

А.Д. Бондаренко, Ю.А. Гохберг, А.М. Паршиков

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Учебное пособие



Донецк 2002

А.Д. Бондаренко, Ю.А. Гохберг, А.М. Паршиков

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Донецк 2002

ББК 35я73
УДК 66.0+621.0(075.8)

Бондаренко А.Д., Гохберг Ю.А., Паршиков А.М., Технология химической промышленности. Учеб. пособие. Изд.-2-е. - Донецк: ДонНУ, 2002. - 143с.

В пособии сформулированы предмет и задачи технологии, отражены важнейшие направления научно-технического прогресса в горно-химической, нефтедобывающей, газо-, нефте- и лесоперерабатывающей, коксохимической и тутовой промышленности, в производстве полимеров, каучуков, резинотехнических, пластмассовых изделий и химических волокон. Описаны процессы, аппараты и технологические схемы, приведены технико-экономические показатели и перспективы развития указанных производств и химической промышленности в целом. На конкретных примерах рассмотрены проблемы комплексного использования сырья, охраны окружающей среды и эффективности прогрессивной техники и технологии.

Предназначено для студентов экономических специальностей ВУЗов.

Табл. 20, илл. 41, библиогр.: 35 назв.

Рецензенты: профессор кафедры менеджмента Донецкого национального университета, доктор экономических наук Пронченко А.В., профессор кафедры организации производства Донецкого национального технического университета, доктор экономических наук Чернега О. Б.

© Бондаренко Анатолий Дмитриевич, 2002
© Гохберг Юрий Александрович, 2002
© Паршиков Алексей Матвеевич, 2002

© Донецкий национальный университет, 2002

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Предмет, задачи и структура современной технологии	5
1.1. Предмет современной технологии и ее связь с другими науками	5
1.2. Структура управления химической промышленностью и основные задачи изучаемой дисциплины	10
1.3. Основные виды технологических схем	12
1.4. Особенности, принципы и этапы развития химической технологии	14
1.5. Предметы труда химической промышленности	16
1.6. Продукция и основные показатели ее производства	17
1.7. Охрана труда и окружающей среды	21
1.8. Основные задачи развития химической промышленности	22
Глава 2. Процессы и аппараты химической технологии	23
2.1. Механические процессы	23
2.2. Теплообменные процессы	27
2.3. Массообменные процессы	30
2.4. Химические процессы и управление ими	34
2.5. Реакторные агрегаты и устройства	37
2.6. Физико- и биохимические процессы	41
Глава 3. Производство серной и азотной кислот	42
3.1. Краткая характеристика кислот и принципов их получения	42
3.2. Производство оксида серы (IV). Принципы эффективного (комплексного) использования сырья	42
3.3. Производство серной кислоты	46
3.4. Проблема сырья для получения азотной кислоты	50
3.5. Современное производство азотоводородной смеси и способы очистки технологических газов	51
3.6. Синтез аммиака. Экономическая эффективность современных энерготехнологических установок	54
3.7. Производство азотной кислоты	55
Глава 4. Минеральные соли для сельскохозяйственного производства	58
4.1. Назначение и классификация минеральных солей	58
4.2. Объем производства и основные виды минеральных удобрений	60

4.3. Общие (типовые) процессы производства и рынки сырья	62
4.4. Азотные удобрения	64
4.5. Фосфорные удобрения и фосфорная кислота	66
4.6. Калийные удобрения	68
4.7. Комплексные удобрения	70
4.8. Микроудобрения и пестициды	71
4.9. Эффективность применения минеральных удобрений и пестицидов. Тенденции и изменения структуры их производства	72
Глава 5. Производство содовых продуктов и соляной кислоты	74
5.1. Виды содовых продуктов и их характеристика	74
5.2. Кальцинированная сода	75
5.3. Экономические показатели производства кальцинированной соды и направления научно-технического прогресса	77
5.4. Производство других содовых продуктов	79
5.5. Электрохимическое производство едкого натрия, хлора и водорода	79
5.6. Производство соляной кислоты	82
Глава 6. Переработка топлива	84
6.1. Виды, состав и методы переработки топлива	84
6.2. Коксование каменных углей	87
6.3. Техничко-экономические показатели продукции коксохимического производства	90
6.4. Газификация твердого топлива	91
6.5. Переработка древесины	92
6.6. Добыча нефти и газа и подготовка их к переработке	94
6.7. Первичная переработка нефти	98
6.8. Вторичная переработка нефтепродуктов	99
6.9. Качество товарных нефтепродуктов. Мощность современных предприятий	101
6.10. Переработка газов и экономическая эффективность их применения	102
6.11. Транспортировка и хранение нефти и газа	103
Глава 7. Высокомолекулярные соединения (ВМС) и производство изделий из них	105
7.1. Общая характеристика, классификация и значение ВМС	105
7.2. Типовые процессы производства ВМС и изделий на их основе	108
7.3. Сырье для синтеза ВМС	110
7.4. Основы технологии синтетических полимеров.	111

7.5. Пластмассы, их свойства, классификация и применение	115
7.6. Методы формирования изделий из пластмасс	118
7.7. Экономическая эффективность производства пластмасс	122
7.8. Общие сведения, классификация и основные виды химических волокон	123
7.9. Производство химических волокон	125
7.10. Техничко-экономические показатели и направления развития производства химических волокон	129
7.11. Технология каучуков и их классификация	131
7.12. Производство резинотехнических изделий	135
7.13. Повышение эффективности производства синтетических каучуков и резин	137
Заключение	139
Список литературы	141

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основными направлениями социального развития Украины на ближайшую перспективу предусматривается полное удовлетворение потребностей народного хозяйства в средствах производства, интенсификация производства, повышение качества продукции на основе всемерного использования достижений научно-технического прогресса. Для решения этих задач необходимо совершенствовать структуру промышленного производства, значительно увеличить масштабы создания, освоения и внедрения в производство новой высокоэффективной техники, расширять и систематически обновлять номенклатуру и ассортимент конструкционных материалов, сокращать потребление нефти и нефтепродуктов в качестве котельно-печного топлива, широко использовать комплексную переработку сырья, малоотходную и безотходную технологию, внедрять прогрессивную технологию и др.

Цель данного пособия — познакомить будущих экономистов с основными направлениями научно-технического прогресса, особенностями средств и предметов труда, функционированием, структурой и уровнем развития важнейших отраслей химической промышленности.

Изучение дисциплины начинается с определения предмета современной технологии, так как техническая и экономическая литература дает разные толкования и формулировки. Некоторые ученые объясняют это тем, что сам термин «технология» нельзя признать удачным, поскольку им обозначают и совокупность знаний о способах и процессах обработки или переработки материалов, и «...функционирование производительных сил...»¹. По мнению авторов, основная причина расхождений состоит в недостаточной разработке научных проблем самой технологии.

Материал пособия написан на базе опыта, накопленного авторами в процессе научной работы, преподавания данной дисциплины студентам следующих специальностей: «Менеджмент в производственной сфере», «Экономика предприятий», «Маркетинг в производственной сфере», «Экономика и социология труда», «Управление трудовыми ресурсами», «Финансы и банковское дело», «Учет и аудит», «Экономическая кибернетика» и др.

Названия глав не вполне соответствуют отраслевому принципу управления химической промышленностью, они ближе к систематизации по конечной продукции. Такие названия не случайны. В настоящее время выделить «чистую» отрасль, которая специализировалась бы на производстве только одного вида продукции, практически невозможно, легче назвать отрасли, выпускающие одноименную продукцию. Так, например, серную кислоту получают на предприятиях не только основной химии, но и черной, цветной металлургии, нефте- и деревообрабатывающей промышленности; минеральные удобрения поставляют как специализированные предприятия по производству минеральных удобрений, так и коксохимическая, лесная промышленность; содовые продукты производят предприятия основной химии (содовой, хлорной промышленности), цветной металлургии, пищевой, цементной и др.

¹ Гончарук С. И. *Законы развиты» и функционирования общества*. – М.: Высшая школа, 1977. – с.18. Заметим, что разделение технологии на научную функционирующую (действующую на практике) имеет место в «Большой Советской Энциклопедии». –М.: Советская энциклопедия, 1976, т. 25. с. 537.

Это сказывается на технико-экономических показателях и технологических схемах производства химической продукции. Поэтому в пособии отражены лишь прогрессивные тенденции развития химической промышленности, приведены относительные экономические показатели. Главное внимание уделено полноте технологического цикла (от получения сырья до выпуска готовой продукции) и описанию основных процессов.

Главу, посвященную описанию распространенных процессов и аппаратов, можно изучать параллельно, возвращаясь к ней всякий раз, когда встречаются затруднения при рассмотрении технологических схем.

Авторы не стремятся дать исчерпывающую характеристику научно-техническому прогрессу в химической промышленности и далеки от мысли о совершенстве пособия, поэтому с благодарностью примут все пожелания, направленные на улучшение его качества.

Глава 1. ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ И СТРУКТУРА СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

1.1. Предмет современной технологии и ее связь с другими науками

На вопрос, что же изучает технология, однозначно ответить нельзя, так как данный термин встречается во всех областях человеческой деятельности — будь то материальное производство (например, технология чугуна, химического волокна), культура (техника исполнения, письма) или наука (технология поиска, управления, изобретения).

Следовательно, сначала необходимо проанализировать характерные признаки интересующей нас дисциплины, а затем, обобщив их, определить предмет технологии. Для технологии характерны такие четыре признака: *динамизм, конкретность, материальная обусловленность и личность*.

Динамизм (динамика) указывает - на выполнение каких-либо действий, движений, процессов, стадии которых можно изобразить условными обозначениями, рисунками, схемами, чертежами, а полностью — техническими средствами (кинематограф, телевидение) либо словесным описанием. В одних случаях это *производственные* процессы (получение химического волокна, выплавка чугуна), в других — *физиологические* (работа скульптора, музыканта), в третьих — *инструктивные* (обработка информации и принятие решения), в четвертых — *творческие*. Однако перечисленные процессы совершаются при обязательном участии человека, благодаря его труду, вкладываемому в данные процессы, либо непосредственно (исполнение, творчество), либо опосредованно (через систему машин, механизмов, автоматов).

Теоретическая и политическая экономики определяют труд как целесообразную деятельность человека, направленную на приспособление и видоизменение предметов внешней природы для удовлетворения своих потребностей. «Труд есть, прежде всего, процесс, совершающийся между человеком и природой...». И далее: «Человек не только изменяет форму того, что дано природой; ...он осуществляет вместе с тем и свою сознательную цель, которая как закон определяет

способ и характер его действий и которой он должен подчинять свою волю... Простые моменты труда следующие: целесообразная деятельность, или самый труд, предмет труда и средства труда)».

На данной триаде, составляющей *производительные силы общества*, основаны все виды деятельности, любая технология, любое производство. Охарактеризовав труд как целесообразный процесс взаимодействия человека и природы, рассмотрим два других элемента производительных сил — предметы и средства труда, совокупность которых называют *средствами производства*.

Предметами труда являются объекты приложения труда (например, полезные ископаемые, сельскохозяйственное сырье, в науке — предмет исследования, в искусстве — гипс, мрамор, полотно и др.)

Однако сами по себе предметы труда не создают динамики, а выступают лишь как ее субъекты, материальные носители целенаправленных воздействий, в результате которых предметы труда либо перемещаются в пространстве, либо переходят из одного состояния в другое, либо изменяют свою форму, структуру и т.п., превращаясь постепенно в *потребительную стоимость* или *товар* (рис.1). Чтобы получить конечный результат, человек должен знать законы, по которым происходят изменения предмета труда, и уметь использовать их в своей деятельности (практической технологии). Раньше такие законы познавались и осваивались непосредственным трудом, неоднократным его повторением, в результате чего приобретался опыт. Затем положение изменилось: на открытии законов развития природы специализировались ученые-естествоиспытатели, продуктом труда которых стали знания (естественные науки), а на умелом использовании знаний — другая группа ученых, продуктом труда которых является, с одной стороны, практическая технология и соответствующие ей средства труда (техника) в виде технологической, проектной и конструкторской документации, с другой, знания о применении законов развития природы в деятельности людей (технологические и технические науки). Иначе говоря, предметы труда выступают связующим звеном науки и производства, а сама технология как бы цементирует указанные науки в единое целое (на рис.1 двойными стрелками обозначены материальные потоки, одинарными — информационные).

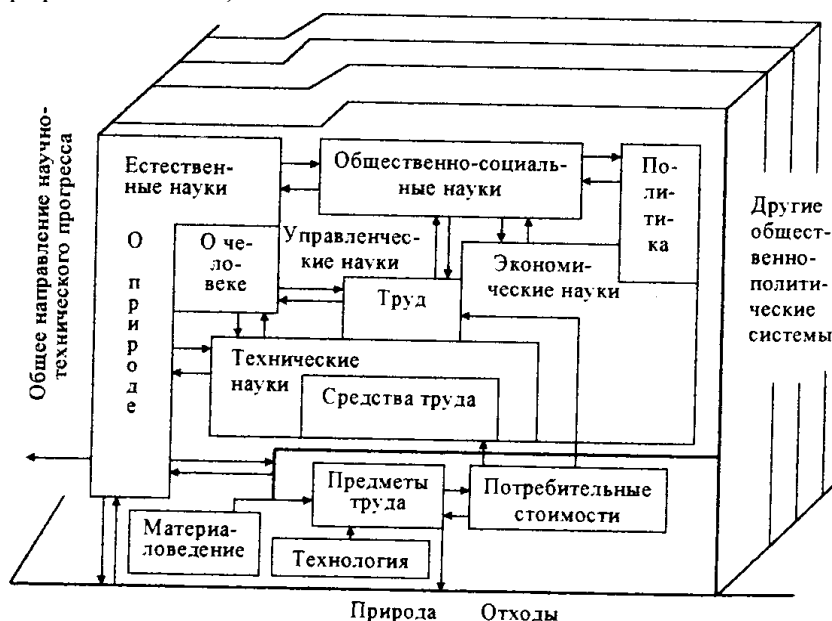


Рис. 1 Упрощенная схема взаимосвязи технологии с другими науками

Средство труда есть вещь или комплекс вещей, которые человек помещает между собой и предметом труда и которые служат для него в качестве проводника его воздействий на этот предмет. Данные средства труда подразделяют на орудия труда - рабочие машины, оборудование, инструмент, «совокупность которых можно назвать костной и мускульной системой производства...» и пассивную часть средств труда — здания, сооружения, транспортные устройства и др. Первые при денежном выражении средств труда в виде основных фондов предприятия еще называют активной, а вторые — пассивной частью.

Достигнутый уровень развития орудий труда избавил людей от непосредственного воздействия на предмет труда, от больших физических усилий. Человек стал лишь управлять сложной техникой. Поэтому современная технология, абстрагируясь от конкретного и коллективного труда, являющегося предметом исследования других наук (в том числе экономических, общественных и социальных), изучает взаимодействие средств производства в процессе целенаправленной деятельности человека. Именно такая абстракция позволяет выделить технологию в самостоятельную науку. Познавая процессы взаимодействия человека с природой и решая основной вопрос — как производится конкретная вещь, - технология использует законы природы, мастерство и творчество, ставит их на индустриальную основу на службу техническому прогрессу. В этом она тесно связана с естественными, техническими, общественными, экономическими, историческими и гуманитарными науками, каждая из которых изучает отдельные процессы более глубоко и всесторонне.

Второй характерный признак технологии — конкретность — указывает целенаправленность ее процессов в достижении определенного результата. Полезность вещи, свойство предмета удовлетворять какую-то потребность человека называется потребительной стоимостью или товаром. Товар есть, прежде всего, внешний предмет; вещь, погорая, благодаря ее свойствам, удовлетворяет какие-либо человеческие потребности. Природа этих потребностей, — порождаются ли они, например, желудком или фантазией, — ничего не изменяет в деле. Дело также не в том, как именно удовлетворяет данная вещь человеческую потребность: непосредственно ли, как жизненное средство, т. е. как предмет потребления, или окольным путем, как средство производства.

Таким образом, цель научной технологии — изучение процессов создания потребительных стоимостей (предметов потребления и средств производства). Свойства же их исследуются другими науками (товаро-, машино-, материало- и искусствоведением, литературной критикой и т. д.). Технология изучает потребительные стоимости с позиций конкретизации поставленной задачи и уточнения процессов создания товара, именно конечная продукция определяет вид технологических процессов, их строгую последовательность (логичность), необходимые средства производства и квалификацию исполнителя. Если пренебречь признаком конкретности потребительных стоимостей, то получим абстрактную, или теоретическую, биологию, которая еще не сформировалась в самостоятельный раздел. Научная (и проектно-конструкторская) технология существует давно, практическая же появилась вместе с человеком и является основой его жизни. Технология вскрывает активное отношение человека к природе, непосредственный процесс тем и его общественных условий жизни и проистекающих из них духовных представлений.

Третий признак — материальную обусловленность — проанализируем с двух точек зрения: внутренней обеспеченности технологических процессов и взаимодействия средств производства с природой. В первом случае речь идет об использовании необходимых орудий труда и пассивной части основных фондов (зданий, сооружений и т. д.), материальных ресурсов, об исполнителях соответствующей подготовки и квалификации (о кадрах), а также о строгом соблюдении технологических режимов (силовых, энергетических, тепловых, обменных и др.).

Соблюдение технологических режимов требует, как правило, полной изоляции процессов, особенно в химической и пищевой промышленности, энергетике, поэтому строятся специализированные предприятия — гидроэлектростанции, заводы, фабрики и т. д. При этом на стадии проектирования (ввиду многообразия средств производства) приходится решать задачу выбора наиболее экономичного, безопасного и эффективного сочетания технологических процессов.

Чем лучше развиты средства труда, тем больше вариантов нужно рассматривать. Вот почему современная научная технология призвана не только изучать и проектировать производственные системы, но и реализовать наиболее эффективные из них или создавать новые способы воздействия на предметы труда, которые бы значительно превосходили существующие по основным показателям: производительности, безопасности и экономичности.

Внешняя материальная обусловленность предполагает экономическую (реализуемую; в частности через планирование деятельности предприятия в масштабах отрасли, региона, народного хозяйства в целом), а также экологическую сбалансированность производства с окружающей средой.

Сбалансированность обмена предприятия с внешним миром требует предварительного глубокого изучения закономерностей их взаимодействия и разработки на этой основе соответствующих мероприятий по регулированию экологического равновесия. Если же последнее не обеспечивается (например, из-за большого количества отходов, губительно влияющих на фауну и флору), то в масштабах народного хозяйства, чтобы не уничтожать всеобщий предмет труда — природу, целесообразнее вовсе не строить предприятие.

Следовательно, современная технология должна не только выбирать и проектировать наиболее эффективные процессы и способы создания потребительных стоимостей, но и научно обосновывать (экономически и экологически) сбалансированность производства с окружающей средой.

Четвертый признак - логичность (или строгая последовательность действий, операций, движений и т.д.), технология это упорядоченность во времени и пространстве основных, вспомогательных и обслуживающих процессов, их полная взаимоувязка по всем параметрам (мощность, производительность, скорость, глубина преобразований и т.д.) Логичность (или системность, как переняла у нас западная пресса) отрабатывается обычно длительное время в реальных условиях окружающей среды, т.е. опытным путем, практикой, неоднократным испытанием и проверкой, как отдельных процессов, так и их совокупности. Параллельно вырабатываются также необходимые навыки у исполнителей, эксплуатационные требования к производственному процессу, качеству средств производства, соблюдению правил техники безопасности, производственной санитарии, дизайну и т.п. Все это необходимо для достижения главной цели - получения потребительной стоимости (товара) того вида и тех свойств и качества, которые необходимы потребителю, а не производителю (т.е. товар должен удовлетворять требованиям рынка). Этим можно

объяснить наличие громадного количества документации, сопровождающей современную технологию и производство. Стандартизация и унификация здесь играют положительную роль.

Системный анализ характерных признаков технологии позволил раскрыть предмет ее исследования, цель и основные задачи, а также установить связь изучаемой дисциплины с другими науками и практикой. Обобщая полученные результаты, можно сформулировать основные определения.

Технология изучает процессы создания потребительных стоимостей. Предмет исследования научной технологии — это процессы взаимодействия средств и предметов труда, а также окружающей среды при создании потребительных стоимостей. Основные задачи технологии в сфере материального производства следующие:

- 1) изучение закономерностей протекания процессов преобразования предметов труда в товары;
- 2) изыскание новых прогрессивных способов воздействия на предметы труда, их экспериментальная и опытная проверка;
- 3) разработка мероприятий по защите окружающей среды;
- 4) обоснование экономически и технологически сбалансированных методов и процессов создания потребительных стоимостей;
- 5) выбор и проектирование наиболее эффективной и безопасной технологии конкретного товара.

Теоретическая технология — это наука, изучающая возможность и целесообразность применения объективных законов развития природы и общества для преобразования материального и духовного мира человека. Предмет исследования теоретической технологии — это процессы познающей и преобразующей деятельности человека, отдельных ее областей или сфер.

Основные задачи теоретической технологии следующие:

- 1) познание открытых законов (или закономерностей) взаимодействия человека и природы, его общественных отношений и духовных представлений;
- 2) изучение возможности и условий практического использования познанных законов или закономерностей;
- 3) разработка, обоснование и экспериментальная проверка новой технологии.

Формулировка целей, задач и предмета теоретической технологии могут меняться в зависимости от целей и задач общества, а также специфики сферы деятельности человека (например, в области материального производства, культуры, науки и т. д.).

Практическая (функционирующая, или действующая) технология — это реально существующая совокупность процессов создания потребительных стоимостей или их описание, наглядное представление, созерцание (изучение). Предмет исследования практической технологии — реальное производство, реальные процессы взаимодействия человека и природы, человека и общества.

Задачи практической технологии могут меняться в зависимости от специфики производительных сил и условий. К более общим задачам в области материального производства относят следующее:

- 1) изыскание и реализация резервов интенсификации технологических процессов;
- 2) строгий контроль технологических режимов;
- 3) изучение влияния на качество продукции износа средств труда, изменения условий труда, его предметов и других факторов;

4) подготовка производства к выпуску новых товаров или товаров улучшенного качества.

Экономистов, менеджеров и маркетологов интересует обычно действующее производство и условия его функционирования. Поэтому в данном пособии речь идет в основном о практической и лишь частично о научной технологии.

