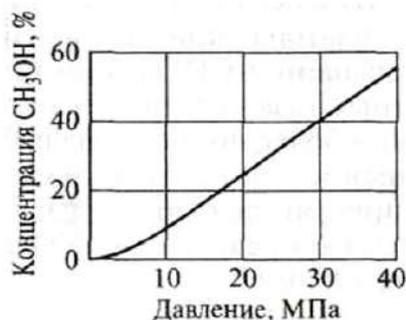


Рис. 5.2. Зависимость выхода метанола от давления при температуре 350 °С и молярном отношении  $H_2:CO = 2:1$

Максимальное давление, применяемое в промышленных синтезах, составляет 40 МПа. Выше этого давления ускоряются побочные реакции и, кроме того, увеличение затрат на компрессию газа ухудшает экономические показатели процесса. В синтезах низкого давления повышение давления ограничено термической стабильностью медных катализаторов.

С возрастанием объемной скорости газа выход метанола падает. Это справедливо для синтеза при высоком и низком давлениях. Такая закономерность основана на том, что с увеличением объемной скорости уменьшается время контакта газа с катализатором и, следовательно, концентрация метанола в газе, выходящем из реактора (см. рис. 5.1).

С ростом объемной скорости подачи сырья содержание метанола в газе снижается, однако из-за большего объема газа, проходящего в единицу времени через тот же объем катализатора, производительность последнего увеличивается (рис. 5.3). На практике процесс синтеза осуществляют при объемных скоростях 20 000–40 000 ч<sup>-1</sup>.

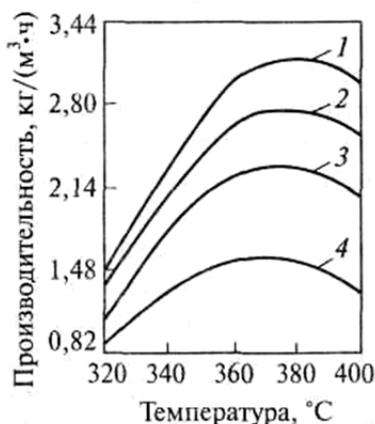


Рис. 5.3. Зависимость производительности катализатора от температуры при давлении 30 МПа и различной объемной скорости:  
1 – 40 000 ч<sup>-1</sup>; 2 – 30 000 ч<sup>-1</sup>; 3 – 20 000 ч<sup>-1</sup>; 4 – 10 000 ч<sup>-1</sup>



Степень превращения синтез-газа за один его проход через реактор ограничена положением равновесия реакции образования  $\text{CH}_3\text{OH}$  из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  и допустимым перепадом температуры по слою катализатора при адиабатическом режиме процесса. Степень превращения  $\text{CO}$  за проход составляет 15...50 %, при этом в контактных газах содержится только примерно 4 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Для возможно более полной переработки синтез-газа необходимо его возвращение в цикл после выделения метанола и воды. Коэффициент рециркуляции  $r$  можно рассчитать, используя зависимость между степенью превращения  $\text{CO}$  за проход и желаемой общей степенью превращения:

$$x_{\text{CO}} = x'_{\text{CO}} \frac{1+r}{1+r(1-c_A/c_0)},$$

где  $x_{\text{CO}}$  – общая степень превращения  $\text{CO}$ ;  $x'_{\text{CO}}$  – степень превращения за проход;  $c_A$  – концентрация  $\text{CO}$  в газе, выходящем после конденсации;  $c_0$  – концентрация  $\text{CO}$  во входящем газе.

При циркуляции в синтез-газе накапливаются инертные примеси (метан, азот, аргон) и их концентрацию регулируют частичной отдувкой газа.

Увеличение содержания инертных компонентов в газе равнозначно уменьшению парциального давления реагирующих веществ, что снижает производительность катализатора. Состав газовой смеси существенно влияет на степень превращения сырья и производительность катализатора. В промышленных условиях всегда работают с некоторым избытком водорода; максимальная производительность наблюдается при молярном отношении  $\text{H}_2 : \text{CO} = 4$ , на практике поддерживают отношение 2,15...2,25.

**Схемы производства метанола.** Технологический процесс получения метанола из оксида углерода и водорода включает в себя ряд операций, обязательных для любой технологической схемы синтеза. Газ предварительно очищается от карбонила железа, сернистых соединений, подогревается до температуры начала реакции и поступает в реактор синтеза метанола. По выходе из зоны катализа из газов выделяется образовавшийся метанол, что достигается охлаждением смеси, которая затем сжимается до давления синтеза и возвращается в процесс (рис. 5.4).

Схемы различаются аппаратным оформлением главным образом стадии синтеза, включающей основной аппарат – колонну синтеза и теплообменник. Рассмотрим схему, приведенную на рис. 5.5. Сжатый до 32 МПа синтез-газ проходит очистку в масляном 1 и угольном 2 фильтрах, после чего смешивается с циркуляционным газом.



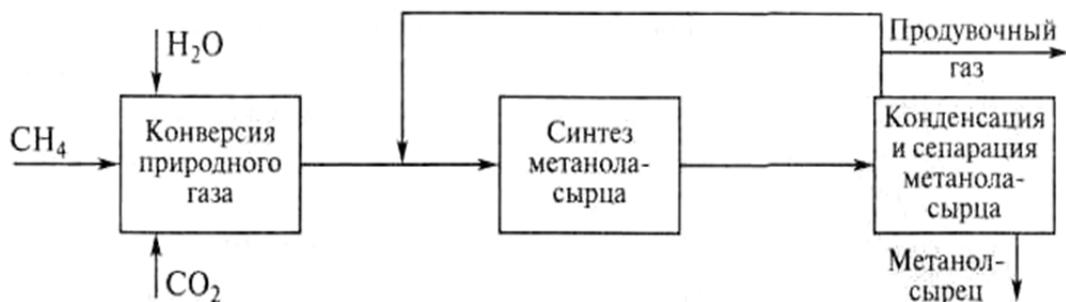


Рис. 5.4. Структурная схема синтеза метанола

Смешанный газ, пройдя кольцевой зазор между каталитической коробкой и корпусом колонны синтеза 3, поступает в межтрубное пространство теплообменника, расположенного в нижней части колонны (рис. 5.6). В теплообменнике 1 газ нагревается до 330...340 °С и по центральной трубе, в которой размещен электроподогреватель 3, поступает в верхнюю часть колонны и проходит последовательно пять слоев катализатора 4. После каждого слоя катализатора, кроме последнего, в колонну вводят определенное количество холодного циркуляционного газа 2 для поддержания необходимой температуры. После пятого слоя катализатора газ направляется в теплообменник, где охлаждается с 300...385 до 130 °С, а затем в холодильник-конденсатор типа «труба в трубе» 4 (рис. 5.5). Здесь газ охлаждается до 30...35 °С и продукты синтеза конденсируются.