1.2. Структура управления химической промышленностью и основные задачи изучаемой дисциплины

Понятия «технология», «производство» и «отрасль промышленности» не идентичны. Первое из них входит во второе, второе в свою очередь является частью третьего. Если научная технология изучает взаимодействие лишь трех факторов деятельности человека (предметов, средств труда и окружающей среды, см. выше п. 1), то производство включает изучение, кроме того, организации общественного труда, движения основных и оборотных фондов (в денежном выражении), т.е. экономической деятельности предприятия, охватывающей основные, вспомогательные и обслуживающие производственные процессы, а также внепроизводственные процессы, сферу распределения прибыли и управления. Отрасль, включая в себя предприятия, организует также подготовку кадров (учебные заведения), осуществляет строительство новых и реконструкцию действующих предприятий (проектные и строительные организации), развитие производства (связи с другими отраслями народного хозяйства) и научно-технического прогресса (научно-исследовательские учреждения, конструкторские организации, опытные производства), а также другие сферы деятельности. В этой связи производное понятие такое, например, как «технология производства (чего-либо)», включает комплекс вопросов, относящихся к понятию «производство», а понятие «технология отрасли производства (чего-либо)» включает комплекс вопросов, относящихся к понятию «отрасли промышленности». Поэтому дисциплина «Технология химической промышленности» должна была бы охватывать все вопросы, относящиеся не только к характеристике технологии как таковой, но и к экономической (хозяйственной) деятельности отраслей и входящих в них предприятий. До XX в. это не вызывало трудностей, так как предприятия были мелкими. Благодаря значительному развитию производительных сил, в том числе в химической промышленности, образовались новые формы организации производства – специализация и кооперирование. Они нашли отражение не только в экономике, но и в науке, исследованиях, проектировании, учебном процессе и других видах деятельности. В частности, студенты-экономисты старших курсов изучают профилирующие дисциплины, например, «Экономика предприятий», «Организация труда», «Экономика и организация промышленного производства», «Бухгалтерский учет в промышленности» и т.д. Поэтому из «Технологии химической промышленности» на современном этапе развития производительных сил следует исключить все вопросы, относящиеся к экономическим, организационным, правовым и другим надстроечным аспектам деятельности. Однако главные направления научно-технического прогресса, задачи развития конкретных производств и химической промышленности в целом в данной дисциплине должны быть отражены.

Химическая промышленность нашей страны прошла сложный путь от мелких цехов и заводов до крупных производственных (ПО) и научно-производственных объединений (НПО) по комплексной переработке сырья, с массовым выпуском

продукции большой номенклатуры и ассортимента. При этом от нее отпочковались, превратившись в самостоятельные, такие отрасли, как цветная металлургия, стекольная и фарфоро-фаянсовая промышленность, промышленность строительных материалов, нефтяная и нефтехимическая промышленность, промышленность по производству минеральных удобрений, а целлюлозно-бумажная, коксохимическая и газоперерабатывающая влились в другие агрегированные отрасли промышленности.

В странах содружества независимых государств (СНГ) постановлениями правительств трехзвенная система управления была упразднена и принята двухзвенная: первое (верхнее) звено министерство, второе (или нижнее) звено – предприятие. Причем в Украине и многих других странах СНГ химическая промышленность, не имея собственного министерства, входит в виде комитета в состав Министерства промышленности наряду с другими подотраслями промышленности (см. выше).

В настоящее время ПО и НПО химической промышленности преобразуются в акционерные общества (АО), компании или корпорации. Примерами могут служить АО «Азот» в Северодонцке, «Стирол» в Горловке. В составе ПО и НПО чаще встречаются два типа предприятий: заводы, специализирующиеся на массовом выпуске однородной продукции, и комбинаты, комплексно использующие сырье. Комбинаты включают несколько заводов и крупных цехов, каждый из которых выполняет определенный цикл общего процесса производства, что должно найти отражение в изучаемой дисциплине (сложность, сочетание разнородных технологических циклов и т.д.).

В пособии рассматриваются лишь отрасли промышленности, выпускающие продукцию в массовых количествах: неорганические кислоты, содовые продукты, минеральные удобрения, кокс, целлюлозу, нефть и нефтепродукты, высокомолекулярные соединения (полимеры, каучук) и изделия из них (пластмассы, химические волокна и резинотехнические изделия). Знание основ данных производств, относящихся к типовым, позволит самостоятельно изучить и те из них, которые не вошли в пособие, но на которых, быть может, придется работать выпускнику-экономисту, менеджеру, маркетологу и другим специалистам.

1.3. Основные виды технологических схем

Современную практическую технологию удобно изображать схемами. Они бывают двух основных типов: *технологические схемы средств труда* и *схемы технологических процессов*. Желательно, чтобы оба типа соответствовали одному и тому же иерархическому уровню управления производством.

Сравнивая схемы (рис. 1 и 2), нетрудно убедиться, что с понижением уровня управления возрастает детализация, а с повышением его — степень общности технологических процессов. Важнейшие фазы технологического цикла (подготовка сырья, получение целевого продукта и разделение), располагающиеся в соответствующих отделениях производственного участка, могут чередоваться, повторяться, но всегда присутствуют в технологическом цикле выпуска химической продукции. Сами технологические циклы отличаются друг от друга направлением движения сырья и промежуточных продуктов. В одном случае (рис. 2, а и 3, а) предметы труда последовательно проходят все фазы и стадии преобразований вплоть до получения готовой продукции — серной кислоты. Такие схемы называют схемами с *открытой цепью*: есть вход сырья и выход готовой продукции, возврата реагентов,

промежуточных продуктов или других веществ в исходные фазы или стадии не происходит. Может возвращаться лишь часть готовой продукции либо для повышения ее качества, либо для образования нового сорта этой же продукции. Так, часть серной кислоты возвращают на абсорбцию с целью получения олеума (рис. 3а).

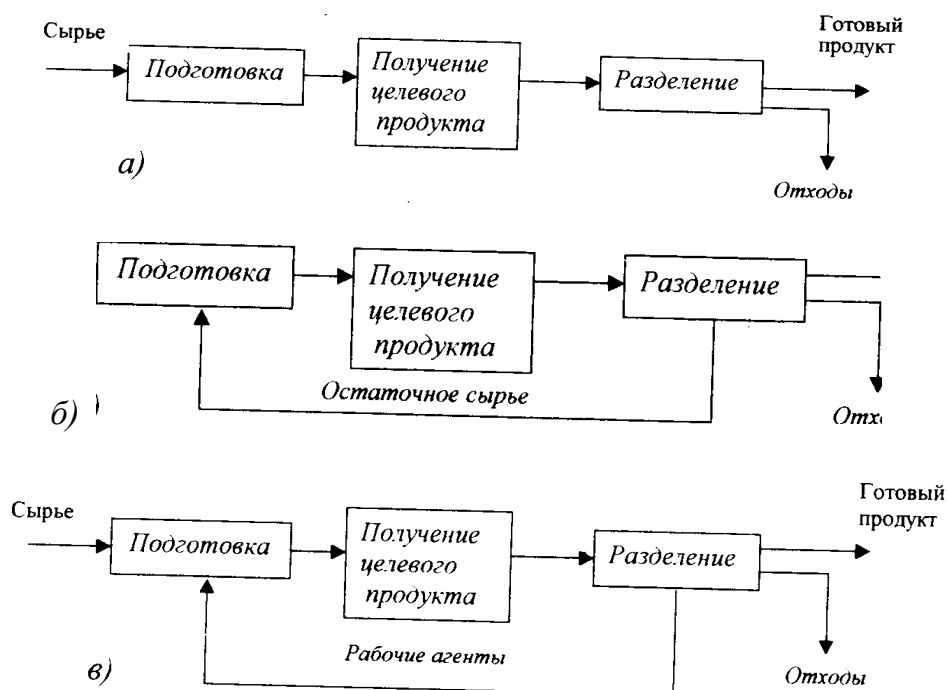


Рис. 2. Фазы технологического цикла производства

В другом случае (рис. 2, б и 3, б) часть не прореагировавшего сырья (азота и водорода) отделяют от готовой продукции (аммиака) и возвращают вновь в производство. Такие схемы называют *замкнутыми*, или *циклическими*. И, наконец, в третьем случае отделяют и возвращают в процесс непрореагировавшее сырье, а вспомогательные вещества — рабочие агента (растворители, эмульгаторы и т. д.). Сами предметы труда перемещаются как бы по открытой цепи. Подобные схемы, в которых имеется как прямоточное, так и замкнутое движение предметов труда, условно относят к *комбинированным*.

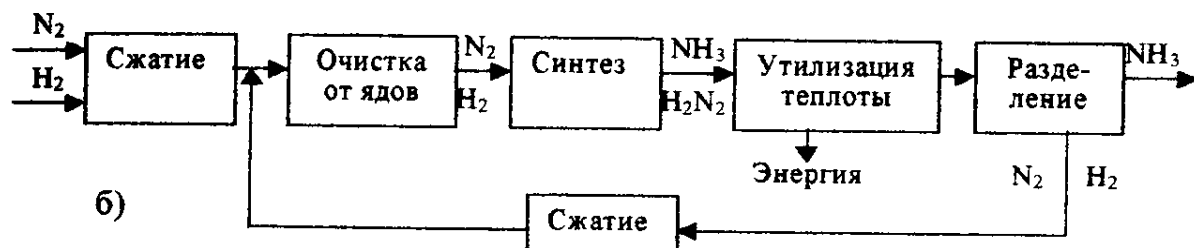
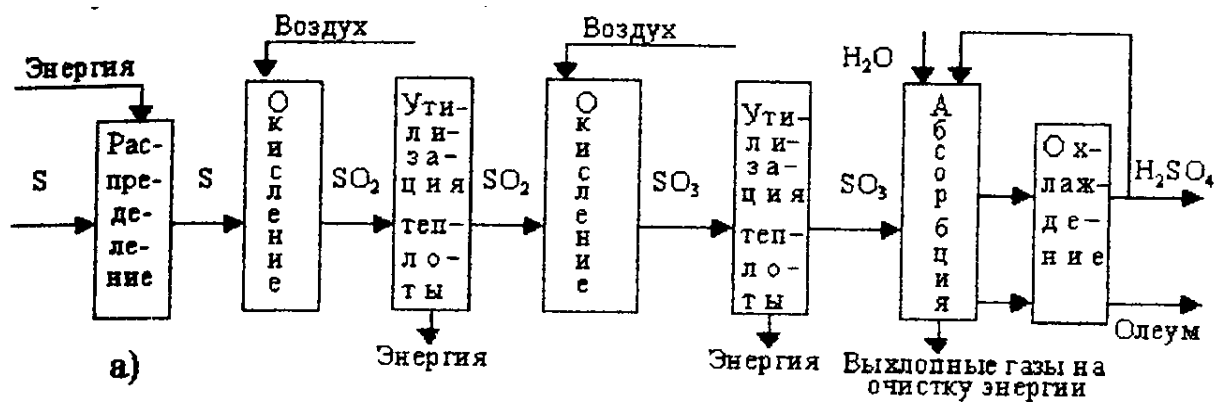


Рис. 3. Стадии технологического цикла производства:

- а* — серной кислоты из чистой серы;
- б* — аммиака из азотоводородной смеси;
- в* — хлорида калия из сильвинита.

В соответствии со стадийным уровнем представления процессов на рис. 4 изображены схемы цепи аппаратов. Каждая стадия технологического цикла протекает в определенном аппарате. Например, при производстве аммиака свежая азотоводородная смесь сжимается в компрессоре 1, очищается от ядов в системе очистки 2, синтезируется аммиак в колонне 3, охлаждается смесь с утилизацией теплоты в теплообменнике 4, отделяется готовая продукция в сепараторе 5, а сжимается возвращая или циркуляционная азотоводородная смесь в компрессоре 6. Аналогично протекает процесс производства хлорида калия из сильвинита (рис.3, в и 4. в). Но иногда в схемах стадий не изображают отдельных «чистых» процессов или же в схеме ЦЕПИ аппаратов не изображают какое-либо устройство или аппарат, которые играют второстепенную роль и лишь затрудняют понимание принципа функционирования системы или существа технологического процесса.

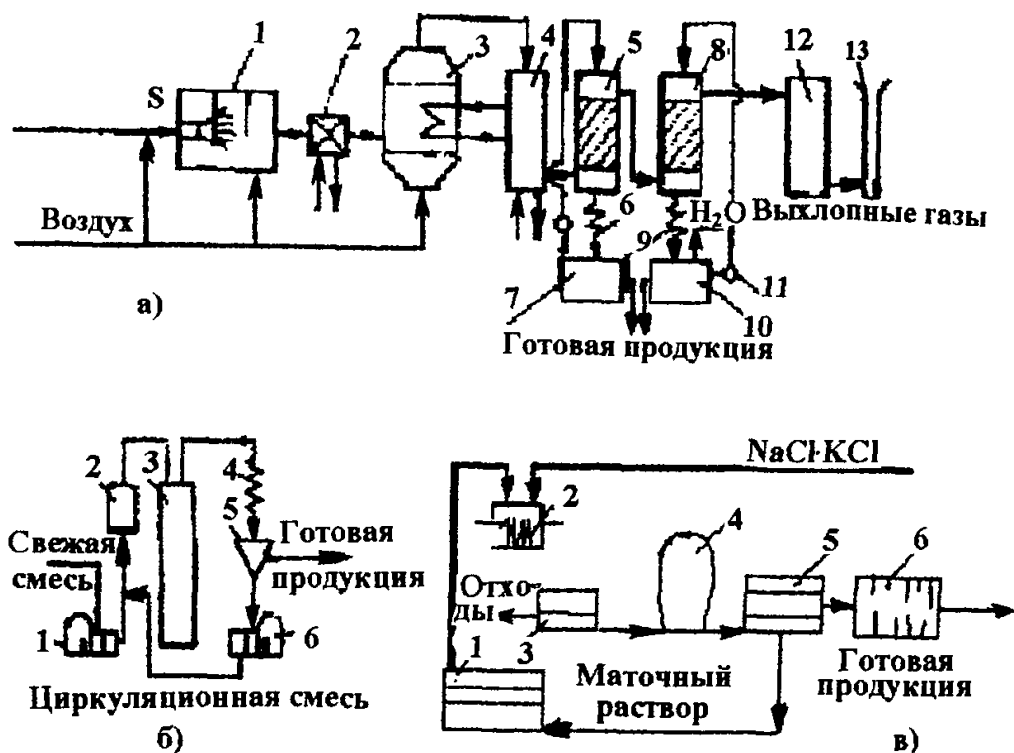


Рис. 4. Схема цепи аппаратов для производства:

- а* — серной кислоты из чистой серы;
- б* — аммиака из азотоводородной смеси;
- в* — хлорида калия из сильвинита.

Это характерно для схемы производства серной кислоты (рис. 3, а и 4, а). Стадия расплавления серы не представлена. Схема аппаратов начинается с форсуночной печи 1, в которой окисляется сера. Далее обе схемы соответствуют друг другу (котел-утилизатор 2, контактный аппарат 3, энерготехнологическая установка

4) до стадии абсорбции, которая подробно представлена на схеме цепи аппаратов. Кроме абсорбционных башен 5 и 8, где получают соответственно олеум и серную кислоту, а также теплообменников 6 и 9, где понижают температуру готовой продукции, изображены сборники кислоты 7 и 10, установка санитарной очистки выхлопных газов 12, труба 13 для их выброса в атмосферу и насос 11 для циркуляции кислоты в абсорбционных башнях. Таким образом, обе схемы дополняют друг друга, а в совокупности с описанием, инструкциями и детальным объяснением хода химических процессов позволяют раскрыть содержание и смысл практической технологии.

1.4. Особенности, принципы и этапы развития химической технологии

Современное производство представляет собой сложную систему. На ее верхних ступенях находятся обобщенные процессы, обобществленный труд и экономика, причем чем выше уровень иерархии, тем большая степень обобществления. На более низких ступенях труд приобретает более конкретное выражение с ярким проявлением технологии вначале обычной механической (движение и перемещение предметов труда, их обработка, перемещение готовой продукции и т. д.), а затем химической. В чем же разница между механической и химической технологией, между химическим и механическим процессами с точки зрения производства? Таких отличий принципиального характера выделим три.

Первое отличие заключается в *сущности воздействия на предмет труда* (его молекулярно-атомарный уровень), которое, в свою очередь, порождает две особенности химической технологии. Первая особенность (*неопределенность*) состоит в том, что нельзя точно указать, какой из реагентов, вступающих в групповое взаимодействие, является предметом, а какой — средством труда. Поэтому все эти реагенты условно относят к предметам труда. При этом аппаратура и трубопроводы обеспечивают изоляцию предметов труда и создают лучшие условия или повышают интенсивность процесса (катализаторы, инициаторы и др.). Технические устройства (насосы, вентиляторы, компрессоры и др.) обеспечивают перемещение предметов труда в системе. Это средства труда. К ним также условно относят всю химическую аппаратуру и трубопроводы. Вторая особенность химической технологии — *скрытность*. Глубокий уровень взаимодействия предметов труда исключает непосредственное наблюдение, контроль и управление ходом технологического процесса. Человек вынужден довольствоваться лишь результатами прошедшей реакции. Требуется предварительно затратить много времени и средств, чтобы, проведя соответствующие исследования, эксперименты и опытные проверки, найти оптимальные условия производства продукции. И хотя научная химическая технология за последние 30 лет достигла расцвета, искусство, опыт и интуиция все же играют определенную роль.

Второе отличие механической технологии от химической состоит в чрезвычайной активности большинства предметов труда, промежуточных и конечных продуктов химической промышленности (*агрессивность*). Это требует их герметизации и защиты средств труда и окружающей среды.

Третье отличие — *гибкость*, основанное на законе *единства материального мира*, позволяет широко варьировать предметы труда для получения одной и той же потребительной стоимости (замена одного вида сырья другим с получением необходимой продукции).

Неопределенность, скрытность, агрессивность и гибкость одновременно являются основными принципами проектирования и конструирования технологии и сопутствующих средств труда. Из других принципов такого рода назовем *противоток* (встречное движение предметов труда в реакторах); *максимальное использование теплоты и энергии химических превращений* (например, теплообмен), *комплексное использование сырья* (создание безотходной технологии) и *экологическую сбалансированность с природной средой*.

Предмет, задачи и определения научной и практической химической технологии при этом не меняются (см. п. 1), а вот определение теоретической несколько сужается. Теоретическая технология — это наука, изучающая возможность и целесообразность применения химических законов развития природы для преобразования материального и духовного мира человека.

Химическая технология, как отмечал академик Н. М. Жаворонков, прошла три этапа развития. На первом этапе (длился до конца XIX в.) химическая технология основывалась на чисто *эмпирических знаниях*. Господствующее положение в этот период занимала практическая технология.

Второй этап (рубеж XIX и XX вв., длился около 50 лет) характеризуется созданием *научных основ расчета* химико-технологических процессов и конструирования химической аппаратуры (зарождение научной технологии). Химическая технология приобрела современные черты и стала научной базой многих отраслей промышленности и строительства.

Третий этап начался с 50-х годов двадцатого столетия, когда главными задачами технологии стали *оптимизация и автоматизация* крупномасштабных производств на базе электронно-вычислительной техники, *комплексное использование сырья и энергии*, *комбинирование и кооперирование* разных производств с целью ликвидации загрязнения окружающей среды отходами. По мнению авторов, в этот же период происходит широкое обобщение технологических процессов, на базе которого возникла теоретическая химическая технология.

1.5. Предметы труда химической промышленности

Классификационными признаками предметов труда могут быть их происхождение, стоимость, назначение, фазовое состояние, плотность и т. д. В основу классификации обычно берут несколько из них.

По *происхождению* (генезису) сырье делят на две группы: природное и культивируемое. Каждая из групп содержит три подгруппы (минеральное, растительное и животное сырье), а каждая подгруппа — виды. Например, из культивируемого сырья, воспроизводимого человеком, назовем древесину, солому, хлопок (виды сырья растительного происхождения), жир, кости (животного происхождения), поваренную соль садовых бассейнов (минерального происхождения).

По *происхождению и стоимости* предметы труда делят на 5 классов: сырье, полупродукты, вода и воздух (вместе), материалы и отходы. Сырье — это материальные субстраты, содержащие определенное количество исходных веществ, на получение и транспортирование которых был затрачен труд. Поэтому оно обладает всеми свойствами товара. К полупродуктам относят сырье, прошедшее предварительную переработку. Поэтому стоимость их выше по сравнению со стоимостью исходного сырья. Воду и воздух выделяют в особый класс предметов труда, так как они в подавляющем большинстве случаев не являются товаром. Материалы (катализаторы, эмульгаторы и т. д.) — это готовые к производственному потреблению товары. Стоимость их иногда в десятки и даже сотни раз превышает стоимость сырья. Отходы — это либо побочные вещества, выделившиеся в результате обработки предметов труда и не являющиеся целью данного производства (например, доменные шлаки, газы, содержащие оксиды серы, и др.), либо остатки предметов труда, производства или потребления, утратившие свойства товара в процессе производства или потребления (древесные опилки, макулатура и т. д.). Они, как правило, не обладают стоимостью или их стоимость мала по сравнению со стоимостью сырья.

Широкое использование отходов и строительство предприятий комплексной переработки сырья является важнейшей экономической задачей, которую предсказывал К.Маркс еще на заре становления химической промышленности: «Всякий прогресс в области химии не только умножает число полезных веществ и число полезных применений уже известных веществ, расширяя, таким образом, по мере роста капитала сферы его приложения. Прогресс химии научает также вводить отходы процесса производства и потребления обратно в кругооборот процесса воспроизводства и создает, таким образом, материю нового капитала без предварительной затраты капитала».

С ростом масштабов производства, потребления и урбанизации использование отходов является не только эффективным, но и решает другую чрезвычайно важную проблему современности — защиту окружающей среды, поддерживает экологическое равновесие. Эта поистине золотая грань химической технологии, к сожалению, иногда не отражается экономическими расчетами и планами развития регионов, не включается в общую экономико-математическую модель прогнозирования основных направлений технического развития, в комплексные программы научных исследований и разработок. А ведь именно системный подход к экономике позволяет предвидеть ведущую роль химии в создании мощных производительных сил общества с минимальными затратами.

1.6. Продукция и основные показатели ее производства

Товары, выпускаемые химической промышленностью, делят на две группы:

предметы потребления и *средства производства*. К последним относят ту часть продукции, которая идет на производство потребительных стоимостей в других отраслях. Например, из азотной кислоты получают минеральные удобрения, а они, в свою очередь, вносятся в почву, повышая продуктивность сельскохозяйственных культур; каучуки и синтетические смолы используют для производства разнообразных материалов, из которых затем изготавливают детали машин, оборудования, транспортных и других сооружений. К предметам потребления относят ту часть химической продукции, которая непосредственно удовлетворяет потребности населения (например, синтетические моющие средства, лаки, краски, предметы широкого потребления, канцелярские принадлежности и т. д.).

Химическая промышленность выпускает примерно 85% средств производства и 15% предметов потребления. Подавляющая часть (98,6%) первых распределяется между следующими отраслями народного хозяйства: промышленностью (69,7%), сельским и лесным хозяйствами (14,9%), строительством (7,9%), транспортом и связью (6,1%). Это основные рынки сбыта химических товаров.

Наиболее важными технико-экономическими показателями работы химических предприятий являются следующие: качество выпускаемой продукции, мощность аппаратов, установок и предприятия в целом, производительность труда, объем производства, степень интенсификации работы аппаратов и автоматизации, капитальные и удельные капитальные затраты, фондоотдача, себестоимость продукции, затраты ресурсов на единицу готовой продукции, коэффициент использования сырья, материалов, энергии, воды и оборудования.

Качество химической продукции во многих случаях определяется концентрацией основного вещества и его чистотой. На качество высокомолекулярных соединений (ВМС) влияет также строение молекул и физико-механические свойства. Качество продукции оговаривается государственными (ГОСТ) или отраслевыми (ОСТ) стандартами, в которых учитываются требования потребителей, возможности производства, передовой опыт и мировые достижения по производству конкретного товара. Требования к новым видам продукции, на которые еще не разработаны ГОСТы и ОСТы, устанавливаются ведомственными техническими условиями (ТУ) или стандартами предприятия (СТП). Нарушение или отклонение от стандартов и технических условий преследуется законом.

Показателем, характеризующим эффективность работы машины, аппарата, установки, цеха или завода, является *производительность* — количество выпущенной продукции (реже — переработанного сырья) в единицу времени.

Она измеряется обычно в тоннах (или килограммах) за час, сутки, год (соответственно часовая, суточная, годовая производительность). Максимально возможная (потенциальная) производительность называется *мощностью*. Укрупненные экономические расчеты для предприятий, выпускающих более пяти наименований химической продукции, ведут обычно в денежном выражении.

Аналогично измеряется *производительность труда*. Это отношение количества выпускаемой продукции (в тоннах, килограммах или гривнах) за определенный промежуток времени к затратам труда за тот же промежуток времени. Затраты труда могут быть выражены либо количеством рабочих, принимавших

участие в выпуске данного объема продукции, либо суммарными затратами рабочего времени (обычно в часах) на выпуск этой продукции.

Для сравнения аппаратов и процессов одного назначения пользуются *показателем интенсификации*. *Интенсивность* — это производительность, отнесенная к какой-либо величине, характеризующей существо процесса или аппарата. Скажем, реакторы, теплообменники и другие химические аппараты различаются между собой реакционными объемами, площадями взаимодействия фаз и другими рабочими параметрами. Поэтому интенсивность чаще всего измеряют отношением производительности к полезному объему или площади поверхности контакта фаз обогрева. Интенсивность работы аппаратов, зависящая от полноты протекания и скорости реакции, совершенства принципа их действия, степени механизации и автоматизации, достигается совершенствованием каталитических процессов и конструкции аппаратов на базе научно-технического прогресса, рационализации и изобретательства. Большую роль при этом играет автоматизация производства и создание АСУТП.

Капитальные вложения — это совокупные затраты, направленные на расширенное воспроизводство основных производственных фондов. К основным производственным фондам относят ту часть средств производства, которая служит длительное время: здания (производственные корпуса цехов, складские помещения, лаборатории, гаражи и т. д.), сооружения (градирни, бункера, газгольдеры, плотины, резервуары, мосты, дороги и т. д.); передаточные устройства (нефте- и газопроводы, водораспределительные, электро- и теплосети, линии связи и др.); машины и оборудование, в том числе силовое (для выработки и преобразования энергии, компрессоры, турбины, трансформаторы, электродвигатели и т. д.); рабочие машины (колонны, башни, сушилки и другие аппараты, подъемно-транспортные машины и оборудование), измерительные, регулирующие и контролирующие приборы и устройства, лабораторное оборудование, вычислительную технику, прочие машины и оборудование, не вошедшее в предыдущие группы; транспортные средства (тепловозы, вагоны, суда, автомобили и т. д.); инструменты (орудия ручного труда, пресс-формы, электро-вибраторы, подвески и приспособления к машинам и т. д.); производственный инвентарь и принадлежности (рабочие столы, верстаки, баки, чаны и т. д.), хозяйственный инвентарь.

Капитальные вложения складываются из затрат на приобретение, транспортировку, строительство и монтаж основных фондов, а также прочих капитальных затрат (проектно-изыскательские работы, подготовка кадров, осуществление технического надзора за строительством и т. д.). Остальные затраты производства, в том числе на предметы труда и сам труд, относят к оборотным фондам предприятия. В химической промышленности основные производственные фонды составляют около 90% общей стоимости производственных фондов.

Отношение суммы капитальных затрат к годовой производственной мощности предприятия, выраженной в натуральных (реже денежных) единицах, называют *удельными капитальными вложениями*, а обратный показатель — количество продукции, производимой на одну гривню стоимости основных фондов, — *фондоотдачей*. Это один из основных показателей эффективности капитальных вложений. *Амортизационный фонд* — это денежные средства, предназначенные для возмещения стоимости износа основных производственных фондов. Амортизационные отчисления (амортизация) включаются в себестоимость

продукции. Они рассчитываются по нормативам, устанавливаемым директивами правительства.

Себестоимость продукции представляет собой денежное выражение всех затрат по ее изготовлению и реализации (полная себестоимость) или затрат лишь на производство продукции (фабрично-заводская себестоимость). Соотношение между различными видами (статьями) затрат, составляющих себестоимость, — *структура себестоимости* (табл. 1.1) — отражает степень материало-, энерго-, трудо- и фондоемкости продукции. По статье «Вспомогательные материалы» в химической промышленности учитываются лишь затраты на тару и тароупаковочные материалы. Все остальное (например, катализаторы, эмульгаторы, химические реактивы для повышения качества продукции) включено в статью «Сырье и основные материалы».

Анализ данных, проведенный сравнением отраслевых показателей затрат со средними по промышленности (табл. 1.1), показывает, что перед различными отраслями химической промышленности, кроме общих, стоят специфические задачи. Например, для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности характерны задачи лучшей организации ремонтных работ и защиты аппаратуры (большие затраты на амортизацию — 36,3%), снижения транспортных издержек и расходов на электроэнергию (затраты на нее в четыре раза больше, чем в среднем по промышленности: сравните 10,3 и 2,5%; для горно-химической — механизация и автоматизация процессов производства (большие затраты на заработную плату — 29,5%), совершенствование внутриотраслевых и межцеховых перевозок (повышенные затраты на вспомогательные материалы — 20,5%), увеличение надежности и долговечности средств производства и лучшее их использование (сравнительно большие затраты на амортизацию — 23%).

Об успехах отраслей и предприятий можно судить лишь при учете фактора времени и сравнении показателей их работы с показателями передовых предприятий. Чтобы учесть фактор времени, следует рассматривать изменение показателей за определенный период (по годам, кварталам, месяцам, декадам), т. е. в динамике. Сравнение ведут обычно по статистической отчетности.

Для экономических расчетов пользуются *расходными коэффициентами*. Это затраты, приходящиеся на единицу готовой продукции (чаще всего на 1 т). Они бывают теоретическими, плановыми, нормативными и фактическими. Фактические затраты получают по данным материальной и аналитической отчетности, остальные рассчитывают по различным методикам, основанным на данных материального, теплового, энергетического и экономического балансов.

Таблица 1.1. Структура себестоимости продукции (в процентах к итогу всех затрат на производство)

Вид затрат	По промышленности в целом	В том числе по отраслям химической промышленности						
		Химическая и нефтехимическая	Азотная	Нефтедобывающая	Содовая	Основной химии	Горно-химическая	Пластических масс
Сырье и основные материалы	64,6	57,0	25,0	-	19,0	51,0	3,0	68,5
Вспомогательные материалы	4,5	6,9	10,0	5,3	9,5	7,0	20,5	4,7
Топливо	3,7	1,6	1,5	2,2	15,0	2,5	5,0	0,8
Энергия	2,5	8,9	29,5	10,3	15,0	10,0	11,0	4,5
Амортизация	5,5	8,3	15,5	36,3	13,5	11,0	23,0	5,0
Заработная плата с отчислениями на страхование	14,8	12,4	12,5	9,3	20,5	12,5	29,5	12,0
Прочие затраты	4,4	4,9	6,0	36,6	7,5	6,0	8,0	4,5
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

О глубине протекания реакции в реальных условиях производства, которая характеризует коэффициент использования сырья, энергии и другие показатели процесса, судят по степени превращения сырья, выходу продукции и показателю селективности (избирательности). *Степень превращения сырья* — это отношение количества вещества, вступившего в реакцию, к исходному количеству (в процентах). *Выход продукции* — это отношение количества полученного продукта к максимально возможному количеству при тех же условиях (в процентах). *Показателями селективности*, представляющими собой процентное отношение количества целевого продукта к общему количеству полученных продуктов, пользуются лишь для сложных процессов.

1.7. Охрана труда и окружающей среды

Охрана труда в Украине оговорена статьей 43 Конституции (Основного Закона): «Каждый имеет право на надлежащие, безопасные и здоровые условия труда...». Контролирующие органы следят за соблюдением трудового законодательства, выполнением правил техники безопасности и производственных инструкций. Они,

кроме того, совместно с профсоюзами. Государственным комитетом Украины по надзору за охраной труда, Санитарно-эпидемиологической службой и другими учреждениями и организациями разрабатывают комплексные мероприятия по улучшению условий труда и строго контролируют их выполнение. В основе этих мероприятий лежит стремление предупредить и устранить аварии, травмы, профессиональные заболевания и отравления.

Значительное внимание в нашей стране уделяется проблеме защиты окружающей среды в соответствии со статьями 50, 66 Конституции Украины: «Каждый имеет право на безопасную для жизни и здоровья окружающую среду и на возмещение причиненного нарушением этого права вреда.... Каждый обязан не наносить вред природе, культурному наследию, возмещать причиненные им убытки». В химической промышленности, более всего связанной с природной средой, эта задача решается по следующим направлениям:

- 1) комплексное использование сырья с минимальным количеством отходов;
- 2) создание безотходной технологии на базе новых видов сырья и энергии;
- 3) использование воды по замкнутому циклу;
- 4) разработка новых методов и средств борьбы с выбросами вредных веществ в атмосферу;
- 5) создание для сельского хозяйства инсектицидов избирательного действия;
- 6) разработка приборов, систем наблюдения и контроля за состоянием окружающей среды.

В нашей стране на каждом химическом предприятии сооружены системы очистки, где используются механические, физические, химические, биологические и комбинированные методы. Затраты на очистные сооружения составляют иногда 30 — 50% общих капитальных вложений.

Биохимическая очистка воды (используется определенный вид микроорганизмов) является заключительной стадией после механической или физико-химической очистки (отстаивание, фильтрование, процеживание, экстракция, выжигание, адсорбция и др.). Для обезвреживания газов применяют в основном фильтрацию, мокрую и сухую электроочистку, абсорбцию, адсорбцию и каталитическую очистку.

Исследования, проведенные на Одесском нефтехимическом комплексе и в Шосткинском объединении «ХИМПРОМ», позволяют распространить опыт работы бессточных систем водоснабжения и контроля среды не только в химической, но и в других отраслях промышленности. Обобщение опыта работы передовых предприятий, объединений и отраслей необходимо, кроме того, для научно обоснованного проектирования современных сложных промышленных комплексов и предприятий. Оно ведется с обязательным применением экономико-математических методов и моделей. Для проектирования химико-технологических процессов и аппаратов используют, кроме математических, и физические методы. Если же разрабатывают новые методы производства, пользуются лабораторными исследованиями с последующим переходом к натуре на базе масштабных соотношений и критериальных уравнений связи.

1.8. Основные задачи развития химической промышленности

В Украине создан мощный потенциал химической индустрии, который в настоящее время используется на 30 — 40% не более как из-за отсутствия сырья (нефтяная и газовая промышленность, а также связанные с ними подотрасли), так и рынков сбыта. Последняя проблема может быть решена структурной перестройкой химической промышленности. Эта задача может быть сформулирована так: изменить структуру производства химической продукции в сторону увеличения доли предметов потребления с 15% хотя бы до 30 — 35%. Параллельно следует наращивать объемы производства, расширять ассортимент и улучшать качество продукции, снижать ее себестоимость. Выполнение данных задач тесно связано с повышением производительности труда в химической промышленности путем технического перевооружения отрасли, которое идет по двум основным направлениям:

1. Применение в широких масштабах агрегатов и аппаратов большой единичной мощности; непрерывных, как правило, одностадийных технологических процессов с максимальным использованием сырья и энергии химических превращений; высокоэффективных каталитических систем с максимальным выходом продукта; полной автоматизации производства на основе АСУ 111 и автоматизации управления на основе создания АСУ.

2. Разработка, проектирование и внедрение в производство безотходной, сбалансированной с окружающей средой технологии; новых методов очистки сточных вод и вредных газов, выбрасываемых в атмосферу.

В области теоретической и научной технологии центральное место занимают такие проблемы, как получение белков из углеводов и органических веществ, синтез и получение новых материалов, изыскание принципиально новых каталитических систем, позволяющих вести процессы при обычных условиях с высоким выходом целевых продуктов. Использование нормальных условий без снижения интенсивности процессов позволило бы резко сократить затраты топлива и энергии, по которым (табл. 1.1) современная химическая промышленность относится к наиболее энергоемким отраслям народного хозяйства. Другая проблема предполагает изыскание материалов с необходимыми свойствами, которых нет в природе: например, получение пластмасс, не дающих перерабатываемых отходов после их использования в качестве тароупаковочных материалов; выпуск токопроводящих материалов, высокоселективных мембран, несминаемых, термо- и морозостойких материалов, высокоэффективных защитных покрытий металлов и т. д. Решение первой проблемы помогло бы ликвидировать дефицит кормов в животноводстве и т. д.

Глава 2. ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Сложность современной технологии требует ее изучения на различных уровнях организации. Для инженерно-экономических расчетов и обоснований исходным является уровень стадий и аппаратов. С него начинают проектирование конкретного производства, выбор возможных его вариантов, способов получения химической продукции и последующее технико-экономическое обоснование наиболее эффективного и выгодного варианта и способа. Отрасль химического

машиностроения также специализируется на выпуске стандартного оборудования, машин, аппаратов и оснастки именно для отдельных «чистых» процессов (механических, гидромеханических, тепловых, массообменных и т. д.) либо комплектов такого оборудования (установок) различной мощности для наиболее отработанных и широко применяемых в народном хозяйстве технологических фаз и циклов. Примерами последних могут служить установки для получения кислорода разделением воздуха, электротехническое оборудование и др. На базе стандартного оборудования, инженерных расчетов и обоснований производительности, качества продукции, параметров и т. д. подбирают, комплектуют и формируют фазы, технологический цикл, производственные процессы и соответственно отделения, участки, цехи и завод в целом. Важное значение в совершенствовании химических процессов и аппаратов имели работы М.В.Кирпичева, И.А.Тищенко, А.Г.Касаткина, В.В.Кафарова, Н.И.Гальперина, А.И.Плановского, П.Г.Романкова и др. В настоящее время химическая промышленность располагает мощными производительными силами, полностью механизированными и автоматизированными производствами. Однако чрезвычайное многообразие современных средств труда химической технологии затрудняет полное их рассмотрение. Поэтому данная глава посвящена лишь типовым процессам и аппаратам, которых, кроме того, нет и в учебниках по другим комплексным отраслям (горному делу, металлургии и машиностроению).

2.1. Механические процессы

Перемещение, разделение и смешение жидкостей и газов, изучаемых гидравликой, относятся к *гидродинамическим процессам*. Перемещение жидкостей и газов по трубопроводам происходит вследствие разности давления на их концах, создаваемой центробежными, вихревыми, пропеллерными, поршневыми или шестеренчатыми насосами (для жидкостей) и вентиляторами, компрессорами, газодувками или вакуум-насосами различных конструкций (для газов). Принцип действия большинства из них рассматривается в учебниках по горной механике и горной технологии.

Разделение неоднородных (гетерогенных) систем, состоящих из двух или нескольких фаз, протекает по-разному в зависимости от вида системы. По физическому состоянию фаз в системе различают: суспензии, эмульсии, пены, дымы и туманы. Первые три системы представляют собой жидкости, в которых во взвешенном состоянии соответственно находятся твердые частицы, капельки другой жидкости, не растворяющейся в основной, и пузырьки газа. Две оставшиеся системы — это газы, в которых во взвешенном состоянии находятся соответственно твердые частицы и капельки жидкости. Совокупность включений при этом называют *дисперсной фазой*, а жидкость или газ, в которых они содержатся, — *дисперсионной средой*. Для разделения таких систем применяют методы осаждения, фильтрования, центрифугирования, мокрого разделения, электроочистки. Первые три метода используют в основном для разделения жидких систем, остальные — для газов. Осаждение дисперсной фазы может протекать под действием силы тяжести (*отстаивание*), центробежной или электростатической силы либо их сочетания.

Отстойники непрерывного действия (рис. 5а) снабжены механическим устройством для выгрузки диспергированной фазы (шлама). Они состоят из двигателя и мешалки 3 с гребками. При повороте мешалки по часовой стрелке гребки перемещают осевшие твердые частицы по дну резервуара 1 к его центру, где размещено отверстие 4 для выгрузки шлама, осветленная жидкость стекает по кольцевому желобу 2.

Резервуары многоярусных отстойников расположены друг над другом в виде башни, в центре которой сквозь выгрузное отверстие проходит общий вал для мешалок. Скорость вращения мешалок не должна превышать 0,015—0,50 мин.⁻¹, чтобы гребки не нарушали процесса осаждения. Диаметры резервуаров могут быть от 1,8 до 120 м. В последнем случае мешалку изготовляют в виде мостовой фермы.

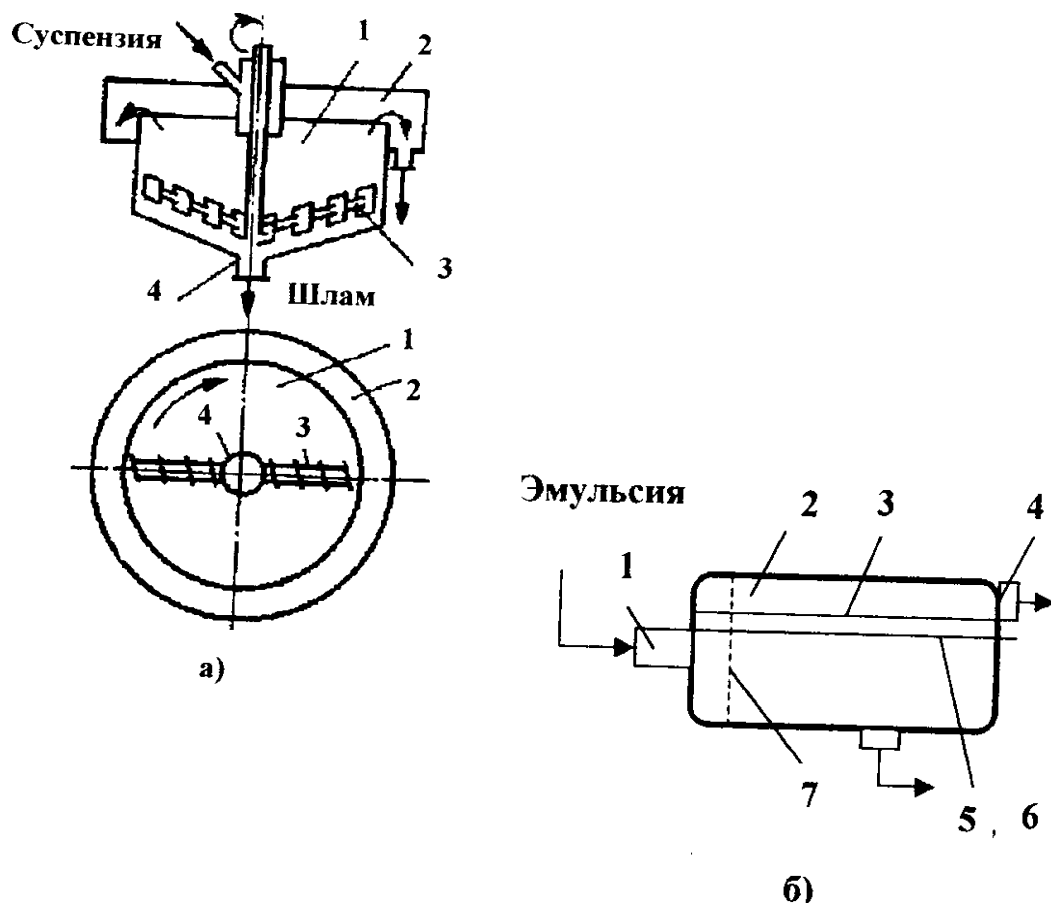


Рис. 5. Схемы отстойников непрерывного действия для разделения:
 а — суспензий; б — эмульсий

В отстойнике непрерывного действия для разделения эмульсии (рис. 5, б) перегородка 7 с отверстиями равномерно распределяет смесь, поступающую из штуцера 1, по сечению резервуара 2, чтобы создать ламинарное и очень медленное движение разделяемое поверхностями 5 и 3 тяжелой и легкой фаз к отводящим штуцерам 6 и 4 соответственно.

Отстаивание, являясь наиболее грубым, но вместе с тем дешевым способом, широко используется на начальных стадиях технологического процесса разделения дисперсных систем.

Фильтрация, применяемое для более тонкого разделения суспензий и дымов, осуществляют с помощью пористых материалов, выполненных в виде перегородок и способных задерживать твердую фазу. Поскольку перегородки создают большое сопротивление движению жидкости или газа, то для его преодоления на входе и выходе из фильтра должна быть создана разность давлений. По способу осуществления разности давлений различают *вакуум-фильтрацию* и *фильтрацию*

под давлением. Первое чаще всего применяют для разделения суспензий, второе — для дымов (пыли).