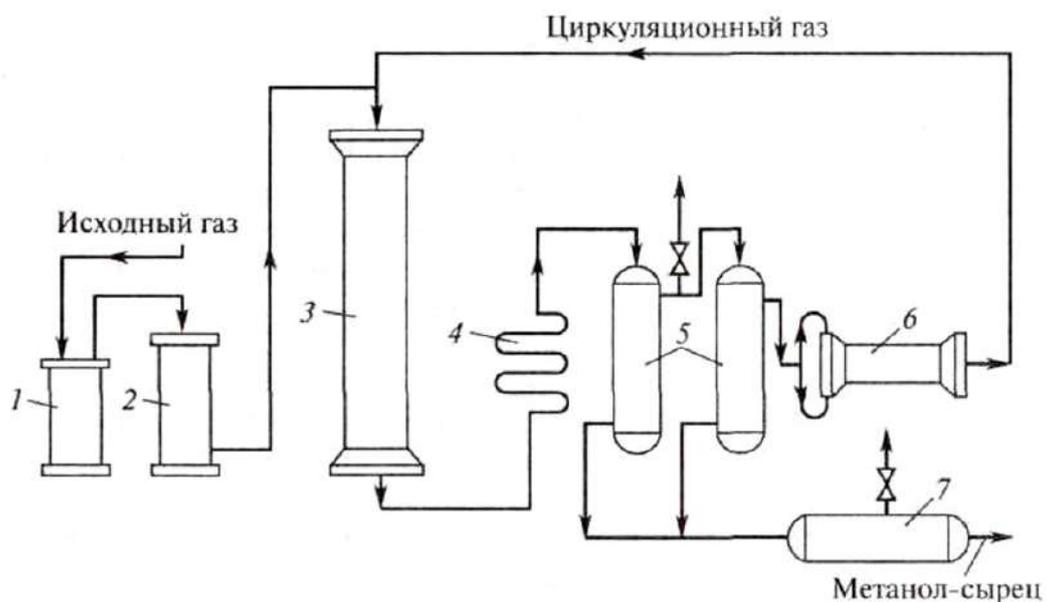


Рис. 5.5. Схема агрегата синтеза с совмещенной насадкой колонны:  
 1, 2 – фильтры (масляный и угольный), 3 – колонна синтеза;  
 4 – холодильник-конденсатор; 5 – сепараторы; 6 – компрессор; 7 – сборник



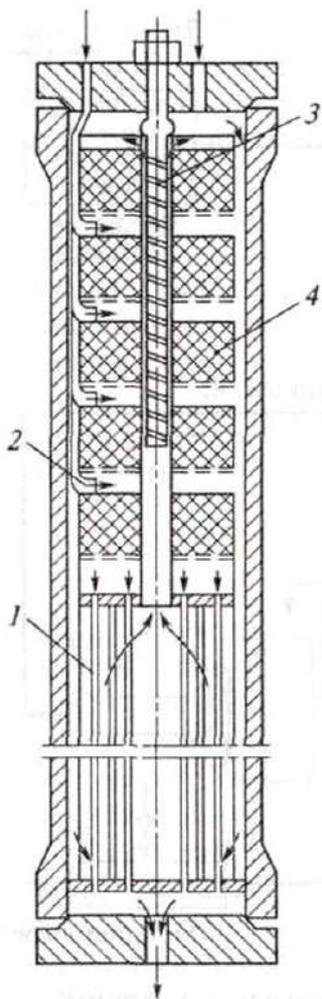


Рис. 5.6. Колонна синтеза метанола:  
 1 – теплообменник;  
 2 – холодный байпас;  
 3 – электроподогреватель;  
 4 – катализатор

Метанол-сырец отделяют в сепараторе 5, направляют в сборник 7 и выводят на ректификацию. Газ проходит второй сепаратор 5 для выделения капель метанола, компримируется до давления синтеза турбоциркуляционным компрессором 6 и возвращается на синтез. Продувочные газы выводят перед компрессором и вместе с танковыми газами используют в качестве топлива.

Размещение теплообменника внутри корпуса колонны значительно снижает теплотери в окружающую среду, что улучшает условия автотермичной работы агрегата, исключает наличие горячих трубопроводов, т. е. делает эксплуатацию более безопасной, и снижает общие капиталовложения. Кроме того, вследствие сокращения длины трубопроводов снижается сопротивление системы, что позволяет использовать турбоциркуляционные компрессоры вместо поршневых.

Процесс производства метанола при низком давлении включает в себя те же стадии, но имеет некоторые особенности. Рассмотрим схему агрегата синтеза метанола при 5 МПа из природного газа мощностью 300 тыс. т/год (рис. 5.7).

Природный газ сжимается турбокомпрессором 1 до давления 3 МПа, подогревается в подогревателе 2 сжигаемым в межтрубном пространстве природным газом и направляется на сероочистку в реактор гидрирования сернистых соединений 3 и 4 в адсорбер, где последовательно осуществляются каталитическое гидрирование органических соединений серы и поглощение образующегося сероводорода адсорбентом на основе оксида цинка. После этого газ смешивается с водяным паром и диоксидом углерода в соотношении  $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 3,3 : 0,24$ . Смесь направляют в трубчатый конвертор 5, где на никелевом катализаторе происходит пароуглекислотная конверсия при 850...870 °С. Теплоту, необходимую для конверсии, получают при сжигании природного газа в специальных горелках. Конвертированный газ поступает в котел-утилизатор 6, где охлаждается до 280...290 °С. Затем теплоту газа ис-



пользуют в теплообменнике 7 для подогрева питательной воды, направляемой в котел-утилизатор. Пройдя воздушный холодильник-конденсатор 8 и сепаратор 9, газ охлаждается до 35...40 °С. Охлажденный конвертированный газ сжимают до 5 МПа в турбокомпрессоре 10, смешивают с циркуляционным газом и подают в теплообменники 11, 12, где он нагревается до 220...230 °С. Нагретая газовая смесь поступает в колонну синтеза 13, температурный режим в которой регулируют холодными байпасами. Теплоту реакционной смеси используют в теплообменниках 11, 12 для подогрева поступающего в колонну газа. Далее газовая смесь охлаждается в холодильнике-конденсаторе 14, сконденсировавшийся метанол-сырец отделяется в сепараторе 15 и поступает в сборник 16. Циркуляционный газ возвращают на синтез, продувочные и танковые газы передают на сжигание в трубчатую печь.

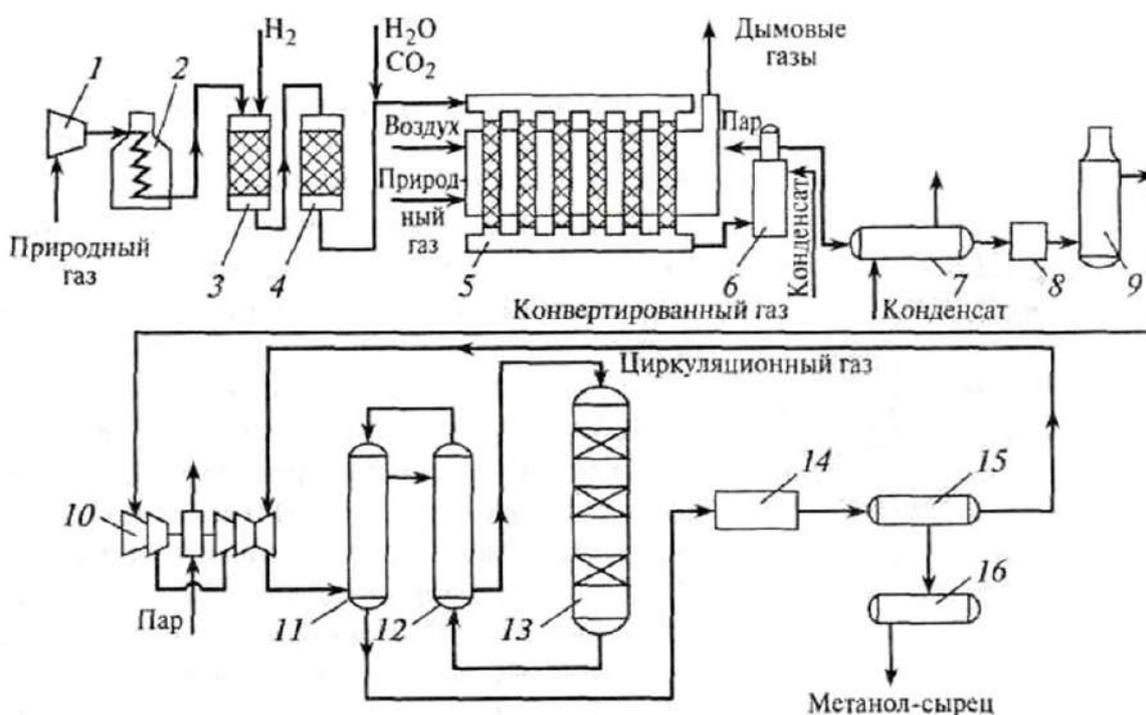


Рис. 5.7. Схема производства метанола при давлении 5 МПа:  
 1, 10 – турбокомпрессоры; 2 – подогреватель природного газа; 3 – реактор гидрирования сернистых соединений; 4 – адсорбер; 5 – трубчатый конвертор; 6 – котел-утилизатор; 7, 11, 12 – теплообменники; 8, 14 – холодильники-конденсаторы; 9, 15 – сепараторы; 13 – колонна синтеза; 16 – сборник

Вследствие снижения температуры синтеза при низком давлении процесс осуществляется в условиях, близких к равновесию, что позволяет увеличить производительность агрегата.



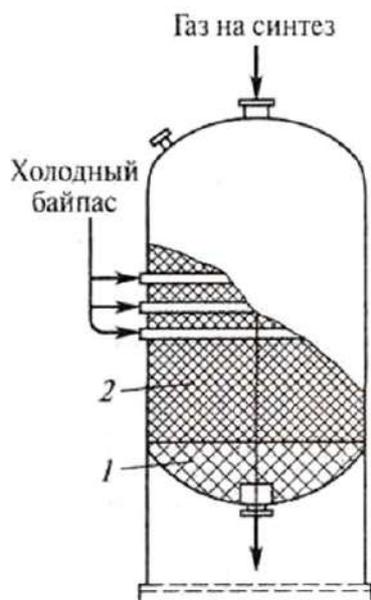


Рис. 5.8. Колонна синтеза метанола при низком давлении:  
1 – фарфоровые шары;  
2 – катализатор

Конструкция и изготовление реакторов для проведения процесса при низком давлении (рис. 5.8) проще благодаря более мягким условиям синтеза. Применяют реакторы, как шахтные, так и трубчатые. В реакторах для синтеза при низком давлении особое внимание уделяют теплосъему, т. к. медьсодержащие катализаторы по сравнению с цинк-хромовыми значительно более чувствительны к колебаниям температуры. В шахтных реакторах температурный режим регулируют байпасами, холодный газ вводят через специальные распределительные устройства. В трубчатых реакторах катализатор находится в трубках, охлаждаемых кипящей водой. Температуру катализатора поддерживают постоянной по всей длине реактора регуляторами давления, причем перегревы катализатора исключены. Выгрузка отработанного катализатора протекает тоже достаточно просто – снятием колосниковых решеток. Диаметр реакторов достигает 6 м при длине 8...16 м.

Выгрузка отработанного катализатора протекает тоже достаточно просто – снятием колосниковых решеток. Диаметр реакторов достигает 6 м при длине 8...16 м.

## § 5.2. Новые направления в развитии производства метанола

В последние годы области использования метанола необычайно расширились. Непрерывно растет число продуктов, для получения которых в качестве сырья используется метанол. Производство формалина, карбамидных смол, уксусной кислоты, синтетических каучуков, химических средств защиты растений, поливинилового спирта и ацеталей, антифризов, денатурирующих добавок – вот далеко не полный перечень областей использования метанола. Значительно возрос интерес к метанолу как к важному и экономически эффективному сырью для получения водорода и синтез-газа, которые широко применяют в металлургии, производстве аммиака, процессе обессеривания нефтепродуктов.

Существенно расширяется использование метанола для получения уксусной кислоты, очистки сточных вод от вредных соединений азота, для производства кормового белка. В последнее время предполагают, что метанол найдет широкое применение в качестве источника энергии, газового топлива для тепловых электростанций, моторного



топлива и как компонент автомобильных бензинов. Благодаря добавке метанола улучшаются антидетонационные свойства бензина, повышается КПД двигателя и уменьшается содержание вредных веществ в выхлопных газах.

Расширение сферы применения метанола требует энергичных мер по совершенствованию его производства. Можно выделить несколько основных направлений: укрупнение мощности единичного оборудования, использование бесконверсионной переработки синтез-газа, комбинирование синтеза метанола с производством других продуктов азотной промышленности, применение центробежных компрессоров. Надежность работы центробежных компрессоров, как наиболее сложного и ответственного машинного оборудования технологической линии, является в то же время критерием надежности и стабильности работы агрегата синтеза в целом.

### **§ 5.3. Охрана окружающей среды в производстве метанола**

Газовые выбросы в производстве метанола подразделяют на постоянные и периодические. К постоянным относятся отходящие газы и пары, выделяющиеся из метанола-сырца на стадии дистилляции, а также продувочные газы из емкостей. Основными выбросами в атмосферу являются периодические, которые возникают при остановках агрегатов, отдельных машин, аппаратов, узлов технологической линии. Из остановленных систем выбрасываются при продувке оставшиеся в них газы и пары. Основное направление уменьшения периодических выбросов газов в окружающий воздушный бассейн – повышение надежности всех узлов системы, сведение количества остановок и пусков агрегатов до минимума, удлинение пробегов между ремонтами.

Источником загрязнения биосферы в производстве метанола являются сточные воды. В них содержится до 0,3 % метанола и других кислородсодержащих соединений углерода. В основном это воды от промывки шламов и емкостей вместе с отходами при очистке метанола. Полная очистка сточных вод достигается только при их биологической обработке. Биологическое окисление проводят в аэротенках с активным илом. Предельно допустимая концентрация метанола в сточных водах, подаваемых на биохимическую очистку, – до 200 мг/л. Как правило, до поступления на биологические очистные сооружения сточные воды производства метанола многократно разбавляются сточными водами других производств и хозяйственно-бытовыми водами.