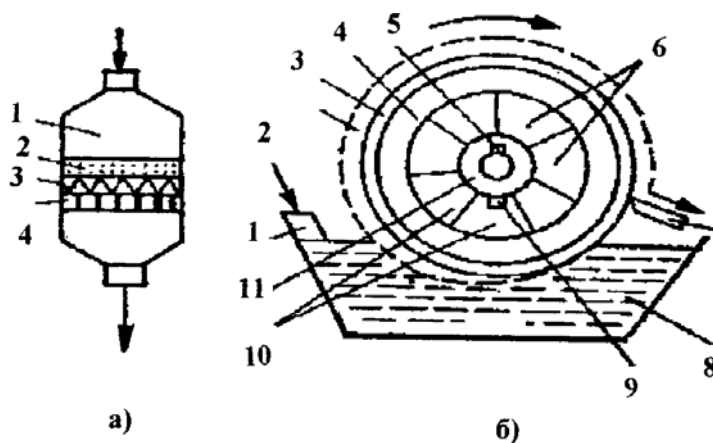


Рис. 6. Схема фильтра для разделения гетерогенных систем:
а — периодического действия; *б* — непрерывного действия (вакуум-фильтр)

Простейший фильтр периодического действия (рис. 6, а) состоит из корпуса 1 и пористой перегородки 2, укрепленной на перфорированном дне 4. Осадок 2 можно удалить, лишь отключив аппарат, что создает неудобства. Поэтому более распространены фильтры непрерывного действия. Их днища выполняют в виде вращающегося барабана, бесконечной ленты либо диска (соответственно барабанный, ленточный и дисковый фильтры). Работу, например, барабанного вакуум-фильтра (рис. 6, б) обеспечивают: двигатель, вращающий барабан 4; вакуум-насос, подключенный к штуцеру 9, и компрессор, подсоединенный к штуцеру 5 распределительной головки 11. Компрессор, нагнетая воздух в правые верхние секторы 6, способствует отжатию осадка 2 и лучшему снятию его ножом 7 с фильтрующей ткани 3, укрепленной на образующей перфорированной поверхности барабана. Если нагнетать подогретый воздух, то можно одновременно сушить осадок. При медленном вращении барабана в корыте 8, куда через штуцер 1 поступает суспензия, секторы барабана поочередно проходят вначале зону фильтрации 10 (вакуум), затем зону отдувки (сушки) 6. Диаметр барабана достигает 3 м, а поверхность фильтра — 40 м².

Центрифугирование — это процесс разделения гетерогенных систем в поле центробежных сил, создаваемых быстрым вращением смеси. Непрерывно действующая центрифуга (рис. 7, а) состоит из корпуса 1, разделительной стенки 4, вала ввода суспензии 9, на который свободно посажен конический барабан 3 и наглухо — вал 11 со шнеком 12. Скорость вращения барабана значительно больше скорости вращения шнека. Суспензия, поступающая через вентиль 8, под действием центробежной силы выбрасывается через окна 7 и «отстаивается» у стенки барабана. Осадок выдавливается шнеком 12 через окна 14 в шламовый отсек 2 и далее через штуцер 13 в сборник. Через отверстия 6, расположенные ближе к оси вала 9, в отсек 5 и штуцер 10 уходит фильтрат.

Принцип работы сепаратора аналогичен (рис. 7, б): под действием центробежных сил, создаваемых вращением ротора 1, более тяжелая фракция, сосредоточенная у стенок, отводится через окна 4, а более легкая, расположенная ближе к оси ротора, — через отверстия 3. Для разделения фаз служат конические перегородки 5 и 6. Эмульсия поступает через трубу 2.

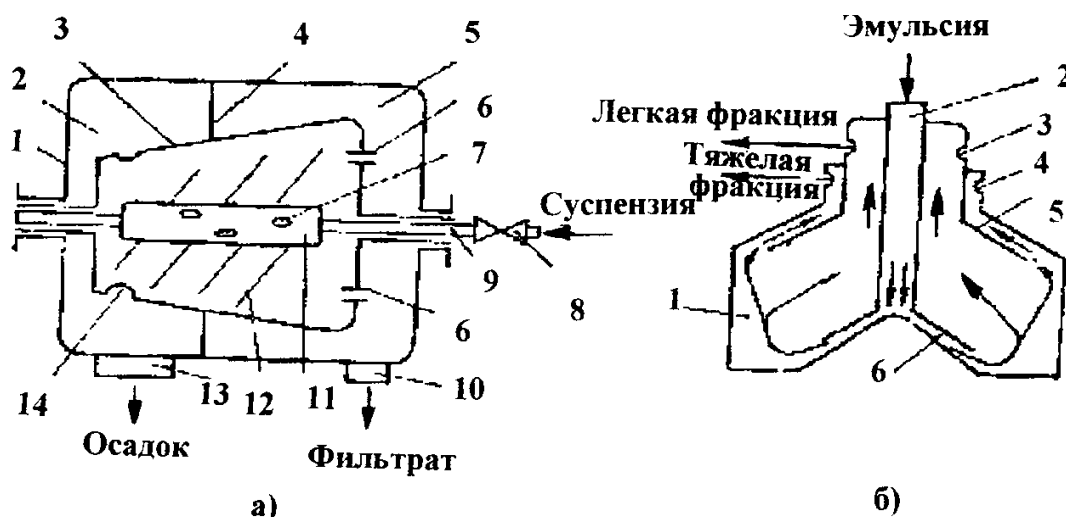


Рис. 7. Схема разделения систем в поле центробежных сил с использованием:

а — центрифуги для суспензий; *б* — сепаратора для эмульсий

Для предварительной (грубой) очистки газов от пыли и капелек жидкости применяют пылеосадительные камеры и циклоны, для более качественной — фильтры различного устройства (рукавные, керамические и др.), а для тонкой — мокрые и сухие электрофильтры.

Смешение, необходимое для интенсификации химических, тепловых и массообменных процессов, а также для приготовления растворов, эмульсий, суспензий, паст или сложных порошков, применяется во всех химических производствах. Способы реализации процесса смешения и конструкции аппаратов зависят от фазового состояния предметов труда. Наиболее распространено смешение жидких фаз (рис. 8).

Для смешения сыпучих материалов и паст чаще всего используют шнековые и барабанные, реже — центробежные и вибрационные смесители. Первые состоят из неподвижного цилиндрического корпуса и вращающегося внутри него вала-шнека, на котором по спирали укреплены лопасти. Барабанный смеситель, не имея вала-шнека, вращается сам, лопасти же крепятся на внутренней образующей поверхности барабана. Материалы загружают с одного, а выгружают смесь с противоположного торца барабана. Аналогично протекает загрузка — выгрузка компонентов в шнековом аппарате.

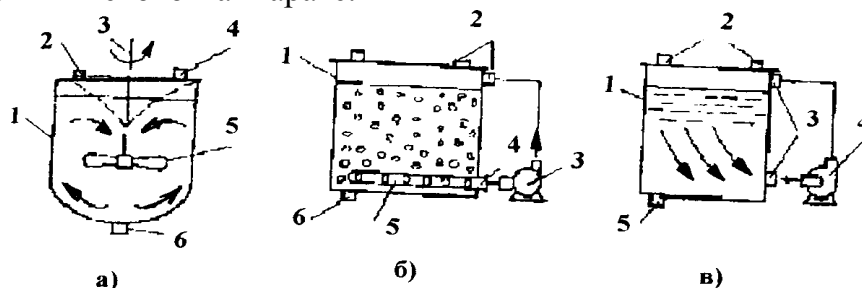


Рис. 8. Схемы перемешивания в жидкой фазе:

- а*) механическое: 1 — корпус аппарата; 2, 4, 6 — штуцеры; 3 — вал; 5 — мешалка; *б*) барботажное: 1 — корпус аппарата; 2, 4, 6 — штуцеры; 3 — компрессор; 5 — перфорированная труба; *в*) циркуляционное: 1 — корпус аппарата; 2, 3, 5 — штуцеры, 4 — насос

Центробежные и вибрационные смесители, не обладая высокой надежностью и долговечностью работы, вместе с тем требуют больших затрат средств на специальные мероприятия по защите людей от шума. Поэтому они постепенно вытесняются аппаратурой, где используются ультразвуковые колебания, пульсация и др. (см. гл. 2, п. 6).

2.2. Теплообменные процессы

К процессам, изучаемым теплотехникой, относят *нагревание, охлаждение, конденсацию, выпаривание и кристаллизацию*. Все они связаны с переносом теплоты — теплообменом, движущей силой которого является разность температур, причем теплота переходит от более нагретого к менее нагретому телу. Это происходит благодаря *теплопроводности* (контактной передаче теплоты при соприкосновении тел), *конвекции* (движущемуся потоку газов или жидкостей между телами с разной температурой) или *тепловому излучению* (электромагнитным волнам инфракрасной части спектра).

Источниками теплоты чаще всего служат топочные газы (продукты сгорания топлива), продукты реакции и реже электроэнергия. Устройства для получения теплоты называют *печами* и *котлами*. Они бывают различной конструкции в зависимости от вида потребляемой энергии и принципа теплопередачи. Большая их часть описана в курсе технологии металлургии и машиностроения, а характеристика специфических дана далее (см. главы 3 и 4). На многих химических производствах непосредственный нагрев недопустим из-за загрязнения, коррозии, возможности химических превращений и т. д. Поэтому обычно используют промежуточные теплоносители: водяной пар, воздух, минеральные масла, легкоплавкие металлы и другие доступные, дешевые, термостойкие, негорючие и нетоксичные вещества. Аппараты, в которых происходит передача теплоты, называются *теплообменниками*. Наиболее распространены *кожухотрубные* и *рубашечные* теплообменники, реже встречаются *пластинчатые, оребренные, спиральные* и др.

Кожухотрубные теплообменники (рис 9), отличающиеся большим разнообразием конструкций, по принципу работы аналогичны: один из агентов (I) движется внутри трубы, другой (II) — снаружи, омывая пучок труб (рис. 9, а) или отдельную внутреннюю трубу (рис 9, б). Межтрубное пространство кожухотрубного теплообменника может быть разделено на несколько отсеков, каждый из которых имеет свой вход — выход. Такая конструкция позволяет вести теплообмен со многими агентами (многоходовый теплообмен).

Рубашечные теплообменники (рис. 9, в) чаще всего встречаются в реакторах небольшого объема. Если корпус реактора нужно охлаждать, то агент подводят к штуцеру 3, если нагревать, — к штуцеру 5.

Пластинчатые теплообменники применяют для охлаждения жидкостей и газов, оребренные — для подогрева газов (калориферы), воздушные, представляющие собой пучок труб и вентилятор, обдувающий наружную поверхность, — для конденсации и охлаждения паро-, газообразных и жидких сред, имеющих температуру до 300°C и давление до 6 МПа.

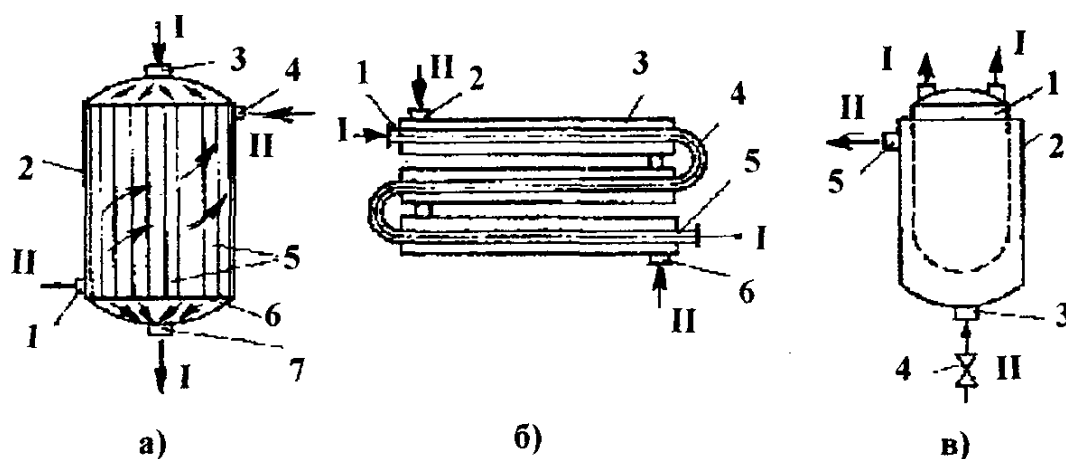


Рис. 9. Схемы теплообменников:

а) кожухотрубного: 1,3,4,7— штуцеры; 3 — кожух, 5 — труба;
6 — трубчатая решетка; б) типа «труба в трубе»: 1,2,5,6— штуцеры;
3,4 — трубы наружная и внутренняя; в) рубашечного: 7 — корпус реактора; 2
— рубашка; 3,5 — штуцеры; 4 — вентиль

Пар низкого давления можно конденсировать в барометрических установках (рис. 10). Основная часть установки — конденсатор 4 — это колонна с внутренними полками, по которым стекает вода, образуя завесу из струй, брызг и капель. Она поглощает охлаждающийся и конденсирующийся пар, а газовый компонент отсасывается вакуум-насосом 5. По трубе 6 вода самотеком поступает в сосуд 7 (барометрический ящик). Система «труба 6 — сосуд 7» при этом образует гидравлический затвор для колонны, работающей под вакуумом. Данный метод называется *сухой конденсацией* (газы отсасываются отдельно от жидкости). Если же оба компонента (жидкость и газ) откачиваются вместе, то такой метод называют *мокрой конденсацией*.

В современных мощных технологических установках для охлаждения и конденсации компонентов широко применяют воздушные теплообменники (холодильники). Их эксплуатация дороже по сравнению с эксплуатацией колонных, однако в результате резкого увеличения производительности в целом достигается большой экономический эффект (см. гл. 3, п.6).

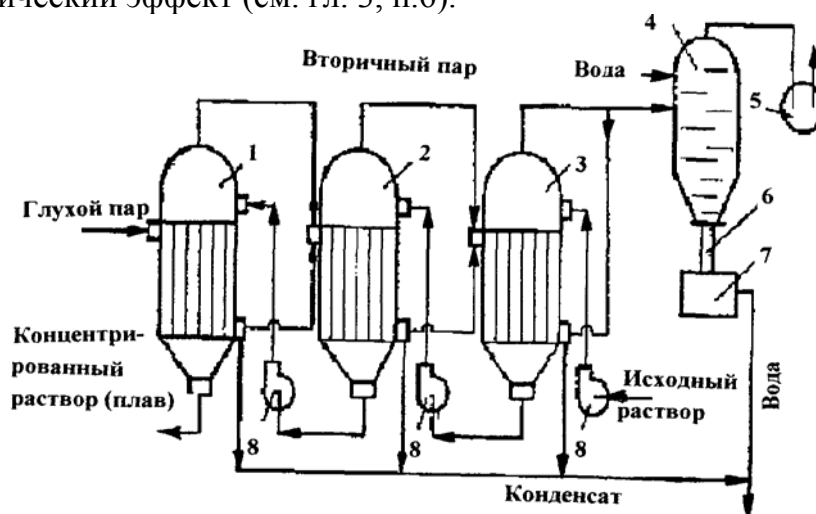


Рис. 10. Схема многокорпусной противоточной вакуум-выпарной установки с конденсатором

Выпаривание — это процесс увеличения концентрации нелетучих веществ вследствие удаления растворителя при нагревании смеси (раствора), подаваемой насосами 8. Аппараты 1, 2 и 3 (рис. 10), предназначенные для этого процесса, называют *выпарными*. Если к тому же испарившийся растворитель принудительно откачивают насосом 5, то такие аппараты именуют вакуум-выпарными. Теплоносителем служит обычно пар (чаще острый, реже — глухой). Острый пар нагревает смесь непосредственно, а глухой — стенки сосуда, в котором он находится. Наиболее распространены многокорпусные вакуум-выпарные аппараты, в которых острый пар, соединяясь с вновь образовавшимся (вторичным паром), передается последовательно из одного аппарата в другой. Этим экономится топливо. Обычно оптимальное число выпарных аппаратов и требуемую мощность вакуум-насоса рассчитывают так, чтобы сумма всех затрат (капитальных и эксплуатационных) была минимальной при необходимой производительности установки.

Кристаллизация — это процесс выделения твердой фазы из раствора или расплава. Кристаллизация из расплава более характерна для металлургии, из раствора — для химической промышленности. Выделить твердую фазу можно двумя основными способами: *изменением температуры* и *удалением части растворителя*. Первый способ пригоден для веществ с переменной растворимостью: жидкость нужно либо нагревать (отрицательная растворимость вещества), либо охлаждать (положительная). По второму способу растворитель удаляют испарением или вымораживанием (реже). Существуют комбинированные способы кристаллизации: охлаждение с одновременным испарением части растворителя, охлаждение под вакуумом и др. Для реализации этих процессов применяют кристаллизаторы и вакуум-кристаллизаторы, которые конструктивно аналогичны соответственно выпарным и вакуум-выпарным установкам, также соединенным в каскады. Чтобы избежать инкрустации (отложение кристаллов на теплопередающих поверхностях аппаратов), обычно увеличивают скорость движения раствора, что усложняет конструкцию каскадов. Кристаллы отделяют на центрифугах или фильтрах, а затем сушат.

2.3. Массообменные процессы

Абсорбция, адсорбция, перегонка, ректификация, сушка и экстракция — основные разновидности массообменных процессов, которые сопровождаются переходом вещества из одного фазового состояния в другое. Они аналогичны теплообменным, но определить поверхность раздела фаз часто не удастся из-за ее непостоянства. Движущую силу процессов массопередачи определяют разностью концентраций фаз.

Абсорбция — это процесс поглощения веществ из газовых или парогазовых смесей жидкостями (абсорбентами). Обратный процесс — выделение из жидкостей растворенного газа — называют *десорбцией*. Если между газом и жидкостью, кроме того, существует химическое взаимодействие, то процесс называют, *хемосорбцией*. Аппараты, в которых идут данные процессы, называют *абсорберами*. По способу создания поверхности контакта между фазами их подразделяют на: *поверхностные*, *пленочные* и *распиливающие*, а по конструкции — на *тарельчатые*, *посадочные* и *механические*. Аналогичные аппараты применяют для остальных массообменных процессов, поскольку они требуют развитой поверхности контакта фаз. Абсорберы работают обычно на принципе противотока. Количество аппаратов в каскаде зависит

от требуемой степени абсорбции, растворимости газов в абсорбенте, условий поглощения и необходимой мощности установки. Поверхностные абсорберы обеспечивают достаточную производительность лишь для хорошо растворимых газов или паров сорбируемого вещества, что бывает редко. Чаще всего используют насадочные и тарельчатые абсорберы (рис. 11).

Абсорбционная установка (рис. 11а) состоит, как правило, из двух последовательно (по ходу газа) включенных колонн 1 и 3, внутри которых размещена насадка 4 на перфорированных днищах. Колонны орошаются жидкостью-абсорбентом, подача которого регулируется автораспределителями 2, 5 и вентилями 10. Абсорбент, охлаждаясь в теплообменнике 9, сборнике-холодильнике 7 и холодильнике 11, движется по замкнутой схеме (перегоняется насосами 8). Очистка абсорбента от примесей происходит в десорбере 6, подогреваемом встроенным теплообменником. Регенерированный абсорбент вновь возвращается на орошение колонны 3. В таких случаях требуется лишь пополнять потери абсорбента, а абсорбируемый компонент получают в десорбере.

Насадку изготовляют из керамики, пластмасс и других материалов, придавая ей такую форму, чтобы поверхность контакта стекающей жидкости и газа была максимальной при наименьшем сопротивлении движению газа.

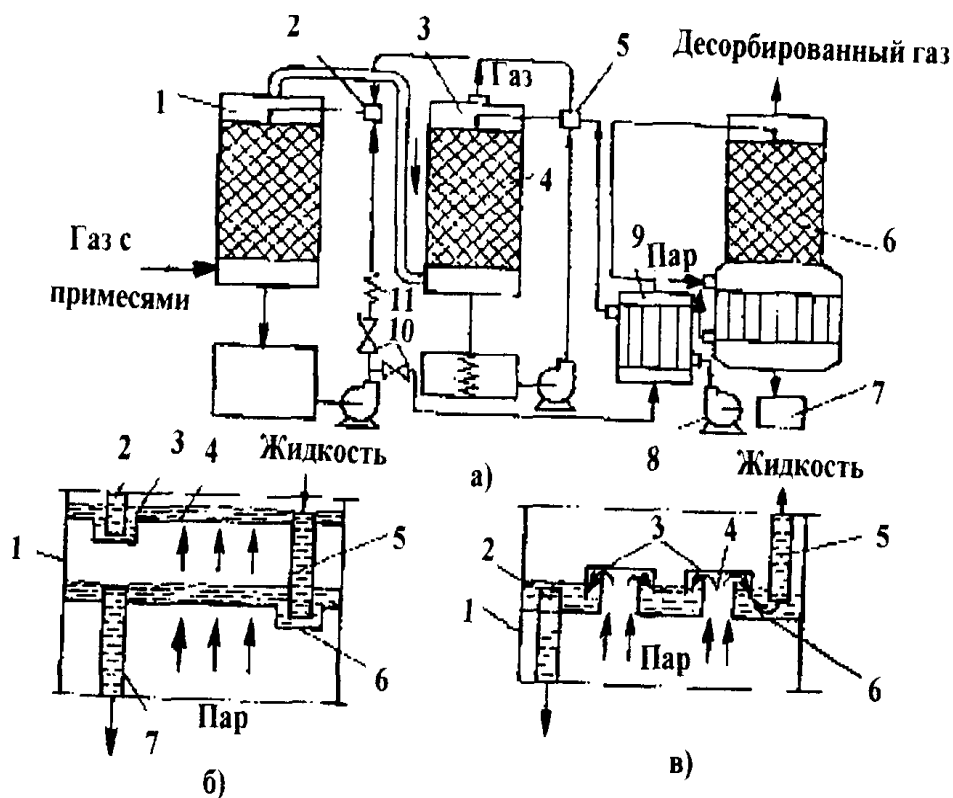


Рис. 11. Схемы аппаратов для реализации массообменных процессов:

а — абсорбционной установки из насадочных колонн с рециркуляцией и десорбцией; б — тарельчатой сетчатой колонны: 1 — корпус;

2,5,7 — переточные трубы; 3,6 — стаканы; 4 — сетка; в — тарельчатой колпачковой колонны: 1 — корпус; 2,5 — переточные трубы, 3 — колпачок; 4 — паровой патрубок; 6 — тарелка.

Контактные устройства колонн конструируются в виде тарелок, из которых наиболее распространены сетчатые и колпачковые (рис. 11 б, в) как достаточно эффективные, дешевые и несложные в изготовлении.

Адсорбция — это процесс избирательного поглощения одного или нескольких компонентов из жидкой или газовой систем твердым веществом — *адсорбентом*. Для поглощения летучих растворителей и паров органических веществ чаще всего используют активированный уголь, для сушки газов — силикагели и цеолиты, для очистки воды от растворенных солей — иониты.

Адсорберы устроены аналогично насадочным абсорберам (рис. 11, а), а работают как фильтры (обычно с неподвижным слоем адсорбента). Все они периодического действия: после насыщения адсорбент должен быть восстановлен (регенерирован) обратным процессом — десорбцией. Последняя протекает при нагреве адсорбента острым паром, который отгоняет поглощенные вещества. Затем адсорбент сушат, охлаждают и используют снова. При этом десорбер не демонтируют. Для непрерывных адсорбционных процессов требуется как минимум два аппарата (один — в работе, другой — на регенерации), что увеличивает удельные капиталовложения.

Перегонка и ректификация основаны на различии температур кипения фракций, составляющих жидкость. Простая перегонка — это одноактный процесс частичного испарения низкокипящей (НК) фракции с последующей конденсацией образовавшихся паров, а ректификация — это процесс многократного (или непрерывного) испарения и конденсирования исходной смеси в колоннах тарельчатого типа. Жидкость, полученную в результате этого, называют *дистиллятом*, или *ректификатом*, а не испарившуюся высококипящую (ВК) часть — *остатком*.