## Вопросы и задания для повторения и самостоятельной работы

1. Каковы основные перспективные области применения метанола? Какие виды сырья используются для его синтеза?
2. Составьте функциональную схему получения газа для синтеза метанола. Что ее отличает от схемы получения технологического газа для синтеза аммиака?
3. Составьте химическую схему синтеза метанола, учитывающую реакции образования побочных соединений.
4. Объясните механизм синтеза метанола.
5. Какими свойствами должны обладать катализаторы синтеза метанола?
6. Обоснуйте оптимальные условия синтеза метанола. Проанализируйте влияние температуры, давления, объемной скорости газа на выход метанола. Чем вызвано ограничение повышения давления?
7. Чем обусловлена циркуляционная схема синтеза метанола?
8. Почему необходимо часть циркуляционного газа удалять из цикла?
9. Составьте схему синтеза метанола. Нарисуйте эскиз колонны синтеза.
10. В чем состоят особенности производства метанола при низком давлении?
11. В каких направлениях проходит совершенствование производства метанола?



## Глава 6

# ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ БИОТЕХНОЛОГИИ

Биотехнология – использование живых организмов и биологических процессов в производстве. Биотехнология использует достижения биохимии, микробиологии, молекулярной биологии и генетики, иммунологии, биоорганической химии и широко применяется в ферментном производстве, пищевой, фармацевтической, горнорудной и химической промышленности, процессах биологической очистки сточных вод и др.

Главная особенность биотехнологии состоит в том, что ее процессы протекают при температурах и давлениях, близких к нормальным, не требуя высоких энергетических затрат. Благодаря этим особенностям биотехнология, имея высокую экономическую эффективность, приобретает все более важное значение среди новейших направлений научно-технического прогресса.

Современная биотехнология – комплексная многопрофильная отрасль, включающая в себя такие разделы, как микробиологический синтез, генетическая и клеточная инженерия, инженерная энзимология.

### § 6.1. Микробиологический синтез

В основе микробиологического синтеза лежат сложные биохимические превращения, обеспечивающие получение требуемой биомассы или продуктов ее жизнедеятельности.

Микробиологический синтез происходит в клетках микроорганизмов или вне их под действием выделяемых микроорганизмами ферментов (энзимов). В технологических процессах используются микроорганизмы, способные размножаться с большой скоростью (выделены бактерии и дрожжи, биомасса которых увеличивается в 500 раз быстрее, чем у самых урожайных сельскохозяйственных культур), а также к сверхсинтезу – избыточному образованию продуктов обмена веществ (аминокислот, витаминов, нуклеотидов и др.), превышающему потребности микробной клетки. Такие микроорганизмы выделяют из природных источников или выводят искусственно (методами генетической инженерии и др.).

Технологический процесс микробиологического синтеза (рис. 6.1) состоит из подготовки высокопроизводительной культуры микроорганизма (продуцента); приготовления питательной среды (субстрата); выращивания продуцента; культивирования продуцента в заданных условиях, в ходе которого осуществляется микробиологический синтез (эту стадию называют обычно *ферментацией*); сгущения и отделения био-



массы или выделения и очистки целевого продукта. Для сгущения используют сепараторы, флотаторы, фильтры, выпарные аппараты. Сгущенная биомасса поступает в сушильные устройства, после которых и получают готовый продукт. Часть отработанной культуральной жидкости, выделенной при сгущении биомассы, возвращается в ферментер, другая часть подвергается биологической очистке и выводится из технологического процесса.

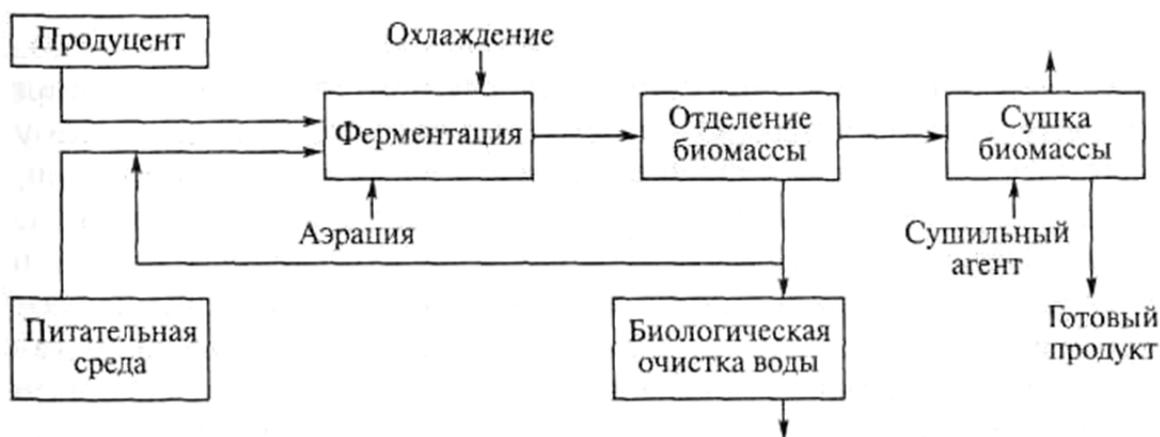


Рис. 6.1. Функциональная схема получения биомассы

Рост и развитие микроорганизмов происходят под воздействием большого числа факторов, определяемых условиями окружающей среды. Главными из них являются: питательная среда (субстрат), кислород и физико-химические параметры (температура, давление, рН и окислительно-восстановительный потенциал).

Питательная среда состоит из углеродсодержащих соединений и минеральных веществ. В качестве источников углерода для роста микроорганизмов могут использоваться различные углеродсодержащие соединения, например *n*-парафины, метан, газойль и др. К наиболее благоприятным источникам углерода относятся углеводы. В промышленности широко используется получение белка из очищенных жидких парафинов. Возможно для этой цели применение метанола. Технологический процесс биосинтеза белка из метанола относительно прост и не требует значительных энергозатрат.

К необходимым элементам минерального питания относятся азот, фосфор, магний, калий, железо, цинк и марганец. Кроме того, питательная среда содержит ряд элементов в микроколичествах: молибден, медь, кобальт, кальций, никель, сера, хлор, натрий и др. Недостаток в питательной среде какого-либо элемента минерального питания приводит к заметным изменениям в развитии клеток и их составе.



Для расчета необходимых концентраций элементов минерального питания используют зависимости, учитывающие балансовые соотношения элементов питания в процессе и их потребление микроорганизмами:

$$c' = c'_0 - \alpha^i \mu x \frac{V}{v},$$

где  $c'$ ,  $c'_0$  – соответственно остаточная и исходная концентрация элемента питания, кг/м<sup>3</sup>;  $\alpha^i$  – расходный коэффициент по данному элементу, кг/кг;  $\mu$  – удельная скорость роста микроорганизмов, ч<sup>-1</sup>;  $x$  – концентрация клеток, кг/м<sup>3</sup>;  $V$  – рабочий объем аппарата, м<sup>3</sup>;  $v$  – объемный расход, м<sup>3</sup>/ч.

Существенное влияние на продуктивность микробиологического синтеза оказывает кислород. Он участвует в процессе дыхания аэробных микроорганизмов в качестве акцептора электронов в дыхательной цепи клетки, а также является компонентом субстрата, входящим в состав клеточной массы.

Зависимость для расходного коэффициента по кислороду (в кг O<sub>2</sub>/кг биомассы) может быть представлена в виде

$$\alpha^{O_2} = a + b / \mu,$$

где  $a$  – коэффициент, учитывающий расход кислорода на ростовые процессы, кг O<sub>2</sub>/кг биомассы;  $b$  – коэффициент, учитывающий расход кислорода на поддержание жизни, кг/(кг·ч).

Так, для выращивания дрожжей на углеродном субстрате в практически реализуемой области скоростей роста указанная зависимость имеет вид

$$\alpha^{O_2} = 1,35 + 0,125 / \mu.$$

Температура влияет на показатели процесса роста биомассы и внутриклеточный состав. Для углеводоокисляющих дрожжей оптимальный интервал температур 305...307 К. Большинство метаноокисляющих бактерий имеет температуру 303 К. В процессе биосинтеза выделяется большое количество теплоты, которую необходимо отводить.

Давление до 1,01·10<sup>6</sup> Па существенно на метаболизме клеток не сказывается. Давление 1,01·10<sup>7</sup> Па и более угнетает рост и размножение большинства микроорганизмов.

Механизм влияния рН среды на активность, рост и размножение микроорганизмов достаточно сложен. Для различных микроорганизмов при рН от 4 до 9 существуют свои оптимальные области. Для дрожжей, например, наилучшими значениями рН являются 4...6.

Выявлена экстремальная зависимость между окислительно-восстановительным потенциалом и удельной скоростью роста дрожжей.



В расчетах принимается, что продуктами биохимической реакции являются только биомасса, вода и диоксид углерода.

Основная стадия микробиологического синтеза – стадия биохимического превращения, осуществляемого в биохимическом реакторе (ферментере). В зависимости от способа биохимического превращения применяют реакторы непрерывного и периодического действия, а в зависимости от требований стерильности – стерильные (герметичные) аппараты и нестерильные. Конструктивное оформление реакторов зависит от вида субстратов – жидких (парафины, дистилляты, гидролизаты) или газообразных (метан, диоксид углерода), а также от расхода кислорода на проведение процесса и теплового эффекта реакции биосинтеза. К числу общих требований, предъявляемых к биохимическим реакторам, относится обеспечение интенсивного массо- и теплообмена, высокой степени гомогенизации и турбулизации среды в реакторе.

Микробиологическая промышленность специализируется в основном на производстве средств интенсификации сельского хозяйства, поставляя ему высокоэффективные кормовые добавки и препараты, повышающие продуктивность скота и птицы: кормовые дрожжи, аминокислоты (лизин), премиксы (комплексные добавки), витамины, ферменты, кормовые и ветеринарные антибиотики, микробиологические средства защиты растений от вредителей и болезней, бактериальные удобрения, способствующие росту урожайности продовольственных кормовых и технических культур. Расширяется также выпуск продуктов и препаратов для нужд текстильной, пищевой, медицинской, химической и других отраслей промышленности, для научных исследований. Перспективно применение микробных препаратов в кожевенной, меховой, парфюмерной, косметической промышленности, в льнопереработке, производстве стиральных порошков, паст и других моющих средств.

## **§ 6.2. Генетическая инженерия. Инженерная энзимология**

**Генетическая инженерия.** Совокупность методов, позволяющих искусственно конструировать молекулы наследственного материала – дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), называется генетической инженерией. Она является одним из перспективных разделов биотехнологии, делающей возможным вносить в клетку гены из любого организма, включая и гены человека, и расширить таким образом ее возможности как продуцента для медицины, сельского хозяйства и промышленности.

Методами генетической инженерии возможно создание штаммов (продуцентов белков человека): интерферона, инсулина, гормона роста, других ценных лекарств, диагностических препаратов, совершенствова-



ние или создание новых высокоэффективных штаммов для производства антибиотиков, аминокислот, витаминов, а также выделение новых культур микроорганизмов и создание биокатализаторов на основе иммобилизованных клеток микроорганизмов, которые найдут применение в химической, горнорудной, микробиологической и пищевой промышленности, производстве источников энергии.

Успешно развивается генетическая инженерия и в растениеводстве. Генетический синтез клеток может вызвать появление у растений таких свойств, как стойкость к условиям окружающей среды, повышенная интенсивность фотосинтеза, способность бактерий, обитающих на корнях растений, связывать азот из атмосферы в соединения, усваиваемые растениями. Активизация фотосинтеза и передача азотфиксирующей способности пшенице, рису и другим зерновым культурам способствуют выведению сортов с более высоким содержанием белка. Попутно решается проблема экономии энергоресурсов, в частности газа и нефти, используемых в производстве азотных удобрений.

**Инженерная энзимология.** Весьма перспективной является инженерная энзимология, т. е. использование ферментов в качестве биокатализаторов при промышленном получении большого разнообразия веществ. Ферменты повышают скорость реакций в миллионы раз. Они позволяют существенно понизить температуру и давление при проведении процессов, используемых современной химической технологией, что приводит к значительному уменьшению энергоемкости и отказу от дорогостоящих неорганических катализаторов. Важно и то, что ферментативный синтез полимерных соединений в отличие от химического синтеза не вызывает загрязнения окружающей среды.

Одно из новых направлений в инженерной энзимологии – использование иммобилизованных ферментов, молекулы которых закреплены на поверхности твердого вещества инертного носителя или в его порах. Фермент соединяют с твердой и нерастворимой основой, пользуясь химической сшивкой, сорбцией на поверхности твердых частиц или удержанием его в полостях пористого тела. В результате фермент оказывается нерастворимым, отделяется от реакционной массы, становится стабильным и, как правило, не утрачивает своей активности. В качестве носителей используются керамика, стекло, полимеры и другие материалы. Иммобилизованные ферменты применяют в аналитических исследованиях (созданные на их основе ферментные электроды позволяют определять в биологических пробах очень малые добавки, до  $10^{-2}$  г различных веществ), в тонком органическом синтезе. С иммобилизованными ферментами связаны крупные перспективы в технологии искусственной пищи (синтез белков, аминокислот, глюкозы), в медицине,



химическом анализе биологически активных соединений, иммунологии, микроэнергетике (в частности, в топливных элементах).