Реализуют эти процессы с помощью трубчатых печей, теплообменников, ректификационных колонн, конденсаторов и холодильников. Часто холодильники и конденсаторы конструктивно объединяют на колонне в один агрегат, снабженный большим количеством контрольно-измерительных приборов и средств автоматизации. Перегонка и ректификация являются основными технологическими процессами в нефтеперерабатывающей, парфюмерной и спиртовой промышленности.

Экстрагирование — это процесс извлечения из смеси одного или нескольких компонентов с помощью растворителей избирательного (селективного) действия, называемых *экстрагентами*. Ими чаще всего бывают вода (для твердых тел), дихлорэтан, керосин, этиловый спирт и другие (для жидких систем).

Растворитель, насыщенный извлекаемым веществом, называют *экстрактом*, а обедненная им жидкость — *рафинатом*. Две жидкие фазы (экстракт и рафинат) разделяют отстаиванием, а целевой продукт выделяют выпариванием, ректификацией или другим способом. Поэтому технология и аппаратура отличаются сложностью компоновки. Сами же экстракторы, где протекает основной процесс, мало отличаются от рассмотренных выше. Наиболее распространены *колонные*, *полочные* и *дисковые экстракторы непрерывного действия*. Конструктивно они аналогичны тарельчатым колоннам, но вместо тарелок снабжены полками или дисками (вращающиеся мешалки). Экстракция широко применяется при добыче минеральных солей, их переработке, в химической, нефтеперерабатывающей, фармацевтической, пищевой, металлургической и других отраслях промышленности.

Сушка — удаление влаги из различных материалов (сыпучих, кристаллических, волокнистых, пастообразных) — сложный тепло- и массообменный

процесс, скорость которого определяется условиями диффузии влаги. По способу подвода теплоты к материалу различают *конвективную, контактную, радиационную, диэлектрическую и сублимационную сушку*. Аппараты для этого процесса — сушилки — различаются, кроме того, по используемому *теплоносителю* (воздух, топочные газы, пар, электронагрев), *организации* (периодического и непрерывного действия), *направлению движения потоков материала и теплоносителя* (прямоточные и противоточные), *состоянию слоя материалов* (неподвижный, пересыпаемый, кипящий и т. д.).

Для непосредственного удаления влаги из материалов греющим агентом (конвективная сушка) применяют *туннельные, камерные, ленточные* (одно- и многоярусные), *петлевые, барабанные, распылительные сушилки и сушилки кипящего слоя* (КС). Последние три вида получили наибольшее распространение в туковой, первые два — в керамической и фарфорофаянсовой, ленточные — в фармацевтической, а петлевые — в резинотехнической промышленности.

На рис 12 приведены схемы наиболее распространенных конвективных сушилок. Наклон барабана сушилки к горизонту составляет $3\text{—}8^\circ$, он вращается со скоростью $3\text{—}8\text{ мин}^{-1}$. Это создает условия для движения высушенного материала к выгрузочному бункеру 10 (рис. 12а).

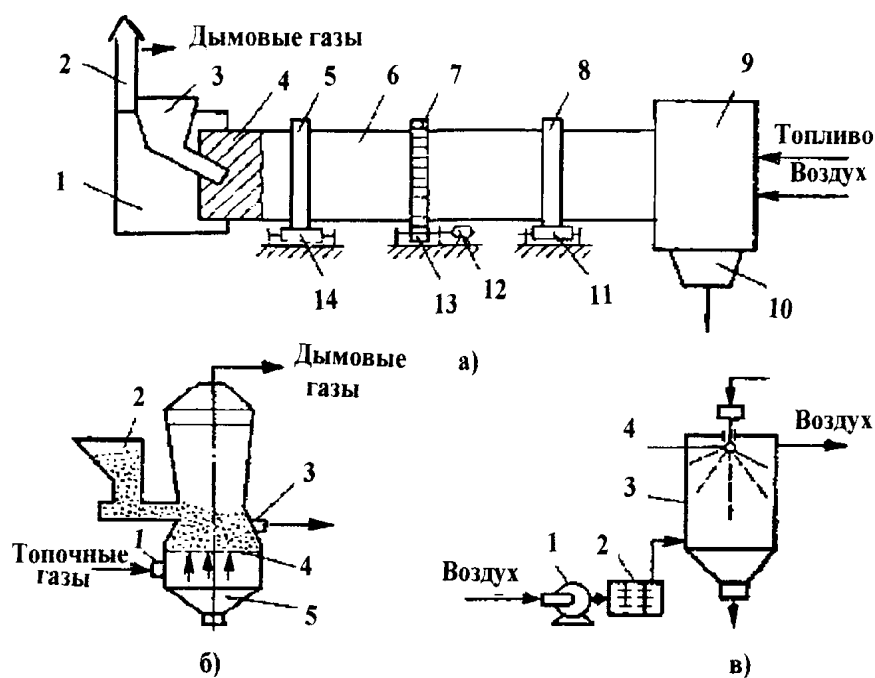


Рис. 12. Схемы конвективных сушилок непрерывного действия:

а — барабанной: 1 — вытяжное устройство; 2 — дымовая труба, 3 — бункер для загрузки влажного материала; 4 — лопасти барабана;

5, 8 — бандажи; 6 — барабан; 7, 13 — зубчатые колеса; 9 — топка;

10 — бункер для выгрузки сухого материала; 11, 14 — опорные ролики;

12 — двигатель; б — кипящего слоя: 1, 3 — штуцеры; 2, 5 — бункеры влажного материала и просыпи; 4 — решетка, в — распылительной:

1 — вентилятор; 2 — калорифер; 3 — камера; 4 — распылительное устройство.

Скорость подачи топочных газов в сушилках КС (рис. 12, б) выбирают такой, чтобы слой материала, находящийся на решетке 4, перешел в псевдоожиженное

состояние. При этом интенсивно удаляется влага, что обеспечивает большую производительность установки. Распылительные сушилки (рис. 12, в) предназначены для удаления влаги из жидких смесей: концентрированных растворов солей, суспензий и эмульсий. Распыляют их вращающимися дисками, форсунками, перфорированными барабанами и другими устройствами. Благодаря хорошему контакту с греющим агентом, подаваемым противотоком, процесс сушки здесь также интенсивный.

В контактных сушилках теплота передается через греющую поверхность, с одной стороны которой находится нагреваемый материал, с другой — теплоноситель. Они предназначены для пастообразных и жидких продуктов, загрязнение которых недопустимо (пищевая и фармацевтическая промышленность).

В радиационных сушилках теплота передается излучением керамических плит. Их применяют для сушки тонколистовых материалов и лакокрасочных покрытий. Остальные виды сушилок более дорогие и применяются реже.

Искусственное охлаждение, необходимое для кристаллизации, кондиционирования воздуха и других газов, хранения скоропортящихся продуктов, замораживания грунтов, а также применяемое в электронике, электротехнике, ядерной, ракетной и других областях народного хозяйства, связано с отрицательным переносом теплоты (от более нагретого тела к более холодному). Реализуется этот процесс циркулирующим в агрегате хладагентом, снижение температуры которого достигается тремя методами: испарением низкокипящей жидкости, например аммиака ($-33,4^{\circ}\text{C}$), дросселированием газа, предварительно сжатого до больших давлений, или расширением и совершением им внешней работы в детандерах. Возможна также комбинация этих методов. Различают *умеренное*, или *обычное*, охлаждение (от $+20$ до -100°C) и *глубокое* (ниже -100°C). Температуры, близкие к абсолютному нулю (2K и ниже), получают в лабораторных условиях для проведения научных исследований. Промышленностью такие температуры еще не освоены. В крупных установках глубокого охлаждения воздуха применяют три цикла: вначале аммиачное охлаждение, затем сжатие и две ступени дросселирования. В установках средней производительности ограничиваются одним циклом дросселирования.

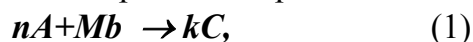
2.4. Химические процессы и управление ими

Процессы, в результате которых происходит глубокое изменение предметов труда (их химического состава и физических свойств), называют *химическими*. Являясь, как правило, *основными*, они определяют все остальные процессы, которые относят к *вспомогательным*. Изучением закономерностей процессов превращения веществ в живом и неживом мире, кроме химии, занимаются физика, биология и другие естественные науки, а их практическим использованием — ряд прикладных и технических наук, с которыми технология связана непосредственно. Поэтому классификация химических процессов базируется на систематизации реакций и уровне их познания наукой, т. е. на следующих основных признаках: *фазовом состоянии реагентов, механизме химического превращения, условиях (параметрах) реакции; дополнительных условиях реакции* (наличие или отсутствие катализаторов, активаторов и т. д.).

Химические процессы протекают обычно в изолированной системе, которая может быть однородной (*гомогенной*) и неоднородной (*гетерогенной*). В не

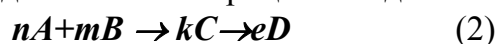
однородной системе реагенты разделены граничными поверхностями раздела фаз, где и протекает процесс. Границы могут быть четырех типов: газ — твердое тело (Г-Т), две несмешивающиеся жидкости (Ж-Ж), газ — жидкость (Г-Ж) и твердое тело — жидкость (Т-Ж). Кроме двухфазных, бывают и более сложные системы. Для гомогенных процессов характерно течение реакции во всем объеме системы, что отличает их от гетерогенных.

По механизму превращения (кинетике реакции) химические процессы делят на *простые, сложные* (параллельные, последовательные), *обратимые* и *необратимые*. Для записи реакций используют стехиометрические уравнения, в которых химические формулы веществ обычно заменяют условными обозначениями. В простых необратимых процессах

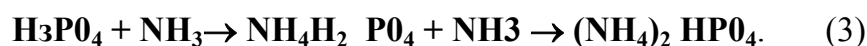


где A , B — исходные вещества; C — продукт реакции; n , m , k — стехиометрические коэффициенты.

Одно из исходных веществ, например A , полностью превращается в целевой продукт C и его концентрация в системе уменьшается от начального значения до нуля. Это дает возможность более дорогое вещество брать в минимально необходимом количестве, а другие (более дешевые) в избытке. Примером сложного последовательного процесса вида



может служить реакция получения аммофоса при нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком:



Здесь промежуточным продуктом C является дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, который, взаимодействуя с избытком NH_3 , образует целевой продукт D . В сложном параллельном процессе



наряду с целевым продуктом C получают один или несколько побочных продуктов D . По мере их накопления реакция (4) может идти в обратном направлении с образованием исходных веществ, причем скорости прямой и обратной реакций через определенное время могут выровняться. Получится так называемая равновесная система с минимальной эффективностью производства целевого продукта. Для смещения процесса вправо необходимо, во-первых, отводить продукты C и D из зоны реакции, во-вторых, воздействовать на систему извне, изменяя ее температуру и давление. При этом руководствуются принципом Ле Шателье: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать какое-либо внешнее воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится*. Действительно, если реакция идет вправо с выделением теплоты (экзотермическая), то для ее поддержания необходимо охлаждать систему и, наоборот, если реакция идет с поглощением теплоты (эндотермическая), — нагревать. Если вследствие процесса объем системы уменьшается, то для его поддержания следует увеличивать давление и, наоборот, снижать его, если объем системы увеличивается.

Часто для ускорения обратимых процессов применяют катализаторы. Если их фазовое состояние такое же, как исходных веществ, то каталитический процесс называют *гомогенным*, если нет, — *гетерогенным*. Эти процессы называют *положительными*. Вещества, снижающие скорость реакции, называют *ингибиторами*, а сам каталитический процесс в этом случае будет *отрицательным*.

Катализатор, который расходуется в процессе, называют *инициатором*. Иногда сами продукты реакции стимулируют процесс (автокатализ).

Любой технологический процесс стремятся вести в оптимальных условиях, чтобы получить наибольший выход целевого продукта при максимальном использовании аппаратуры, минимальном расходе сырья и других ресурсов энергии, воды, пара и т. д. Выбрать такие условия помогает *химическая кинетика* — наука, изучающая скорости химических превращений в зависимости от факторов. Основные из них — концентрация реагентов, температура, давление, величина поверхности контакта фаз и активность катализатора — являются *управляющими*. Концентрацию реагентов регулируют, используя более качественные предметы труда, отводя продукты реакции из зоны их образования и пополняя систему новыми порциями реагентов. Температурный режим процесса зависит от скорости подачи исходных веществ и отвода целевых продуктов, параметров теплообмена и конструкции аппаратуры. Давление в системе изменяют компрессорами (повышают до сотен миллионов паскалей) или вакуум-насосами (снижают до долей паскаля). Создание развитой поверхности контакта фаз очень важно для всех гетерогенных процессов, но особенно для твердой фазы (в системах Г-Т, Ж-Т), что достигается тонким ее измельчением с последующим механическим или гидродинамическим перемешиванием; для жидкой (в системе Г-Ж) — ее распылением, разделением на тончайшие пленки или барботированием газа через слой жидкости.

Поддержание активности катализатора — неперенное условие рационального управления каталитическими процессами, область использования которых интенсивно растет: они составляют около 90% новых производств, освоенных за последние годы. Гетерогенный катализ на твердом катализаторе, чаще всего встречающийся в промышленности, можно представить в виде следующих элементарных актов:

- 1) диффузия реагентов из потока к катализатору;
- 2) диффузия реагентов в порах катализатора;
- 3) хемосорбция с веществом катализатора;
- 4) дехемосорбция с выделением целевого продукта и регенерацией катализатора;
- 5) десорбция продуктов;
- 6) диффузия продуктов в порах катализатора, а затем к потоку.

Поэтому производительность аппарата зависит от параметров процесса, структуры (строения) и состояния веществ катализатора. Активность последнего измеряют обычно его производительностью в килограммах за час на 1 м³ контактной массы. Структуру катализатора подбирают, как правило, экспериментально — поиском и испытаниями различных контактных масс, включающих носители или трегеры, на которые осаждают катализатор, активатор и др. Состояние вещества катализатора зависит от режима его эксплуатации и качества сырья. Требования к сырью повышены в отношении содержания в нем контактных ядов или веществ, блокирующих катализатор. Различают два вида дезактивизации катализатора — *отравление* и *блокировку*.

Отравление специфично для разных контактных масс и оговаривается в инструкциях. Оно может быть *обратимым* и *необратимым*. При обратимом отравлении активность теряется только в период присутствия вредных примесей в зоне катализа. После их удаления промывкой или продувкой контактной массы свежими реагентами

свойства катализатора восстанавливаются. Необратимое отравление требует замены контактной массы (капитального ремонта). Эффективна глубокая очистка реагентов от вредных примесей с целью продления срока службы катализатора.

Блокировка — это отложение на контактной поверхности веществ, затрудняющих или полностью прекращающих диффузию реагентов к катализатору. Этот вид дезактивации чаще всего встречается при органических реакциях, когда на поверхности контактной массы откладываются углерод (кокс) или тяжелые углеводороды (смолы). Он, как правило, обратим: эти соединения удаляют выжиганием.

Контроль за состоянием катализатора, аппаратуры и реакторов ведут не только визуальными (наблюдением), но и аналитическими методами (анализом проб сырья, контактной массы, промежуточных и конечных продуктов) в заводских лабораториях, а также измерением расхода реагентов, выхода продуктов, параметров процесса, затрат энергии, воды, воздуха и пара контрольно-измерительными приборами и датчиками. Полученную информацию используют для принятия решений об изменении условий и регулирования хода и режима технологических процессов изменением количества и скорости отвода целевых продуктов, подачи реагентов, теплоносителей (или хладоагентов), топлива, пара, энергии соответствующими устройствами — регуляторами, задвижками, вентилями и т. д. В настоящее время контроль и регулирование полностью автоматизируются созданием АСУТП, позволяющих в сочетании с ЭВМ быстро решать задачи оптимизации производственных процессов.

2.5. Реакторные агрегаты и устройства

К реакторам относятся основные аппараты, в которых происходит химический процесс — превращение предметов труда в продукцию, получение которой является целью технологического процесса. Современные реакторы состоят не только из реакционного объема, где протекают химические взаимодействия и диффузия веществ, но и различных устройств тепло- и массообмена (реакторные устройства), а также машин и приспособлений для преобразования энергии (реакторные агрегаты). Разнообразие конструкций реакционных объемов, вспомогательных приспособлений, устройств и машин обусловило создание большого количества видов реакторов, устройств и агрегатов, которые систематизируют по многим признакам. Назовем важнейшие из них.

По методу организации процесса реакторы делят на *периодического, непрерывного и полупериодического действия*, на *одинокые, групповые* (каскадные, батарейные) и *комбинированные*, а также на реакторы *смещения и вытеснения*. Реакторы периодического действия, в которых загрузка исходных веществ в реакционный объем и выгрузка продуктов взаимодействия разделены во времени, применяют для длительных процессов (обычно от нескольких часов до нескольких суток). Они работают в переменном режиме: при загрузке сырья в одних условиях, при выгрузке целевых продуктов — в других. Для выпуска больших объемов продукции такие реакторы объединяют в батареи (группы). Количество их в батарее зависит от мощности предприятия, надежности работы и производительности каждого из реакторов. Батарея имеет обычно общую систему загрузки, выгрузки, регулирования и управления, а сами реакторы работают независимо друг от друга (параллельно). Такая схема соединения реакторов характерна для коксохимической,

целлюлозной промышленности и некоторых других производств. Реакторы непрерывного действия работают в стационарном режиме. Подвод исходных веществ и удаление продуктов реакции в них происходит одновременно, как правило, с постоянной скоростью. Для медленных процессов обычно применяют групповое последовательное включение реакторов в виде каскада. Это характерно для органического синтеза, производства пластмасс, синтетических каучуков и смол, фармацевтической, лакокрасочной, пищевой и некоторых других отраслей промышленности.

Реакторы полупериодического действия, работающие в переходном режиме (переходный режим характеризуется непостоянством всех параметров технологического процесса), отличаются тем, что один из реагентов поступает в аппарат непрерывно, а другие — периодически (вариантов может быть много). Такие реакторы объединяют обычно в каскады.

Объединение реакторов в каскады преследует цель более рационально и экономично управлять технологическим режимом, а в батарее — экономить затраты на обслуживание: применять более мощные и производительные системы загрузки, выгрузки, энергетические, компрессорные и другие установки, а также автоматизировать производство.

Реакторы смешения (рис. 8) представляют собой некоторый реакционный объем, в котором поступающие реагенты за исключением некоторых застойных зон, куда не достигает поток смеси, интенсивно перемешиваются. Формы мешалок и реакционной зоны стремятся выбрать такими, чтобы застойных зон было меньше, а их объем был незначительным.

В реакторах вытеснения компоненты не смешиваются. Смешение может происходить только за счет диффузии. Это в основном реакторы трубчатого типа, имеющие большую длину при малом поперечном сечении. С одной стороны такого реактора подаются исходные вещества, с другой — удаляется целевой продукт. Обычно они выполняются в виде пакета труб, змеевиков, спиралей и других подобных сооружений.

По тепловому режиму различают *изотермические* и *адиабатические реакторы*. Для поддержания постоянной температуры первые должны обязательно иметь теплообменники (чаще всего применяют кожухотрубные, размещенные в реакционном объеме, или рубашечные). В адиабатических реакторах теплообмен с внешней средой практически исключают хорошей изоляцией. Во многих случаях (при эндотермических реакциях) теплоту подводят специальными устройствами, имеющими терморегулировку.

По фазовому состоянию реагентов и катализаторов различают *гомогенные* и *гетерогенные* реакторы. Гомогенные реакторы для жидких или газообразных исходных веществ бывают с мешалками (различаются по их конструкции и устройству теплообменников), а также кожухотрубные и рубашечные (рис 9, б, в). Аналогичные реакторы применяют для гетерогенных процессов в системе Ж-Ж.

Гетерогенные реакции в системе Г-Ж идут при растворении газа. Поэтому основным условием интенсификации процесса является увеличение поверхности контакта фаз, что достигается методами, аналогичными абсорбции (рис. 8б и 11а, б). В промышленности распространены тарельчатые колонны, башни и колонны с насадкой.

Реакторы в системе Г-Т отличаются многообразием исполнения и конструкций. Аппараты для окисления при высоких температурах, именуемые печами, бывают

вертикальными (цилиндрическими шахтного типа, многоподовыми полочными и др.), вращающимися горизонтальными (напоминают барабанную сушилку, рис. 12, *а*), одно- или многоподовыми с кипящим слоем. Аналогично устроены печи обжига сырья.

Контактные аппараты для проведения гетерогенных каталитических реакций в системе Г-Т бывают нескольких типов: полочные и колонные реакторы-теплообменники, кипящего слоя катализатора (КСК), камерные (рис. 13) и другие комбинации теплообменников с фильтрами периодического действия (псевдоперегородкой здесь служит слой катализатора). Поэтому они обязательно комплектуются системами продувки газов (вентиляторами, эксгаустерами, компрессорами) и системами подогрева (для эндотермических реакций) либо охлаждения (котлами-утилизаторами теплоты, дополнительными воздушными холодильниками и т.д.). В последнее время чаще всего теплоту используют для получения целевого продукта.

Полочные и колонные аппараты по принципу работы представляют как бы пар высоких давлений, который вращает турбину компрессора, вентиляторы или другие механизмы. Таким образом получают энерготехнологическую установку — агрегат, позволяющий значительно снизить затраты топлива и электроэнергии. В дальнейшем подобные агрегаты получают преимущественное развитие. Аналогично решается проблема использования теплоты в реакторах КСК (рис. 13 *в*). Принцип работы их такой же, как и сушилок КС (гл.2, п.3), только вместо сыпучего материала подают катализатор, а вместо топочных газов — реагенты (исходные вещества).

Камерные реакторы (рис. 13 *г*) предназначены для процессов, идущих с большой скоростью. Принцип работы их аналогичен принципу работы фильтра периодического действия. Перегородкой служит катализатор, выполненный в виде пакета тонких сеток. Аппарат также снабжается вентиляторами и утилизаторами теплоты реакции, как и предыдущие, образуя реакторную установку.