В биотехнологии достигнуты определенные успехи в использовании иммобилизованных клеток. В этих процессах живые клетки бактерий, дрожжей, растений или животных иммобилизуют в студневидной среде – полиакриламидном геле, желатине или каррагинине, сначала в условиях, когда они могут размножаться, а затем уже в рабочем режиме. Размножение может прекратиться, клетки переходят в покоящееся состояние или даже погибают, но их ферментативная система сохраняет свою активность. Процесс обычно протекает непрерывно. Уже известно довольно много промышленных процессов с применением иммобилизованных клеток. В частности, с использованием иммобилизованных дрожжевых клеток получают спирт из глюкозы. Разработан способ получения преднизона и преднизолонна из кортизона и гидрокортизона.

На основе ферментативного синтеза предусматривается, в частности, организация промышленного производства простагландинов – биологически активных веществ, имеющих большую перспективу применения в медицине, а также в животноводстве и ветеринарии. Создается также технология ферментативного катализа целлюлозы, обеспечивающая выход сахаров более 90 % от использованной целлюлозы. Осуществление этого процесса позволит в несколько раз увеличить производство ценных продуктов и даст большой экономический эффект.

### § 6.3. Основные тенденции развития биотехнологии

В современных условиях биотехнология становится важнейшим фактором повышения эффективности общественного производства и дальнейшего ускорения научно-технического прогресса.

Биотехнология все теснее смыкается с химической технологией и направлена в первую очередь на удовлетворение потребностей человека в продовольствии, медикаментах, энергии, сырье и охране окружающей среды.

Биотехнология находит широкое применение в агропромышленном, химико-лесном и металлургическом комплексах, горнорудной промышленности и других отраслях промышленности. Существенно возрастает значение биотехнологии в широком использовании биомассы как возобновляемого источника энергии и сырья.

Активно развивается *техническая биоэнергетика*, базирующаяся на процессах био- и термохимической конверсии различных видов биомассы в газообразное, жидкое и твердое топливо.

Во многих странах становится традиционным получение биогаза анаэробной микробиологической конверсией отходов пищевой про-

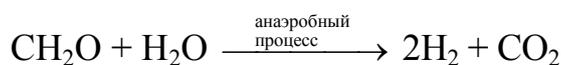


мышленности, животноводческих ферм, активного ила очистных сооружений и коммунальных отходов.

Россия располагает большим потенциалом первичного энергетического сырья для биоэнергетики. В первую очередь это отходы лесопромышленного комплекса, сельскохозяйственного производства и бытовые отходы мегаполисов.

К концу 1990-х годов суммарный ежегодный объем органических отходов в России по разным отраслям хозяйства составлял не менее 300 млн т в пересчете на сухое вещество. Их переработка с использованием существующих технологий биоконверсии и термохимической конверсии потенциально позволяет получать до 100 млн т условного топлива (т у. т.) в год (что эквивалентно примерно 70 млн т нефти), в том числе до 75 млн т у. т. в форме биогаза и до 25 млн т у. т. в форме этанола.

Одно из перспективных направлений создания новых видов газообразного топлива – получение водорода. Большие количества молекулярного водорода получают при промышленном микробиологическом производстве ацетона и бутанола. Принципиально новые возможности открывает использование биофотолиза воды системой двух культур микроорганизмов – микроскопических водорослей и анаэробных бактерий:



Значительные потенциальные возможности имеет получение этанола из биомассы ее ферментацией. Существующие национальные программы ряда стран по производству этанола базируются на использовании традиционного сырья: кукурузного зерна (США), багассы (Бразилия). Разрабатываются программы по получению этанола из богатых углеводами отходов ряда производств, например молочной сыворотки – отхода сыроварения.

Однако одним из наиболее перспективных является биотехнологический способ получения этанола из гидролизатов целлюлозосодержащего сырья. При сбраживании гидролизатов древесины можно получить этанол, кормовые дрожжи, фурфурол, уксусную кислоту и другие ценные продукты. В ряде стран, в том числе и в России, интенсивно ведутся исследования и разработка методов и технологии мягкого гидролиза целлюлозы ферментами.

Получение спиртов биоконверсией целлюлозы с целью использования их как топлива или сырья для химической промышленности являются важной составной частью развивающейся технической биоэнергетики.

Одна из важнейших задач, обеспечивающих успешное развитие технической биоэнергетики, – расширение исследований бактериаль-



ной газификации остаточной нефти в скважинах и торфа, конверсии биомассы водной флоры в биогаз, жидкие виды топлива и водород, прямого биосинтеза этанола из целлюлозы и получения водорода биоконверсией с использованием солнечной энергии.

К числу наиболее перспективных относятся технологические процессы получения кормовой микробной массы с использованием в качестве ингредиентов питания бактерий природного газа и водорода. Для синтеза кормовой биомассы на водороде наиболее предпочтительны водородоокисляющие бактерии. Институтом биофизики Сибирского отделения РАН разработана технология микробиологического синтеза белка кормового и пищевого назначения на основе хемосинтезирующих водородоокисляющих микроорганизмов с получением биомассы карбоксидобактерий в интенсивной массовой культуре. Карбоксидобактерий – быстрорастущая группа хемоавтотрофных микроорганизмов, синтезирующая с использованием водорода и диоксида углерода биомассу с высоким (до 75 %) содержанием полноценного по аминокислотному составу белка, отличающаяся высокой устойчивостью к воздействию оксида углерода. Совместно с Институтом химии и химической технологии СО РАН разрабатывается технология выращивания карбоксидобактерий на синтез-газе, получаемом при газификации углей Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса.

К числу приоритетных проблем современной биотехнологии относится также разработка научных основ биологических методов добычи и переработки минерального сырья и извлечения из него цветных и благородных металлов.

Успешно развивается *биогеотехнология металлов*, в рамках которой разрабатываются способы извлечения металлов из руд, концентратов, горных пород и растворов под воздействием бактерий или их метаболитов при нормальном давлении и температуре от 278 до 353 К.

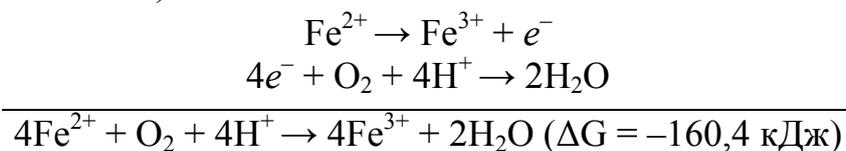
Бактерии, способные выщелачивать металлы из руд, называют *хемолитотрофными*, т. е. буквально «поедающими скалы». Хемолитотрофные бактерии используют неорганические вещества в качестве окисляемых субстратов – доноров электронов. Окисляемый неорганический субстрат служит для этих бактерий и источником энергии, и восстановителем. Такими субстратами могут быть молекулярный водород (водородные бактерии), оксид углерода (карбоксидо-бактерии), восстановленные соединения серы (тионовые бактерии), соединения азота (нитрофицирующие бактерии). Окислителем во всех перечисленных случаях является молекулярный кислород.