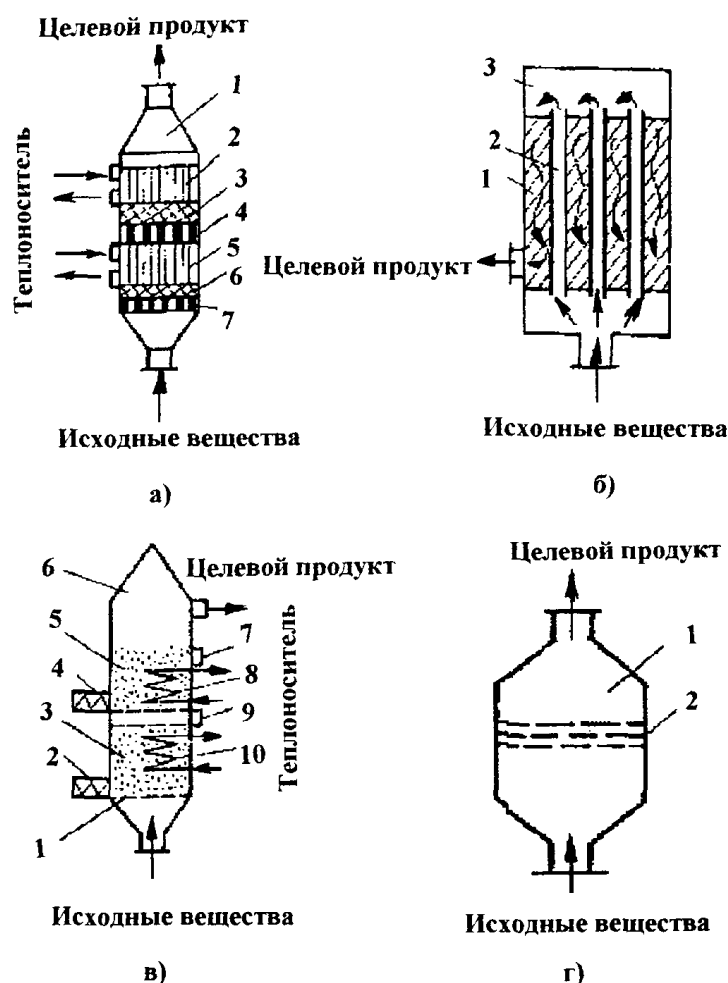


Рис. 13. Схемы контактных аппаратов гетерогенного катализа на твердом катализаторе:

а) — полощного: 1 — корпус реактора; 2, 5 — внутренние теплообменники; 3, 6 — слои катализатора; 4, 7 — перфорированные днища; б) — колонного:

1 — катализатор; 2 — трубка теплообменника; 3 — корпус реактора;

в) — кипящего слоя катализатора: 1 — решетка; 2, 4 — питатели катализатора; 3, 5 — псевдооживленные слои катализатора; 6 — корпус реактора;

7, 9 — штуцеры выхода катализатора; 8, 10 — теплообменники; г) — камерного

типа;

1 — корпус реактора; 2 — пакет сеток катализатора

2.6. Физико- и биохимические процессы

Электро-, фото-, радиационно- и биохимические процессы по механизму (кинетике) сходны с каталитическими, но стимуляторами ускорения реакции здесь служат соответственно потоки электронов, света, ионизирующих излучений и биокатализаторы (ферменты, гормоны и витамины). Данные процессы протекают в реакторах, называемых ваннами. Они сочетаются с различными преобразователями энергии: выпрямителями электрического тока, электроизлучателями, изотопными и рентгеновскими установками, ядерными реакторами и т.д. Электрохимические процессы широко применяются для производства газов, щелочей, цветных металлов, в гальванопластике (антикоррозионные и декоративные покрытия), медицине; фото- и радиационнохимические процессы — в органических синтезах, производстве высокомолекулярных соединений (ВМС) и их упрочнении (например, вулканизация

каучука). Биохимические процессы позволили бы перестроить целые отрасли: пищевую и химическую промышленность, сельское хозяйство. Однако еще не решены проблемы фиксации атмосферного азота синтеза белков, жиров и углеводов, использования оксида углерода (IV) из атмосферы для органического синтеза и некоторые другие.

Неисчерпаемы возможности плазмохимических процессов, для которых разрабатываются установки с низкотемпературным ($10^3 - 10^5$ К) лучом на базе электродуговых, струйных и индукционных плазмотронов. Они найдут применение в органических синтезах, при получении азотной кислоты (например, методом окисления атмосферного азота кислородом) и других соединений, которые невозможно синтезировать в обычных условиях (например, ионных соединений инертных газов).

Широко применяется в промышленности ультразвук. Он особенно эффективен как управляющее воздействие на ход таких технологических процессов, как диспергирование, коагуляция, кристаллизация, полимеризация и сушка.

Применение новейших достижений науки в химической технологии открывает громадные перспективы интенсификации производства, повышения его эффективности и качества продукции, на что ориентирует химиков рыночная экономика.

Глава 3. ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ

3.1. Краткая характеристика кислот и принципов их получения

Серная и азотная кислоты — сильнейшие окислители металлов и некоторых оксидов; они растворяют многие высокомолекулярные соединения (ВМС), смолы и жиры. Концентрированная серная кислота, кроме того, поглощает воду из газов и кристаллогидратов. Эти свойства широко используются в технологических процессах обработки и переработки предметов труда.

О значении данной продукции свидетельствуют хотя бы такие цифры: серная кислота применяется более чем в 1000 случаях, а промежуточный продукт производства азотной кислоты аммиак — в 2500 случаях (табл.3.2)

Таблица 3.2. Неорганические кислоты и основные рынки их потребления

Кислота	Минимальное содержание основного компонента, %	Основные рынки
Серная		Производство минеральных удобрений, красителей, других кислот, взрывчатых веществ; нефтеперерабатывающая промышленность, металлургия, машиностроение и др.
контактная	92,5 - 94	
контактная	92,5	
олеум	24*	
олеум	19*	
Аккумуляторная	92 - 94	
Регенерированная	91	
Башенная	75	Производство минеральных удобрений, взрывчатых веществ, ракетного топлива, синтетических красителей, пластмасс, лекарственных синтетических средств
Азотная		
высший сорт	98,9	
первый сорт	98,2	
второй сорт	97,5	
Разбавленная	55,4 7,45	

** Олеум содержит растворенный в серной кислоте серный ангидрид. Концентрация серной кислоты не нормируется. Нормируется содержание серного ангидрида (не менее 24 или 19% соответственно).*

Серная кислота в соответствии с ГОСТ 2184 — 77 делится не только на виды, но и на сорта: контактная улучшенная и олеум улучшенный бывают высшего и первого сорта, контактная техническая — первого и второго сорта. Аккумуляторная по ГОСТ 667 — 73 бывает высшего качества, первого и второго сорта. Кислота разных сортов различается содержанием примесей. Кроме того, ГОСТ 4204 — 77.

и ГОСТ 14262 — 78 предусматривают производство реактивной и особо чистой кислоты концентрацией 93,5 — 95,6% и некоторых других ее разновидностей. Аналогично систематизируют остальные неорганические кислоты. Например, для азотной кислоты, кроме ГОСТ 701 — 78 (концентрированная), предусмотрены ГОСТ 4461 — 77 (реактив), ГОСТ 11125 — 78 (особой чистоты) и др.

Практически ПОЛУЧИТЬ моногидрат — безводную, или 100-процентную серную кислоту (плотностью 1,85 г, см³ с температурой кипения 296° С и температурой кристаллизации 10,2° С; — очень трудно, поскольку при концентрации кислоты 98,3° о образуется азеотропная смесь.

Безводная азотная кислота НМО₃ кипит при 86° С, кристаллизуется при 41°С и имеет плотность 1,52 г см (15° С) Концентрацию разбавленной азотной кислоты простым упариванием можно повысить лишь до 68,4%, когда температура раствора достигает 121,9° С и образуется азеотропная смесь. Это обстоятельство требует специальных способов получения концентрированной азотной кислоты.

Производство серной и азотной кислот состоит из трех основных стадий - идущих последовательно (рис 14а, б): 1— окисление кислотообразующих элементов (серы или азота) или сырья, содержащего эти элементы, с получением низших оксидов; 2 — окисление низших оксидов до кислотных, 3 абсорбция кислотных оксидов водой с образованием конечного продукта.

Следовательно, общими предметами труда в производстве данных кислот являются вода и кислород воздуха. К специфичным относят: для серной кислоты — серу, серный колчедан, сероводород, отходы металлургических заводов и тепловых электростанций, содержащие оксид серы (IV); для азотной кислоты — азотоводородную смесь, полученную конверсией природного газа или другим способом. Если для получения азотной кислоты используют природный газ, то перечисленным трем стадиям предшествуют еще две: производство азотоводородной смеси и синтез аммиака (рис. 14в).

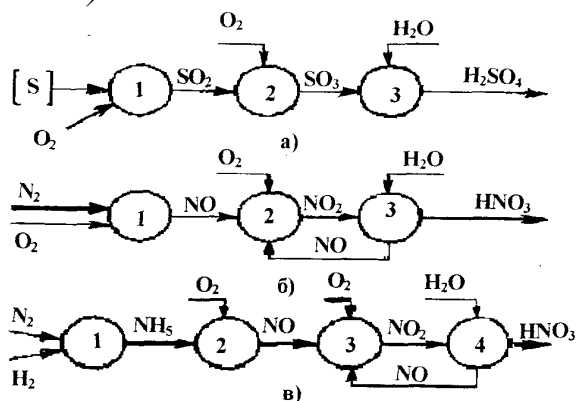


Рис. 14. Основные фазы технологического цикла производства кислот;
а —серной; б, в — разбавленной азотной (плазменный и аммиачный способы)

3.2. Производство оксида серы (IV). Принципы эффективного (комплексного) использования сырья

Первый основной процесс производства серной кислоты (рис. 14а)

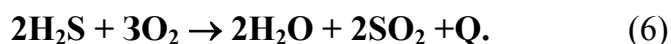


происходит в печах, название, устройство и принцип работы которых зависят от вида используемого сырья. Если применяют серу, то процесс (5) называют горением, он протекает в газовой фазе. Сера вначале плавят (примерно при 113° С), очищают от примесей, пропуская через нагретый кварцевый песок, и впрыскивают в печь 1 потоком сжатого воздуха форсунками (рис. 4, а). Испаряясь при температуре примерно 444° С, сера сгорает, не образуя огарка и примесей. Поэтому в сернокислотных цехах нет громоздких аппаратов очистки обжигового газа.

Рост производительности форсуночной печи сдерживается недостаточно интенсивным перемешиванием серы с воздухом. Этот процесс лучше протекает при тангенциальном (касательном) к цилиндрической поверхности печи подводе воздуха. Поэтому так называемые циклонные печи постепенно вытесняют форсуночные.

Месторождения самородной серы Каракумов, Западной Украины, Поволжья, Ферганы и других разрабатывают шахтным способом. В 1968 г. освоен способ подземной выплавки серы (бесшахтный способ), позволивший снизить удельные капитальные вложения в 4,5 раза. Благодаря высокой экономической эффективности и коренному решению задачи социального преобразования труда бесшахтный способ добычи серы относят к прогрессивным. Смысл его заключается в том, что к месторождению на расстоянии 30 — 60 м одна от другой бурят скважины диаметром 250 — 300 мм, по которым подают перегретый водяной пар (температура до 170° С, давление 1,0 — 1,5 МПа). Последний, двигаясь по порам полезного ископаемого, плавит серу. Жидкая сера, как более тяжелая по сравнению с водой, мигрирует из пор месторождения и собирается на дне скважины. Извлекают ее на поверхность эрлифтными установками, ставы которых монтируют внутри трубы, по которой подают водяной пар. Став представляет собой две трубы разного диаметра, например 150 и 32 мм. По трубе меньшего диаметра нагнетают подогретый газ; он захватывает расплавленную серу и в виде пенистой массы поднимается на поверхность по кольцевому пространству между трубами.

Сера служит сырьем для производства не только кислоты, но и сероуглерода, сульфитной целлюлозы, резины, лекарственных препаратов и красителей. Она входит в состав спичечной зажигательной массы, черного пороха, применяется в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и болезнями растений. Сероводород сжигают в печах факельного типа, где протекает реакция



Обжиговый газ, содержащий около 20% оксида серы (IV) и до 24% влаги в виде паров, подают на мокрый катализ (см. гл. 2, п. 4).

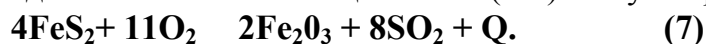
Печь в продольном сечении имеет форму факела, в поперечном — круга.

Стальной корпус печи внутри выложен огнеупорным кирпичом. Внешний вид ее аналогичен виду факельной печи для синтеза хлороводорода (см. гл. 5, п. 6).

Сероводород из отходящих газов, например, коксохимических заводов улавливают несколькими способами, в том числе содовым, карбонатным под давлением 1,6 — 1,8 МПа и этаноламинным. Два последних способа позволяют увеличить степень улавливания сероводорода до 99% при его концентрации 93—95%.

Этаноламинный способ разработан отечественными учеными и впервые в мире применен на Днепродзержинском химическом комбинате.

Обжиг серного колчедана протекает в механических полочных печах, печах пылевидного обжига и кипящего слоя (КС) по суммарному уравнению



Скорость этого гетерогенного процесса тем выше, чем интенсивнее перемешивание реагентов, больше поверхность их контакта (мельче частицы колчедана) и выше температура. Однако последняя ограничивается 850—1100° С, когда начинается спекание частиц колчедана. Поэтому печи должны обязательно сочетаться с теплообменными аппаратами. Более совершенными, высокопроизводительными, отвечающими требованиям интенсификации и эффективности производства, являются печи КС. Конструктивно они аналогичны сушилкам КС (рис. 12, б) и контактными аппаратам КСК (рис. 13, в). Интенсивность работы печей КС (1800 кг на 1 м³ полезного объема печи в сутки) гораздо выше механических полочных печей и печей пылевидного обжига (соответственно 185 и 1000 кг на 1 м³). Кроме того, они дают высокую концентрацию $SC > 2$ в газе (до 15%) и степень выгорания серы (99,5%), огарок же поглощает большую часть примесей мышьяка и селена, являющихся ядами для твердых катализаторов. Поэтому печи КС почти полностью заменили механические полочные.

Огарок, содержащий оксиды железа, используют для производства чугуна. Если же в нем содержится более 0,6 г на 1 т золота, то экономически целесообразно вначале извлекать этот металл, а затем железо. Огарок является также одним из видов сырья в производстве цемента, медным микроудобрением (для торфяных осушенных почв) и служит сырьем для изготовления минеральных красок — сурика, охры, мумии.

Серный колчедан всегда имеет примеси серосодержащих соединений меди, цинка, свинца, мышьяка, сурьмы и др. Если содержание сульфидов цветных металлов мало и их извлечение экономически нецелесообразно, то руду направляют на сернокислотный завод, в противном случае — на обогатительную фабрику, где флотацией выделяют концентрат цветных металлов, а «хвосты», содержащие 32 — 47% серы, повторно обогащают с целью увеличения содержания серы до 50%. Новый концентрат поступает на обжиг, огарки от которого, содержащие оксиды железа, используют для производства чугуна.

Так решается проблема комплексного использования сырья. Соответствующее предприятие называют комбинатом. Он включает обычно несколько заводов, рудник, обогатительную фабрику и крупные цехи, в том числе по производству силикатных материалов: облицовочных плиток, цемента, кирпича и т.д. Комплексное использование сырья сокращает издержки, значительно повышая эффективность производства (табл. 3.2).

Так, себестоимость серной кислоты, получаемой из отходов нефтегазовой промышленности, содержащих сероводород, в 5,9 раза, а из отходов цветной металлургии в 2,1 раза ниже, чем из серного колчедана. Поэтому структура сырьевого баланса изменяется в сторону использования более эффективных ресурсов — отходов нефтедобывающей, металлургической и других отраслей промышленности. И хотя

единовременные капиталовложения на сооружение цехов улавливания и очистки отходящих газов в 2—3 раза превышают обычные, они быстро окупаются. Больше того, решается важная социальная задача по защите окружающей среды.

Таблица 3.3. Динамика сырьевого баланса для производства серной кислоты и относительные экономические показатели

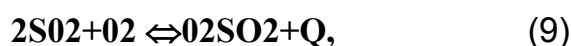
Вид сырья	Доля участия (%) по годам				Относительные экономические показатели производства, %	
	1960	1970	1980	1990	себестоимость	удельные капитальные затраты
Серный колчедан	62,5	43,0	34	45,0	100	100
Самородная сера	19,4	23,0	14	18,0	108	107,7
Отходящие газы металлургических производств	13,7	26,0	44	29,5	47	71,8
Отходы сероводорода	4,4	8,0	8	7,5	17	59,9

3.3. Производство серной кислоты

Обжиговый газ, содержащий определенное количество оксида серы (IV) (сернистого ангидрида) и различные примеси, направляют на участок производства серной кислоты, компоновка которого зависит от состава обжигового газа и способа получения кислоты. Если для ускорения второго основного процесса (рис. 14, *a*) применяют газообразный катализатор — нитрозные газы, то способ называют *нитрозным*, если твердый — оксид ванадия, — *контактным*. В первом случае процессы окисления и абсорбции идут параллельно в одних и тех же основных аппаратах — продукционных башнях по суммарной реакции

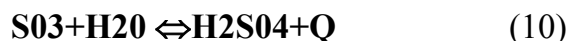


Сложность этого способа заключается в отделении оксидов азота от выхлопных газов. Кроме того, производительность установки и качество готовой продукции невысокие (табл. 3.2, башенная кислота). Поэтому новых заводов по производству кислоты этим способом не проектируют, а вся кислота, полученная из башенных систем старых заводов, идет на производство минеральных удобрений. При контактном способе скорость второго основного процесса, идущего по реакции



увеличивают, применяя твердый катализатор, изготовленный в виде гранул, таблеток или колец диаметром 5 — 12 мм. Состав контактной массы различен, но обязательно сверху она покрывается оксидом ванадия V_2O_5 . Реакция окисления экзотермическая. Для смещения равновесия вправо необходим отвод теплоты. Это

достигается конструкцией основного контактного аппарата 7 (рис. 15). Режим работы поддерживают таким, чтобы температура в зоне катализатора (на рисунке заштрихованная область) не превышала 500° С. Достигается это автоматической системой управления (АСУ 111). В настоящее время контактные аппараты чаще всего выполняются с выносными теплообменниками. Аппарат 7 вместе с теплообменниками 6 и 8, контрольно-измерительными приборами и рабочими местами аппаратчиков образует контактное отделение участка по производству серной кислоты. Равновесие третьего основного процесса



смещается вправо при охлаждении серного ангидрида до 30 — 40° С и применении для абсорбции 98,3-процентного раствора серной кислоты. Если концентрация кислоты ниже, то образуется туман серной кислоты, трудно поглощаемый в башне, если выше, то из H₂SO₄ под действием теплоты реакции начнет выделяться SO₃. Эта зависимость установлена практически.

Для получения стандартного олеума необходимо интенсивно охлаждать газ и кислоту, что достигается установкой двух абсорберов олеумного 9 и кислотного 10 с холодильниками П и сборниками кислоты 12 между ними (рис. 15). Обе абсорбционные башни имеют насадки из керамических колец; первая из них орошается олеумом, вторая — 98,3-процентным раствором серной кислоты. Для интенсификации процесса применен принцип противотока (SO₃ поступает снизу, а олеум и серную кислоту на орошение подают сверху насосами 13). Данную схему по принципу работы аппаратов 1, 2 и 3 очистки обжигового газа, поступающего из циклонов-пылеулавливателей при температуре 300° С, называют «мокрой». Промывные башни 1 (полая) и 2 (с насадкой) орошаются противоточно охлажденным циркулирующим 10 — 45-процентным раствором серной кислоты. Первая работает в испарительном режиме. В мельчайших капельках пара растворяется серный ангидрид, оксид мышьяка, селен и другие примеси, образуя мышьяковистый туман, основная масса которого поглощается в башне 2, а остатки — в мокром электрофилтре 3. Серную кислоту этих аппаратов (до 8% общей выработки) отпускают как нестандартную продукцию или подают в отделение извлечения селена и мышьяка. Поглощение паров воды происходит в сушильной башне 4, которая орошается циркулирующим 94 — 96-процентным раствором серной кислоты. Для поддержания высокой концентрации кислоты в эту башню подают необходимое количество 98-процентного раствора H₂SO₄ из абсорбционной башни 10, а избыточное количество более разбавленной (92 — 94%) кислоты отводят из сборника 12 в качестве готовой продукции. Обычно останавливают последовательно две сушильные башни.

Вся аппаратура отделения очистки обжигового газа — башни, газоходы, сборники и холодильники — выполнена из коррозионно-устойчивой стали и футерована внутри кислотоупорным кирпичом или диабазовой плиткой. Сухие оксиды серы не агрессивны, а концентрированная кислота (более 75%) не воздействует на сталь вследствие пассивации — образования на ее поверхности защитной пленки. Поэтому все последующие аппараты, начиная с компрессора 5, выполнены из углеродистой стали без защиты от коррозии. Циркуляция кислот по башням служит средством регулирования температуры и интенсивности процессов. В абсорбционных башнях улавливается до 99% SO₂, оставшийся газ поглощается в санитарных башнях, орошаемых аммиаком (на схеме не изображены). В результате

образуется сульфат аммония — минеральное удобрение, выхлопной газ должен содержать не более 0,1% оксидов серы, являющихся вредными для окружающей среды и человека. Остатки оксидов серы можно удалить также раствором кальцинированной соды.