Для получения цветных и благородных металлов используют сульфидные руды. В основе биогеотехнологии извлечения металлов из этих руд лежит процесс бактериального окисления сульфидных минералов и



элементов с переменной валентностью S(0), S(II), Fe(II), U(IV), Cu(I) в кислой среде, обеспечивающий вскрытие и перевод из нерастворимой сульфидной формы в растворимую сульфатную. Бактерии, осуществляющие эти реакции, получают энергию вследствие окисления неорганических веществ, а углерод, необходимый для жизнедеятельности микроорганизмов, – из неорганических его форм ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

При бактериальном окислении сульфидных руд происходит перенос электронов от железа или серы на кислород. Как правило, по мере окисления вещества его растворимость увеличивается. Примером может служить реакция окисления Fe (II) бактериями *Thiobacillus ferrooxidans* (*T. ferrooxidans*)



Энергия для роста *T. ferrooxidans* получается вследствие окисления либо железа, либо серы. При этом ион  $\text{Fe}^{2+}$  при участии бактерии превращается в ион  $\text{Fe}^{3+}$ . Из соединений серы *T. ferrooxidans* может окислять сульфиды, серу и вещества, содержащие ионы тиосульфата ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) или тетраионата ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ), в ионы сульфата ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Таким образом, Fe(II) окисляется бактериями до Fe(III), а сера – до серной кислоты по схеме



Углерод *T. ferrooxidans* усваивает автотрофно из диоксида углерода, содержащегося в атмосфере. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , взаимодействуя с продуктами выщелачивания сульфидных минералов, образуют хорошо растворимую серноокислую медь.

При обработке урановой руды на соединения урана бактерии непосредственно не воздействуют. Их роль заключается в образовании ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из пирита и содержащихся в растворе ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  активно взаимодействуют с минералами, в составе которых есть уран U (IV), и превращают его в U (VI), растворимый в слабой серной кислоте.

Решены основные теоретические вопросы биогеотехнологии таких металлов, как медь, никель, цинк, кобальт, кадмий, мышьяк и некоторые другие элементы. Процессы бактериального выщелачивания широко используют для получения меди, урана и золота. В США, например, получают, таким образом, более 10 % меди от общего объема добычи этого металла.

В России и ряде других стран успешно развиваются также методы бактериально-химического выщелачивания сложных медных, цинковых, никелевых, медно-цинковых, олово- и золотосодержащих мышьяковистых концентратов.



Используя микроорганизмы и водоросли, можно извлечь из разбавленных растворов до 100 % свинца, ртути, цинка, меди, никеля, кобальта, марганца, хрома, урана и некоторых других элементов, до 96...98 % золота и серебра, до 84 % платины, 93 % селена. Бактериальные полисахариды эффективны для извлечения из растворов радиоактивных элементов, а также меди и кадмия.

Биогеотехнология позволяет вовлечь в переработку огромные запасы бедных и сложных по составу руд и отходов, забалансовые, а также расположенные на глубинах месторождения, обеспечивает комплексное и более полное, по сравнению с классическими методами добычи металлов, использование минерального сырья.

В целом же проблему переработки сложных комплексных руд можно решить только комбинированными методами, использующими микробиологические и химические процессы.

Бактерии способствуют растворению соединений серы, в том числе и органических, содержащихся в каменном угле, что делает возможным освобождать богатый серый уголь от этой вредной примеси до сжигания или термической переработки.

Установлено, что с помощью бактерий возможно уменьшение содержания метана в атмосфере угольных шахт. Для этой цели используют бактерии, интенсивно окисляющие метан до диоксида углерода и способные развиваться на весьма простых минеральных питательных средах. В условиях угольной шахты такие микроорганизмы за 2...4 недели окисляют до 70 % метана.

Весьма перспективная область биогеотехнологии – использование микроорганизмов и их метаболитов для повышения нефтеотдачи нефтяных месторождений.

Разработанные процессы биотехнологии ориентированы на выработанные и истощенные нефтяные месторождения с экстремальными характеристиками (высокотемпературные пласты, высокоминерализованные пластовые воды, высоковязкие нефти).

Перспективным биотехнологическим процессом является превращение лигнина в ароматические соединения, в первую очередь в бензол, толуол и кислоты. Вовлечение лигнина в химическую переработку открывает также новые пути использования этого возобновляемого химического сырья.

Олефины, жирные кислоты, моносахариды и другие вещества также могут быть получены биохимической переработкой промышленных отходов (резин, пластмасс), что одновременно решает и экологические задачи.

Чрезвычайно важна роль биотехнологии в получении биodeградируемых полимерных продуктов и материалов для использования их,



в частности, при изготовлении пленочных покрытий в сельском хозяйстве и полимерной тары.

Биохимические методы очистки основаны на способности микроорганизмов разрушать и преобразовывать различные соединения. Разложение веществ происходит под действием ферментов, вырабатываемых микроорганизмами под влиянием отдельных соединений, или группы веществ, присутствующих в очищаемых газах.

В биофильтрах очищаемый газ пропускают через слой насадки, орошаемой водой для создания необходимой влажности, достаточной для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов. Насадкой служат природные (торф, почва, компост и др.) или искусственные материалы. При использовании искусственных материалов на них предварительно орошением водой или суспензией активного ила выращивают биологически активную пленку.

В биоскрubberах очищаемый газ промывают водной суспензией активного ила. Загрязняющие компоненты улавливаются абсорбентом и расщепляются микроорганизмами активного ила.

Биохимические методы очистки газов малоотходны и экологически безвредны, просты в аппаратурном оформлении и техническом обслуживании, отличаются низкой стоимостью и доступностью конструкционных (черные металлы, дерево, бетон, полимерные пленки и др.) и биологически активных (активный ил, почва, торф, компост и др.) материалов.

### **Вопросы и задания для повторения и самостоятельной работы**

1. Каковы основные особенности процессов биотехнологии по сравнению с другими химико-технологическими процессами?
2. В чем различия микробиологического синтеза, генетической инженерии и инженерной энзимологии?
3. Какова роль биотехнологии в широком использовании биомассы как возобновляемого источника энергии и сырья?
4. Каковы возможности биотехнологии, используемой для удовлетворения потребностей человека в продовольствии и медикаментах?
5. Какие задачи решает биогеотехнология?
6. Что такое «биоэнергетика»?
7. Приведите примеры использования биотехнологии в отраслях промышленности.
8. Каковы перспективные тенденции развития биотехнологии?



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пособии были рассмотрены общие закономерности химической технологии, свойственные любому из производств неорганического и органического профиля, а также описаны технологии важнейших химических продуктов.

Химическая технология как способ производства имеет следующие тенденции развития:

- поиск новых видов сырья для производства существующих продуктов, в том числе вовлечение в переработку отходов пропроизводств как вторичного сырья;
- нахождение новых способов производства существующих продуктов (новые катализаторы, альтернативные технологии – биотехнология и др.);
- переработка отходов производства (сопутствующих продуктов) в полезные продукты и изделия;
- поиск новых путей переработки сырья, обеспечивающих полное использование сырьевых ресурсов, например комплексная переработка сырья;
- сокращение потребления топливно-энергетических ресурсов и использование альтернативных источников энергии (солнечной и др.);
- вовлечение принципиально новых технологий (генная инженерия) и методов их разработки;
- использование новых конструкционных материалов (для работы при высоких температурах, давлениях и в агрессивных средах, специальных полимерных материалов);
- обеспечение безопасности химических производств (защита окружающей среды, безотходные и малоотходные производства, безаварийность эксплуатации).

Производство химических продуктов – одно из главных составляющих экономики страны. Развитие химической технологии как науки неотделимо от ее практических приложений. Новые открытия и технологические разработки быстро становятся достоянием практики, тесно связывают науку с производством, и эта взаимная связь позволяет более рационально использовать сырье и топливно-энергетические ресурсы, создавать новые безотходные производства, в которых химико-технологические процессы протекают с высокими скоростями в оптимальных условиях, с получением продуктов высокого качества.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атрощенко В.И. Технология азотной кислоты / В.И. Атрощенко, С.И. Каргин. – Москва : Химия, 1970. – 496 с.
2. Бесков В.С. Общая химическая технология / В.С. Бесков. – Москва : Академкнига, 2005. – 446 с.
3. Бесков В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии / В.С. Бесков, В.С. Сафронов. – Москва : Химия, 1999. – 472 с.
4. Биомасса как источник энергии / под ред. С. Соуфера, О. Заборски. – Москва : Мир, 1985. – 368 с.
5. Васильев Б.Т. Технология серной кислоты / Б.Т. Васильев, М.И. Отвагина. – Москва : Химия, 1985. – 384 с.
6. Данквертс П.В. Газожидкостные реакции / П.В. Данквертс. – Москва : Химия, 1972. – 296 с.
7. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов / А.Ю. Закгейм. – Москва : Химия, 1982. – 288 с.
8. Караваев М.М. Производство метанола / М.М. Караваев, А.П. Мастеров. – Москва : Химия, 1973. – 160 с.
9. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. – Москва : Химия, 1975. – 584 с.
10. Катализ в промышленности. В 2 томах. Том 1 / Б. Лич, Ю. Сандерс, Э. Шлюссмахер и др. ; под ред. Б. Лича. – Москва : Мир, 1986. – 324 с.
11. Кафаров В.В. Гибкие автоматизированные производственные системы в химической промышленности / В.В. Кафаров, В.В. Макаров. – Москва : Химия, 1990. – 320 с.
12. Общая химическая технология. Основные концепции проектирования химико-технологических систем : учебник / И.М. Кузнецова и др. ; под ред. Х.Э. Харлампици. – 2-е изд., перераб. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 381 с.
13. Кутепов А.М. Общая химическая технология : учебник для вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – 3-е изд., перераб. – Москва : Академкнига, 2004. – 528 с.
14. Общая химическая технология. В 2 томах. Том 1. Теоретические основы химической технологии / под ред. И.П. Мухленова. – 5-е изд., стер. – Москва : Альянс, 2009. – 256 с.
15. Общая химическая технология. В 2 томах. Том 2. Важнейшие химические производства / под ред. И.П. Мухленова. – 5-е изд., стер. – Москва : Альянс, 2009. – 262 с.
16. Общая химическая технология : учебное пособие / под ред. А.Г. Амелина. – Екатеринбург : АТП, 2015. – 400 с.



17. Процессы и аппараты химической технологии. В 5 томах. Том 1 «Основы теории процессов химической технологии» / под ред. А.М. Кутепова. – Москва : Логос, 2000. – 480 с.

18. Смирнов Н.Н. Химические реакторы в примерах и задачах : учебное пособие / Н.Н. Смирнов, А.И. Волжинский, В.А. Плесовских. – 3-е изд., перераб. и доп. – Санкт-Петербург : Химия, 1994. – 276 с.

19. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 1984. – 463 с.



# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Глава 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ .....</b>	<b>4</b>
§ 1.1. Классификация промышленных загрязнений биосферы .....	7
§ 1.2. Источники загрязнения атмосферы .....	10
§ 1.3. Состав, свойства и классификация сточных вод .....	12
§ 1.4. Очистка промышленных выбросов .....	15
§ 1.5. Очистка отходящих газов химических производств .....	17
§ 1.6. Очистка сточных вод химических производств .....	22
§ 1.7. Создание водооборотных циклов .....	25
§ 1.8. Основные направления научно-технического прогресса в области охраны водных ресурсов .....	29
Вопросы и задания для повторения и самостоятельной работы .....	32
<b>Глава 2. ТЕХНОЛОГИЯ СВЯЗАННОГО АЗОТА .....</b>	<b>33</b>
§ 2.1. Сырьевая база азотной промышленности .....	33
§ 2.2. Получение технологических газов .....	34
§ 2.3. Очистка отходящих газов от оксидов азота .....	48
§ 2.4. Очистка конвертированного газа от оксидов углерода .....	49
§ 2.5. Синтез аммиака .....	57
§ 2.6. Технология азотной кислоты .....	69
Вопросы и задания для повторения и самостоятельной работы .....	93
<b>Глава 3. ТЕХНОЛОГИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ .....</b>	<b>95</b>
§ 3.1. Технология серной кислоты .....	95
§ 3.2. Технология минеральных удобрений .....	115
§ 3.3. Охрана окружающей среды в производстве серной кислоты и удобрений .....	131
Вопросы и задания для повторения и самостоятельной работы .....	132
<b>Глава 4. ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТИ .....</b>	<b>134</b>
§ 4.1. Важнейшие нефтепродукты .....	135
§ 4.2. Первичная переработка нефти .....	137
§ 4.3. Деструктивная переработка нефти .....	140
§ 4.4. Очистка нефтепродуктов .....	158
§ 4.5. Охрана окружающей среды при нефтепереработке .....	161
Вопросы и задания для повторения и самостоятельной работы .....	163
<b>Глава 5. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА .....</b>	<b>165</b>
§ 5.1. Синтез метанола .....	165
§ 5.2. Новые направления в развитии производства метанола .....	174
§ 5.3. Охрана окружающей среды в производстве метанола .....	175
Вопросы и задания для повторения и самостоятельной работы .....	176



<b>Глава 6. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ БИОТЕХНОЛОГИИ .....</b>	<b>177</b>
§ 6.1. Микробиологический синтез .....	177
§ 6.2. Генетическая инженерия. Инженерная энзимология .....	180
§ 6.3. Основные тенденции развития биотехнологии .....	182
Вопросы и задания для повторения и самостоятельной проработки .....	187
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>188</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>189</b>



Учебное издание

# ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

## Часть 2. Промышленные химико-технологические процессы

Учебное пособие

*Составители*

ШВАЛЁВ Юрий Борисович  
ГОРЛУШКО Дмитрий Александрович

Корректурa *Е.Л. Тен*  
Компьютерная верстка *Д.В. Сотникова*  
Дизайн обложки *А.И. Сидоренко*

Подписано к печати 05.06.2020. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать CANON. Усл. печ. л. 11,28. Уч.-изд. л. 10,20.  
Заказ 91-20. Тираж 100 экз.

---



**Издательство**

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