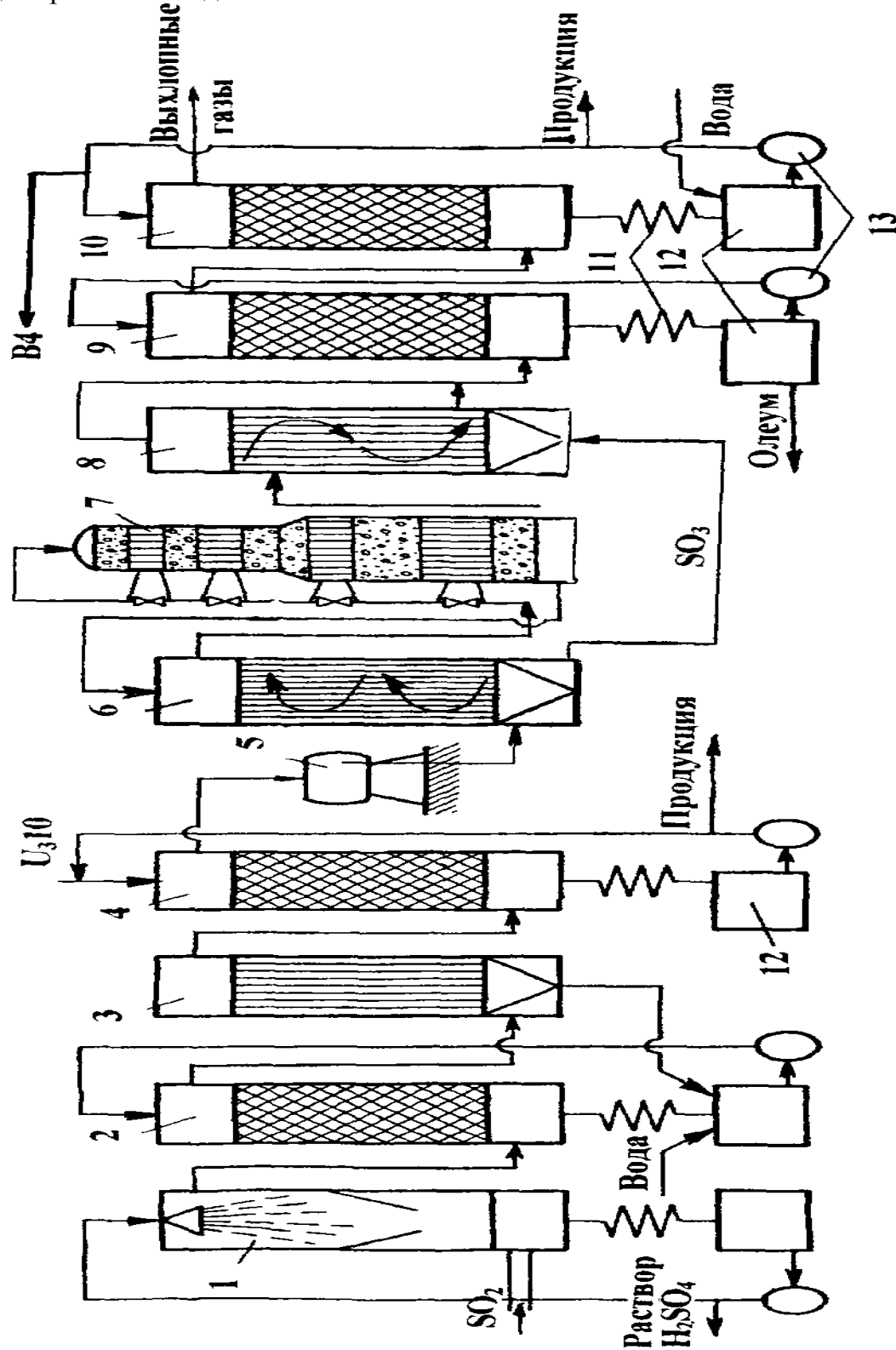


Рис. 15. Технологическая схема производства серной кислоты (контактный мокрый способ)

Технологическая схема *сухой очистки* обжигового газа заключается в следующем. Серный колчедан окисляют в печах КС, где обеспечивается переход As_2O_3 и других вредных для катализатора примесей в нелетучие соединения. Очистки обжигового газа в циклоне и сухом электрофилтре после этого достаточно, чтобы катализатор работал в течение нескольких лет. Третий основной процесс протекает в конденсационных башнях, а туман серной кислота улавливается мокрыми электрофилтрами.

Серную кислоту из самородной серы получают по так называемой *короткой схеме*, когда в составе обжигового газа отсутствуют вредные для катализатора примеси и отделения очистки вовсе не нужны (рис. 4а).

Технологическая *схема мокрого катализа* разработана учеными ряда стран. Ее применяют в производстве серной кислоты из сероводорода, свободного от вредных для катализатора примесей. Смесь оксида серы (IV) с водой, полученная в факельной печи, пройдя котел-утилизатор, при температуре $450^{\circ}C$ турбокомпрессором подается в контактный аппарат и далее в абсорбционное отделение. Башни-конденсаторы этого отделения орошают циркулирующей серной кислотой. Образовавшийся сернокислотный туман улавливают в электрофилтрах, установленных последовательно. Концентрация кислоты составляет около 92,5% что соответствует требованиям ГОСТ 2184—77.

Отходящие (выхлопные) газы, содержащие малое количество оксидов серы во всех случаях обезвреживают в санитарных башнях способами, аналогичными описанным выше для технологической схемы мокрой очистки. Для повышения эффективности производства и снижения потерь оксидов серы в СНГ и Польше применяют способ *двойного контактирования* и *двойной абсорбции* (схема ДК - ДА). Сущность его состоит в том, что окисление оксида серы (IV) на катализаторе происходит в два этапа. На первом этапе степень превращения SO_2 в SO_3 составляет около 90% почти весь SO_3 из полученной смеси абсорбируют, а остаток SO_2 подают на второй этап контактирования с последующей абсорбцией. В результате общая степень превращения 99,7%, а содержание SO_2 в отходящих газах снижается до 0,003%, что не требует сооружения участка санитарной очистки.

Технико-экономические показатели сернокислотного производства, зависящие от вида и стоимости сырья, применяемой технологии, степени механизации и автоматизации процессов, производительности аппаратуры и других факторов, колеблются в довольно широких пределах (табл. 3.2). Производительность сернокислотных установок лимитируется контактными аппаратами. Размеры их от 3 до 12 м (в диаметре) и от 10 до 25 м (по высоте), а производительность в пересчете на 100-процентный раствор H_2SO_4 составляет 500 -1000 т/сут. Себестоимость готовой продукции в среднем равна 14 - 16 грн. за 1 т (50% ее приходится на сырье и лишь около 8% — на заработную плату). Расходные коэффициенты составляют примерно: условного (45% FeS_2) колчедана 0,82 т, электроэнергии 82 кВт*ч, воды 50 м³. Объем производства кислоты в Украине снизился с 5 в 1990 г. до 1,6 млн. т в 1995 г.

Важнейшие направления научно-технического прогресса связаны с решением основных задач химической промышленности — повышением эффективности производства, качества продукции и управления, комплексным использованием сырья и охраной окружающей среды. Применительно к сернокислотному производству, кроме того, необходимо:

1. Увеличить долю более дешевых источников сырья — отходов сероводорода, промышленных и топочных газов, а также отходов производств, потребляющих сер

ную кислоту (например, очистка нефтепродуктов и нефтеоборудования, алкилирование органических веществ, производство целлюлозы). Одним из способов регенерации кислоты может служить прокаливание отходов в печах при 700—800° С, когда из серной кислоты выделяется SO₂, а органические соединения окисляются.

2. Применение безотходной технологии в сочетании с комплексным использованием сырья и оптимальным размещением сернокислотных заводов и потребителей этой продукции.

3. Рациональное использование теплоты экзотермических процессов вплоть до создания энерготехнологических производств, полностью обеспечивающих собственное потребление энергоресурсов.

4. Повышение технического уровня производства:

а) увеличением единичной мощности установок до 1500—2000 т/сут. на базе контактных аппаратов КСК и печей КС;

б) изысканием более эффективных катализаторов;

в) интенсификацией всех процессов, в том числе применением кислорода и концентрированного оксида серы (IV);

г) увеличением степени превращения веществ и полного использования сырья; полной автоматизацией.

В СНГ уже созданы энерготехнологические производства мощностью 2000 т/сут. В них сочетаются обжиг в печах КС с увеличенной скоростью газового потока, воздушно-турбинные установки для утилизации теплоты горения с прямым получением электроэнергии, электрофилтры с игольчатыми электродами, воздушные холодильники кислот и системы двойной конверсии сернистого газа и двойной абсорбции (схема ДК - ДА).

3.4. Проблема сырья для получения азотной кислоты

Азотную кислоту, известную с VIII в., до XVIII в. получали нагреванием селитры NaNO₂ с железным купоросом. Последний впоследствии заменили серной кислотой. Этот способ просуществовал до начала XX в., когда запасы природной селитры были по существу исчерпаны. Из других источников сырья промышленное значение имеют азот атмосферы, запасы которого составляют 8 т на 1 м² земной поверхности, и органические вещества. В составе угля, торфа и других горючих ископаемых содержится 1—2% связанного азота. Часть его, улавливаемая при коксовании угля в виде аммиачной воды, идет на производство сульфата аммония — минерального удобрения. Применяют для этой цели также биомассу растений и торфа, где связанного азота содержится от 10 до 19%. Синтетические способы фиксации атмосферного азота (дуговой, цианамидный и аммиачный) были разработаны в начале XX в. По первому из них азот реагирует с кислородом (рис. 14, б) под действием высоких температур (3000 — 4000° С), создаваемых электрической дугой или плазмотроном. Однако большие энергозатраты (до 60 и до 12 тыс. кВт·ч/т связанного азота) соответственно для дугового и цианамидного способов послужили тормозом в их распространении.

Успешные работы ведутся учеными (С. Н. Ганз, В. Д. Пархоменко и др) по использованию плазмы вместо электрической дуги. Аммиачный способ благодаря высокой экономической эффективности широко развит и в настоящее время является основным. Сырьем (рис 14 в) служит азотоводородная смесь в соотношении 1:3.

Раньше азот для получения азотоводородной смеси выделяли из воздуха глубоким охлаждением последнего с последующей ступенчатой ректификацией на фракции, имеющие различные температуры испарения (кислород — 182,9° С, азот — 195,8° С), а источниками водорода служили генераторные газы. Современная технология основана на конверсии природного газа и воздуха. Таким способом в настоящее время получают более 95% азотоводородной смеси для синтеза аммиака.

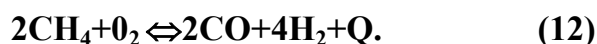
3.5. Современное производство азотоводородной смеси и способы очистки технологических газов

Конверсию природного газа, содержащего до 98% метана, ведут в две стадии. На первой метан окисляют водяным паром:

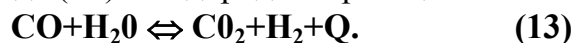


Для смещения равновесия реакции вправо и увеличения ее скорости применяют катализатор из никеля, нанесенного на оксид алюминия (катализатор ГИАП-3), поддерживая температуру в интервале 780 — 800° С. Процесс ведут в трубчатом контактном аппарате 6, помещенном в топке 5 (рис. 16).

На второй стадии непрореагировавший метан (8 — 10%) окисляют воздухом в шахтной печи 7:



Связав таким образом кислород, получают азотоводородную смесь, содержащую 20 — 40% оксида углерода (II). Последний в конверторах I и II ступени 9 и 11 на железохромовом и цинкхромомедном катализаторах конвертируют до оксида углерода (IV) и водорода по реакции



Оксид углерода (IV), содержание которого после трех стадий конверсии достигает 30%, выводят из системы адсорбцией в адсорбере 16 раствором моно- и диэтаноламинов ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$), поступающим из холодильника 14.

При температуре 40—45° С они поглощают CO_2 , образуя карбонаты. Выводя карбонаты из системы и нагревая до 120° С в теплообменнике 15, их разлагают в регенераторе 13 с восстановлением этаноламинов и выделением свободного оксида углерода (IV). Этанол амины насосом 12 возвращают на очистку конвертированного газа, а оксид углерода (IV) используют для производства химической продукции, например карбамида (рис. 17, система 5 — III).

Никелевый и цинкхромомедный катализаторы, необходимые для конверсии, очень чувствительны к примесям серы и ее соединений, поэтому товарный природный газ, содержащий от 5 до 30 мг/м³ серы, предварительно очищают.

В промышленности распространены 4 способа очистки технологических газов:

1) адсорбция твердыми сорбентами; 2) абсорбция жидкими сорбентами; 3) глубокое охлаждение с последующей конденсацией примесей; 4) гидрирование на катализаторе. Четвертый способ применяют при незначительном содержании примесей, третий — в установках, работающих под высоким давлением (в обычных условиях он очень энергоемкий); два первых — в большинстве случаев. Причем в практике их часто называют сухим (адсорбция) и мокрым (абсорбция) способами очистки с указанием применяемого сорбента.

Серосодержащие примеси удаляют из подогретого в теплообменнике 1 природного газа в 2 этапа. Вначале их гидрируют (соединяют с водородом) в реакторе 2

(рис.16) на кобальтомолибденовом катализаторе при 350—450° С до образования сероводорода. Последний адсорбируют в башне 3 активированным углем, оксидом цинка (поглотитель ГИАП-10) и др. Чаще всего применяют его при температуре 350—400° С Сероводород используют, например, для производства серной кислоты и сульфата аммония (рис. 17, участки I, II и процесс 1).

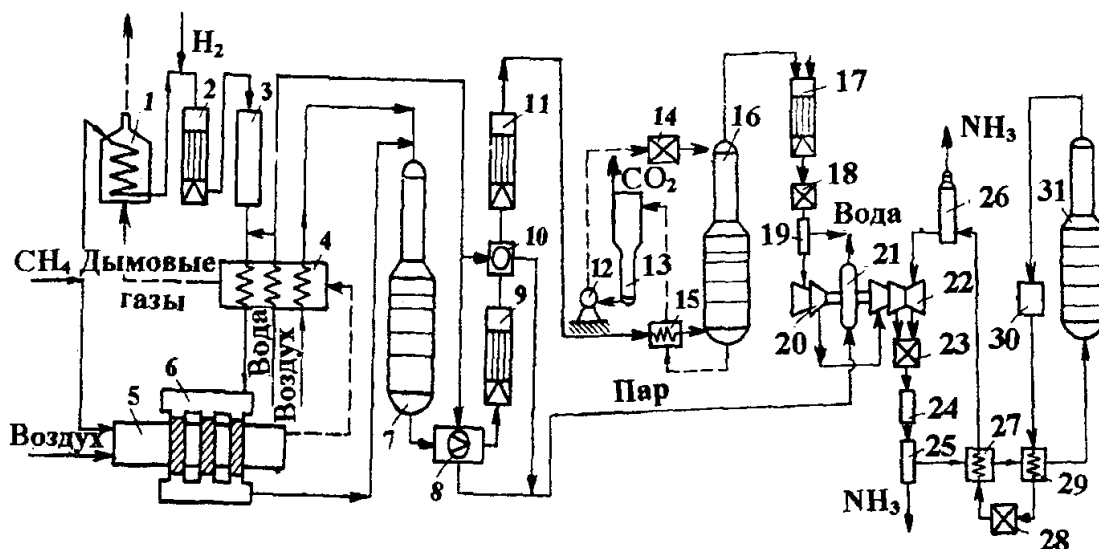
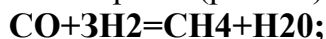


Рис. 16. Энерготехнологическая схема производства аммиака под средним давлением

Остатки оксидов углерода удаляют из азотоводородной смеси гидрированием ее в метанаторе 17 (рис. 16) на никелевых катализаторах:



Образовавшуюся воду конденсируют в холодильнике 18 и сепараторе 19, затем отделяют от газа, направляя в подогреватель.

Итак, современные установки для получения азотоводородной смеси состоят из пяти отделений: очистки технологического газа (аппараты 1 — 3), конверсии метана (4 — 7), конверсии оксида углерода (II) (8 — II), очистки от оксида углерода (IV) (12 — 16) и метанирования (17 — 19).

Процесс производства аммиака протекает следующим образом (рис. 16). Метан после очистки в аппаратах 2 и 3, смешения с паром в соотношении 3,7:1 и подогрева топочными газами в теплообменнике 4 подают (при давлении 4 МПа) на первую стадию конверсии в трубчатую печь 6, где протекает реакция (II). Непрореагировавший метан, смешиваясь с подогретым воздухом, поступает в шахтный конвертор 7 на вторую стадию конверсии. Реакция (12) идет здесь при температуре 900 — 1000° С и соотношении пара с газом 0,7:1. Теплоту реакции используют в котле-утилизаторе 8 для производства пара с высокими параметрами (давление 10 МПа, температура 480° С), который поступает в турбину 21 компрессора. Газовую смесь направляют на двухступенчатую конверсию оксида углерода (D) В конверторах 9 и 11 поддерживают температуру 430 — 470 и 200 — 260° С соответственно. Теплоту реакции первой ступени используют для получения пара высоких параметров в котле 10, второй ступени — для разложения карбонатов этаноламинов. Воду, образующая по реакции (14), и из турбины 21 используют в качестве питательной, направляя в теплообменник 4. Данное производство —

наглядный пример эффективного использования теплоты и энергии химических превращений, комплексного использования сырья и отходов, а также технологической воды по замкнутому циклу. Достигается это благодаря применению современных мощных энерготехнологических установок.

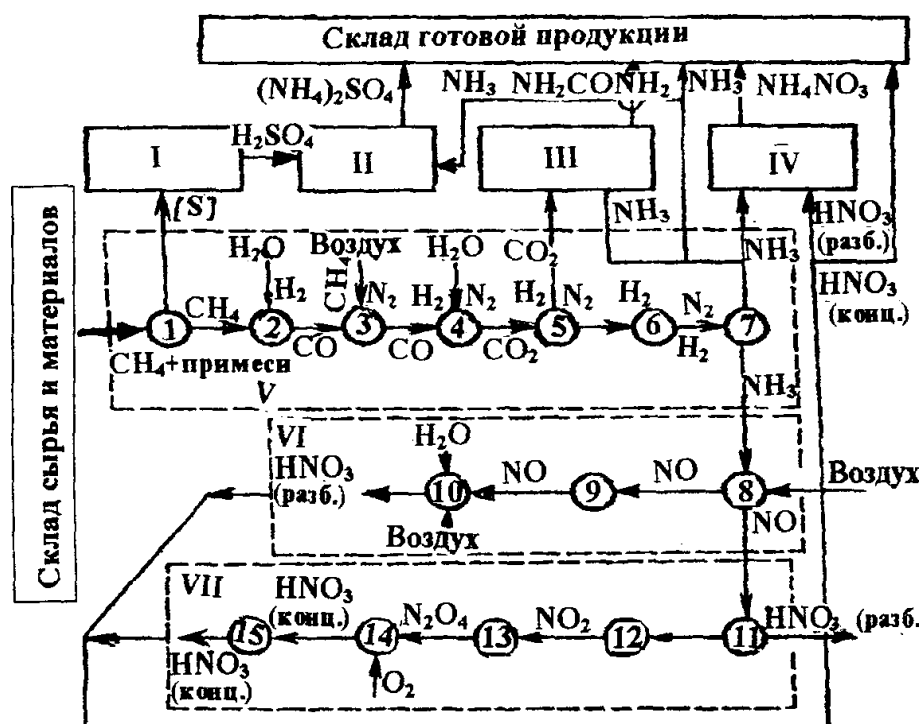


Рис. 17. Структура процессов производства важнейшей продукции на современном заводе:

I, II, III, IV, V, VI, VII — цехи по производству соответственно серной кислоты, сульфата аммония, карбамида, аммиачной селитры, аммиака, разбавленной и концентрированной азотной кислоты: 1 — очистка от серы и ее соединений; 2,3 — водяная и воздушная конверсия метана; 4 — конверсия оксида углерода (II); 5,6 — очистка от оксида углерода (IV) и примесей; 7 — синтез аммиака; 8 — контактное окисление аммиака; 9 — промывка оксида азота (I); 10 — окисление и абсорбция нитрозных газов; II — охлаждение; 12 — окисление оксида азота (I); 13 — абсорбция димера; 14 — синтез концентрированной азотной кислоты; 15 — отбелка кислоты.

3.6. Синтез аммиака. Экономическая эффективность современных энерготехнологических установок

Равновесие реакции образования аммиака



смещается вправо при увеличении давления и отводе теплоты. Скорость реакции повышают, применяя катализатор — пористое железо, содержащее активаторы из оксидов алюминия (3—4%), калия (1%), кальция (2—3%) и кремния (до 0,7%). Заметное действие такого катализатора проявляется при температуре около 500° С, что требует резкого увеличения давления. Различают схемы низкого (от 10 до 15 МПа), среднего (25—60 МПа) и высокого (60—100 МПа) давления. Степень превращения азотоводородной смеси в аммиак по всем этим схемам не превышает 20%, поэтому применяют замкнутые (циклические) технологические схемы, чаще

всего среднего давления (рис. 4, б). Вредные для железного катализатора примеси серы и фосфора, полностью отравляющие его, удаляют глубокой очисткой в аппарате 2. Образовавшийся в колонне 3 аммиак охлаждают и в сепараторе 5 отделяют от непрореагировавших азота и водорода, которые компрессором 6 возвращают снова на синтез.

В энерготехнологических установках (рис. 16) применяют один мощный турбокомпрессор, на первые ступени которого подают свежую, а на последнюю 22 — циркуляционную азотоводородную смесь. Вредные для катализатора примеси, конденсирующиеся в холодильнике 24, отделяют вместе с остатками аммиака в сепараторе 25. Азотоводородная смесь, пройдя теплообменники 27 и 29, поступает в колонну синтеза 31. Аммиак и непрореагировавшая смесь, отдав теплоту в водонагревателе 30, через теплообменник 29, холодильник 28 и теплообменник 27 поступают во второй сепаратор 26, служащий для разделения готовой продукции и непрореагировавшей азотоводородной смеси. Последняя компрессором 22 возвращается в цикл через холодильник 23. Давление в системе составляет 30 МПа.

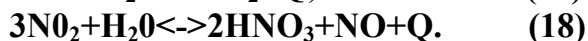
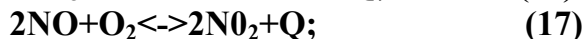
Современные установки отечественного производства во много раз превосходят зарубежные по мощности, в них получают азотоводородную смесь и синтезируют аммиак. При этом достигается полная утилизация низкопотенциальной (до 400° С) и высокопотенциальной (выше 400° С) теплоты. Экономическая эффективность таких установок видна из сравнения двух производств одинаковой мощности — по 400 тыс.т аммиака в год (1360 т/сут). Первое (I) из них базируется на серийных агрегатах производительностью 300 т/сут и поршневых компрессорах, второе (II) на агрегатах, производительностью 1360 т/сут и турбокомпрессорах:

Показатель	Производство	
Число технологических установок, шт.	6	1
Число компрессоров, шт.	6	1
Капитальные вложения в основное производство, %	100	72
Количество обслуживающего персонала, чел.	320	51
Себестоимость 1 т аммиака, %	100	59
Расход электроэнергии на 1 т аммиака, кВт-ч	327	58
Удельный расход природного газа, м ³	1840	1100

В настоящее время функционирует самый мощный в мире агрегат, производительность которого 2720 т/сут (г Тольятти), и первый в мире аммиакопровод протяженностью 2400 км (с отводами) от Тольятти до завода, находящегося в районе г. Одессы. На базе таких крупных цехов создаются мощные производственные объединения и заводы, выпускающие большой ассортимент продукции (рис. 17). Это позволило снизить затраты труда на производство азотно-туковой продукции и уменьшить продолжительность цикла с 96 рабочих дней (1965 г.) до 25 рабочих дней (1990 г.), т. е. почти в 4 раза.

3.7. Производство азотной кислоты

Производство разбавленной азотной кислоты из аммиака включает три основных процесса (рис. 14, в):



Первый из них идет интенсивно в присутствии катализатора из платины или ее сплавов, выполненного в виде пакета тончайших сеток (1024 ячейки на 1 см), при температуре окисления аммиака 700—800° С, два других — при повышенном давлении. Увеличение давления в 10 раз ускоряет процесс окисления оксида азота (II), лимитирующего производительность установки в 1000 раз. Одновременно возрастает степень конверсии с 92 до 98%.

Перед подачей в контактный аппарат реагенты (NH₃ и воздух) глубоко очищают в фильтрах 1 и 12 от примесей пыли, масла и других (содержание, например, 0,00001% фосфора полностью отравляет катализатор). Аммиак нагревают в подогревателе 2 и подают во встроенный (внутренний) теплообменник контактного аппарата, а затем на платиновые сетки. Сюда же при давлении 0,2 МПа компрессором П нагнетают воздух. После охлаждения в теплообменнике 4 и очистки в скруббере 5 нитрозные газы компрессором 10 (при давлении 2 МПа) подают в колонну 6. Противоточно в нее поступает вода, которая предварительно нагревается в теплообменниках 9 и 4 до 30° С. Воздух для окисления оксида азота (II) поступает из колонны 8 вместе с нитрозными газами. Остатки их, непрореагировавшие в колонне 6, улавливают в очистителе 7, а выхлопные газы выбрасываются в атмосферу через трубу высотой до 100 м. Температуру абсорбции поддерживают в пределах 30—40°С. Вытекающая 60-процентная азотная кислота из колонны 6 освобождается от нитрозных газов (отбеливается) воздухом в колонне 8 и направляется на склад готовой продукции, но чаще всего на производство минеральных удобрений.

Теплота экзотермических реакций полностью покрывает затраты на технологические нужды, в результате повышаются все технико-экономические показатели производства. Производительность таких агрегатов составляет 1360 т/сут, строятся еще более мощные — до 2260 т/сут.

Концентрированную азотную кислоту получают двумя способами: концентрированием разбавленной кислоты в присутствии водоотнимающих средств; прямым синтезом.

В качестве водоотнимающих средств используют серную или фосфорную кислоты либо нитрат магния (они нелетучие при температурах до 200° С и резко понижают упругость водяного пара). Вначале применялась техническая серная кислота, так как она гораздо дешевле и эффективнее фосфорной. Однако чрезмерная агрессивность смеси серной и азотной кислот при высоких температурах и большие затраты на топливо привели к отказу от этого способа. Небольшие количества химически чистой 98-процентной азотной кислоты для пищевой, фармацевтической промышленности и других отраслей народного хозяйства получают из разбавленной кислоты в присутствии нитрата магния, раствор которого после перегонки концентрируют выпариванием под вакуумом, а затем возвращают, обратно в процесс, который протекает в барботажных концентрационных колоннах из легированных

сталей при нагреве смеси разбавленной азотной кислоты с раствором нитрата магния паром до температуры 200°С, при этой температуре азотная кислота испаряется, а влага поглощается нитратом магния. Пары кислоты конденсируются и отводятся на склад готовой продукции. Применение нитрата магния вместо серной кислоты снижает капитальные и эксплуатационные затраты.

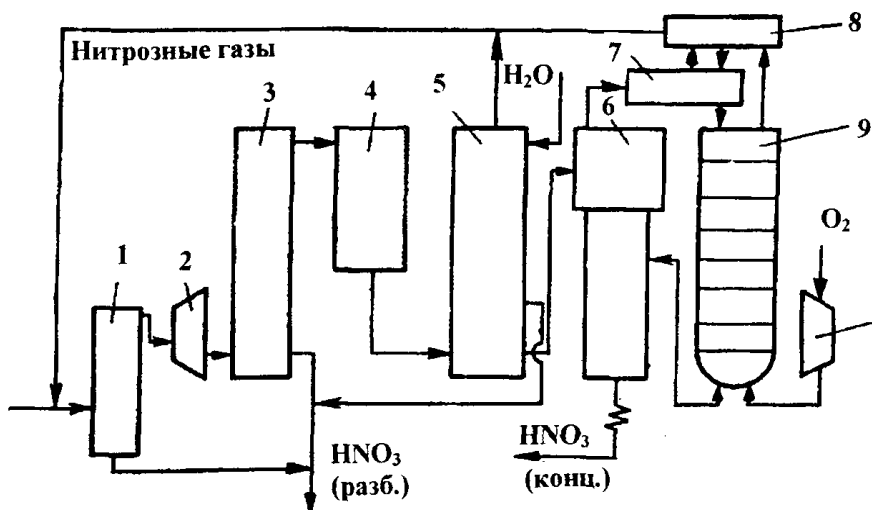
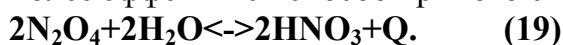


Рис. 18. Схема производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом

Более эффективен способ прямого синтеза:



Процесс ведут при температуре 75° С и давлении 5 МПа в автоклавах 9 (рис. 18). Желаемого смещения равновесия и увеличения скорости реакции достигают при 25-процентном избытке жидкого N_2O_4 и отводе теплоты реакции. Непрореагировавший N_2O_4 отгоняют из 98 — 99-процентной кислоты в колонне 6 (отбелка кислоты). Высокое давление в автоклаве создается кислородом, который нагнетается компрессором 10. Необходимый для синтеза N_2O_4 получают либо конденсацией нитрозных газов (при температуре 10° С), либо абсорбцией их охлажденной концентрированной азотной кислотой с образованием нитроолеума. При нагреве последнего в автоклаве выделяется N_2O_4 .

Поступающие из контактного отделения нитрозные газы (рис. 18) после охлаждения в аппарате 1 компрессором 2 подаются в окислительную колонну 3, где 96 — 97% NO превращается в NO_2 . После холодильника 4 газы, имеющие температуру 0° С, поступают в нитроолеумную колонну 5, где абсорбируются до 36% N_2O_4 . В отбелочной колонне 6 N_2O_4 десорбируется, а в холодильнике 7 конденсируется и в смеси с разбавленной азотной кислотой поступает в автоклав 9. Неокислившиеся и несконденсировавшиеся нитрозные газы, отдавая теплоту в теплообменнике 8, возвращаются в цикл, а образовавшийся в колоннах и холодильниках 25-процентный раствор азотной кислоты частично через колонну 6 и холодильник 7 подается в автоклав, а частично идет на производство минеральных удобрений, например аммиачной селитры.

На современных предприятиях, использующих мощные агрегаты, показатели затрат электроэнергии, пара и воды в 3 — 5 раз ниже. Выхлопные газы подвергаются высокотемпературной каталитической очистке. Содержание нитрозных газов в них после этого не превышает 0,0005%.

Большие затраты аммиака отражаются на себестоимости азотной кислоты, которая в 1,5 — 2 раза выше себестоимости серной.

Основные направления научно-технического прогресса обусловлены дальнейшим увеличением производственной мощности агрегатов, полной автоматизацией, повышением эффективности производства и качества продукции, комплексным использованием сырья, энергии и воды, полной утилизацией отходов. Создание и освоение мощных агрегатов синтеза аммиака и производства разбавленной азотной кислоты по комбинированной схеме позволили азотнотуковой промышленности стран СНГ выйти на первое место в мире как по объему производства, так и по техническому уровню. В дальнейшем темпы роста данных показателей не снизятся, однако главное внимание ученых будет сосредоточено на поиске более эффективных технологических схем, а также на промышленном освоении способов биологической и низкотемпературной фиксации атмосферного азота, которая была открыта в 1968 г. советскими учеными М.Е. Воышным и В.Б.Шуром. В настоящее время созданы эффективные металлоорганические катализаторы для такого синтеза.

Глава 4. МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ ДЛЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Минеральные соли (а их более 1500 наименований) бывают *природными* и *синтетическими*. Первые служат сырьевой базой химической промышленности, черной и цветной металлургии, стекольной, керамической и других отраслей народного хозяйства. Синтетические, вырабатываемые в основном химической промышленностью, в массовых количествах потребляются сельским и лесным хозяйствами (минеральные удобрения и пестициды), металлургической, строительной и фарфоро-фаянсовой промышленностью (содопродукты). Развитие химизации сельского хозяйства в нашей стране связано с деятельностью Д. И Менделеева, И.Н.Энгельгарда, Д.Н.Прянишникова, В. И Вернадского и многих других.

4.1. Назначение и классификация минеральных солей

По назначению минеральные соли, поставляемые сельскому хозяйству, делят на удобрения, кормовые добавки, пестициды, витамины, лекарственные и профилактические препараты, антикоррозионные материалы и т. д. Три первые, применяемые в массовых количествах, рассмотрим подробнее.

Особенностью растений является их способность из минеральных веществ синтезировать органические (фотосинтез). Исходными материалами для этого служат вода, оксид углерода (IV), соединения азота, фосфора, калия, кальция, магния, серы, железа и марганца (относятся к макроэлементам, т. е. они потребляются в больших количествах), бора, меди, молибдена, цинка и других (микроэлементы). Всего их насчитывается около 60. Недостаток какого-либо из этих элементов отражается на развитии растений. Поэтому необходимо пополнять их запасы в почве искусственно — внесением удобрений. *Удобрения — это вещества, содержащие элементы, необходимые для питания растений.* Классифицируют удобрения по следующим основным признакам.

Происхождение. Различают *органические, неорганические* (минеральные) и *органоминеральные* удобрения. Из природных неорганических удобрений используют известняк, доломит, из органических — торф, из органоминеральных — бурый уголь; из синтетических минеральных — соли азотной и фосфорной кислот, из органических — препараты клубеньковых бактерий, из органоминеральных — смесь фосфоритов с торфом.

Агрохимическое значение. Удобрения, которые усваиваются растениями непосредственно, называются *прямыми, а косвенными* — удобрения, улучшающие физические и биохимические свойства почвы. Например, молотый известняк и доломит понижают кислотность, а гипс улучшает свойства и структуру солончаковых почв. Однако они не усваиваются самими растениями, так как содержат питательные элементы в нерастворимой форме. Химической промышленностью выпускаются в основном прямые минеральные удобрения или туки, которые систематизируют по дополнительным признакам: виду питательного элемента, удельному количеству действующего вещества, числу главных питательных элементов, количеству питательных элементов, растворимости и агрегатному состоянию.

Вид питательного элемента. Различают азотные, фосфорные, бромистые, йодистые, азотно-фосфорные и другие разновидности удобрений.

Удельное количество, т.е. количество, вносимое на 1 га посевной площади. Главные удобрения, содержащие макроэлементы, вносятся в почву в количестве 10 кг/га и более. Это азотные, фосфорные и калийные удобрения. Микроудобрений, содержащих микроэлементы, вносят менее 10 кг/га.

Число главных питательных элементов. Различают простые, или односторонние удобрения (содержат один питательный элемент) и комплексные, или многосторонние (2 и более элементов). Комплексные удобрения могут быть *сложными* (питательные элементы находятся в химически связанном состоянии) и *смешанными* (механическая смесь).

Количество питательных элементов. Удобрения делят на *ординарные* (содержат менее 30% действующих веществ в пересчете на $N+P_2O_5+K_2O$) и *концентрированные* (30% действующих веществ и больше).

Растворимость. Различают водорастворимые (азотные, калийные и др.), цитратнорастворимые или растворимые в почвенных кислотах (многие фосфорные и микроудобрения) и условно-нерастворимые минеральные удобрения.

Агрегатное состояние. Различают твердые гранулированные, порошкообразные и жидкие удобрения. Условия хранения, транспортировки и внесения этих удобрений в почву зависят и от их летучести, гигроскопичности, сыпучести и слеживаемости.

Минеральные соли применяются также в качестве кормовых добавок, поскольку участвуют в обмене веществ, происходящем в организме животных. Поэтому в корм добавляют минеральные и другие продукты. Применяют следующие типы кормовых добавок, технология которых связана с производством минеральных удобрений:

1) заменители кормового белка — карбамид (мочевина), аммиачная вода, гидрокарбонат и хлорид аммония и др.;

2) кормовые фосфаты — обесфторенный фосфат кальция, гидро- и дигидрофосфат кальция, гидрофосфат аммония и др.;

3) добавки, содержащие иодид калия, сульфат марганца и микроэлементы — хлорид кобальта, сульфаты меди, цинка и железа.

Используются минеральные соли также в качестве *пестицидов* (ядохимикатов) — препаратов, применяемых для химической борьбы с вредителями сельского хозяйства, а также с сорняками и нежелательным кустарником. Пестициды в зависимости от их назначения делят на инсектициды, гербициды, фунгициды, зооциды, дефолианты, антисептики, акарициды и др.

Инсектициды — химические препараты применяют для уничтожения вредных насекомых. По химическому составу различают хлорорганические инсектициды (гексахлоран, хлорофос и др.), фосфорорганические (карбофос, метилнитрофос и др.), соединения мышьяка (арсениты кальция и натрия, арсенат кальция), препарат серы, минеральные масла, яды растительного происхождения — алкалоиды (нимлин, анабазин и др.).

Гербициды используют для борьбы с сорняками. Различают гербициды сплошного действия и избирательного (подавляют рост и развитие некоторых видов растений, не угнетая при определенных дозировках рост и развитие других растений). Большое распространение получили феноксифосфатная кислота и ее производные: 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксифосфатная кислота), 2М-4Х (2-метил-4-хлорфеноксифосфатная кислота) и др. Первая в малых дозах является также стимулятором роста растений.

Фунгициды применяются для борьбы с грибковыми заболеваниями растений (бордоская жидкость, серный цвет и др.) и для протравливания семян с целью уничтожения спор паразитных грибов (гранозан, формалин, меркуран и др.). *Зооциды* применяют для уничтожения теплокровных вредителей: сусликов, крыс, мышей, птиц и др. Зооциды (фосфид цинка, карбонат бария и др.) добавляют к пищевым продуктам и разбрасывают в местах скопления вредителей. *Дефолианты* вызывают преждевременное опадение листьев растений (цианамид кальция, гипохлорат магния и др.). Дефолианты применяют для ускорения созревания хлопка и других сельскохозяйственных культур.

Антисептики предупреждают развитие вредных микроорганизмов. К ним относятся: иод, фенол, хлорамин и т. д. — в медицине; в пищевой промышленности — это соли салициловой, уксусной и бензойной кислот, в быту — белильная известь, фенол и др. Для обработки древесины, кожи, тканей используют соли фтористоводородной кислоты, соединения мышьяка, ртути, медный купорос и др.

Акарициды применяют для борьбы с сельскохозяйственными вредителями — клещами. В качестве акарицидов используют серу и ее соединения, сложные эфиры карбоновых и сульфокислот, фосфорорганические соединения, гексахлоран, полихлорпинен, полихлоркамфен и др. Пестициды используют в виде аэрозолей, растворов, эмульсий, суспензий, дустов, паров и пропиток. В наибольших объемах промышленностью выпускаются инсектициды, гербициды, фунгициды и антисептики.

4.2. Объем производства и основные виды минеральных удобрений

Количество средств, затраченных на повышение продуктивности животноводства и урожайности культивируемых растений, является одним из основных экономических показателей интенсификации сельскохозяйственного производства и его химизации. Годовой объем производства и потребления удобрений во многом отражает степень становления земледелия на промышленную основу. По данному показателю страны СНГ, начиная с 1973 г., занимали первое место в мире (табл. 4.4). Однако за годы независимости утратили свои позиции.

**Таблица 4.4. Динамика производства минеральных удобрений
(в миллионах тонн действующего вещества)**

Страны - производители минеральных удобрений	Производство удобрений по годам				
	1950	1970	1980	1990	1995
СНГ	1,2	13,1	23,5	30,8	10,4
США	4,0	14,8	19,0	22,9	24,8
Канада	0,3	4,7	7,2	9,9	10,5
Германия	3,2	8,0	8,7	-	9,1
Франция	1,5	4,4	4,4	4,6	8,9
Украина	-	-	-	4,8	2,2
Польша	0,2	1,6	2,6	2,4	2,1
Япония	0,6	2,9	2,1	1,7	1,9
Румыния	0	0,9	2,0	3,1	2,0
Италия	0,4	1,7	1,5	1,8	2,0
Мировой итог:	15,0	71,0	99,0	133,8	148,4

Высокие темпы роста производства минеральных удобрений сохранятся и в будущем. По прогнозам, мировая потребность в них к 2005 г. достигнет 306,4 млн. т действующего вещества, в том числе: азота 185,3, фосфора (в пересчете на P_2O_5) 53,6 и калия (в пересчете на K_2O) 67,5 млн. т.

По суммарному содержанию действующих веществ сульфат аммония, фосфоритная мука и простой суперфосфат относятся к ординарным, остальные — к концентрированным минеральным удобрениям. Почти все они (кроме фосфоритной муки) поставляются в гранулированном виде с диаметром гранул не больше 4 мм, чтобы при внесении в почву можно было использовать ту сельскохозяйственную технику, которая применяется для сева зерновых культур. Сложные удобрения (табл. 4.5), содержащие от 32 до 65% суммы действующих веществ, выпускают тройными (азотно-фосфорно-калийными) с отношением действующих веществ 1:1:1,1:1,5:1,1:1,5:1,5 ир. и двойными (азотно-фосфорные 1:4,1 : 1; фосфорно-калийные 1 : 1,1 : 1,5).

Таблица 4.5. Краткая характеристика основных минеральных удобрений

Удобрение	Марка или сорт	Содержание в удобрении, не менее				Регламентирующий документ
		Действующего вещества, %			гранул размером 1-4 мм,%	
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O		
Аммиачная селитра	А	34,8	-	-	93	ГОСТ 2-75
	Б	34,0	-	-	94,93	
Карбамид	А	46,3	-		93	ГОСТ 2081-75
	Б	46,1	.		93	
Сульфат аммония	Выс- ший	21,0	-	-	90	ГОСТ 9097-74
	I	20,8	-		70	
	II					
Фосфорит- ная мука	I	-	29*			ГОСТ 5716-74
	II	-	23*			
	III		20*			
Простой супер фосфат	-		20*	.	90	ГОСТ 5956-73
					80	
Двойной супер фосфат	А	-	49*	-	80	ГОСТ 16306-75
	Б	-	43		90	
Хлорид калия	I	-	-	55,2**	90	ГОСТ 4568-74
	II	-	-	55,5**		ГОСТ 4568-74
Аммофос А	Выс- ший	12*	52	-	95	ГОСТ 18918-79
	I	12*	50*		90	
Аммофос Б	Выс- ший	11*	44		95	
	I	10*	42*		90	
Нитрофоска	-	11	10	11	90	ГОСТ 11365-75 ТУ 6-08-271-77 ГОСТ 19691-74
Карбоаммо	-	17*	17*	17*	90	
фоска	А	17*	17*	17*	94	
Нитроаммо	Б	13*	19*	19*	94	
фоска						

*Среднее значение, допускается отклонение 1%

** Среднее значение, допускается отклонение 0,6%

4.3. Общие (типовые) процессы производства и рынки сырья

Современная технология минеральных удобрений складывается из трех самостоятельных циклов: добычи сырья, его обогащения и переработки. На добыче и обогащении растворимых природных солей специализировалась галургическая промышленность, нерастворимых — горно-химическая, а на переработке сырья — основная химия (туковая, содовая, электрохимическая, хлорная). Несмотря на специфику и разнообразие, технология солей включает много общих (типовых) процессов. К ним, кроме перечисленных, относят также растворение, кристаллизацию, выпаривание, грануляцию, сушку, фасовку, упаковку, складирование и др.

Соли добывают либо разработкой природных месторождений, либо выпариванием воды озер, морей, лиманов, заливов и подземных соляных источников. В естественных водоемах могут быть растворены хлориды и сульфаты натрия, калия, магния и кальция, карбонаты, бораты, иодиды и др.

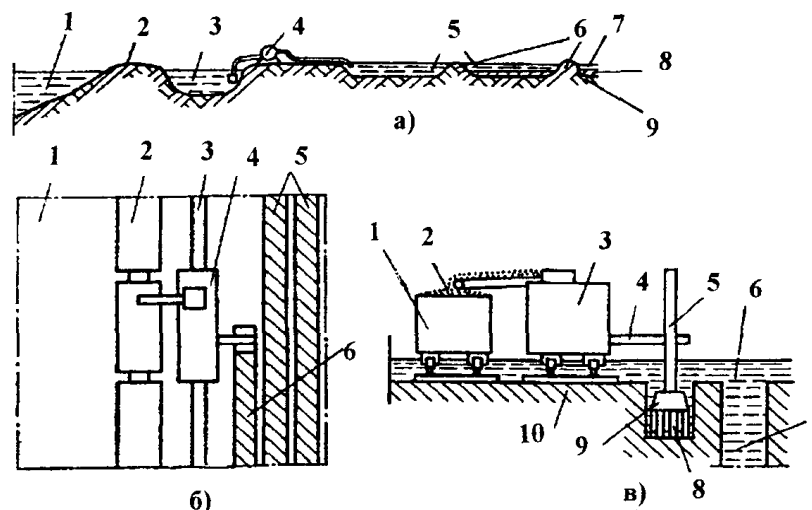


Рис. 19. Способы добычи соли:

а — бассейновый; *б, в* — озерный в плане и разрезе

Если концентрация солей высокая, то раствор называют рассолом, или рапой (насыщенный раствор). В странах с жарким сухим климатом применяют бассейновый способ производства солей из воды лиманов 1 (рис. 19, *а*). На берегу 2 сооружают неглубокие плоские водоемы 5 и бассейны рапы 3, перегородженные дамбами 6. Водоемы с помощью насосных станций 4 заполняют рапой на самый жаркий период года. В результате испарения воды под действием солнечных лучей на дне 9 бассейнов осажается слой соли 8, который подсушивают, предварительно выпуская остатки рапы 7, и собирают. Такой способ применяется и в СНГ (Крым, республики Средней Азии).

Со дна неглубоких озер (например, озера Баскунчак) соль добывают комбайнами (рис. 19, *б, в*). Комбайн (рис. 19, *б*) представляет собой железнодорожную платформу 3, на которой смонтированы двигатели, центрифуги, системы управления и передаточные устройства, расположенные на рукоятке балки 4. На юнце этой балки крепятся направляющие 5 для фрезы 8 и пульпосос 9. Фреза разрушает пласт соли 10, образуя траншею 7, а пульпосос засасывает разрушенную сачь вместе с рапой 6, подавая их на разделение в центрифугу. Обезвоженная соль 2

конвейером грузится в вагоны и составами отправляется к берегу. Иногда для транспортировки создается плавучий пульпопровод.

Теперь рассмотрим схему обработки выемочного участка 1 (рис. 19, б). Комбайн 4 движется вдоль отработанной 5 и выемочной 6 траншеи челночно, постепенно углубляя последнюю до 10 м. После этого рельсовый путь 3 перемещают на новую дорогу 2 и так до границы выемочного участка 1.

Месторождения твердой соли в зависимости от горно-геологических условий разрабатываются открытым или подземным способом. Если требуется рассол, то его добывают бесшахтным способом — подземным выщелачиванием месторождения 2 (рис. 20). Газовая «шапка» 4 предохраняет кровлю 3 камеры от размывания. Поступающая с поверхности через скважину 5 вода движется по поверхности подземного бассейна 7, поскольку ее плотность меньше плотности рассола. Размывая забой 1 камеры, она насыщается солью и в виде рапы поступает к рассолопроводу 6, где откачивается на поверхность.

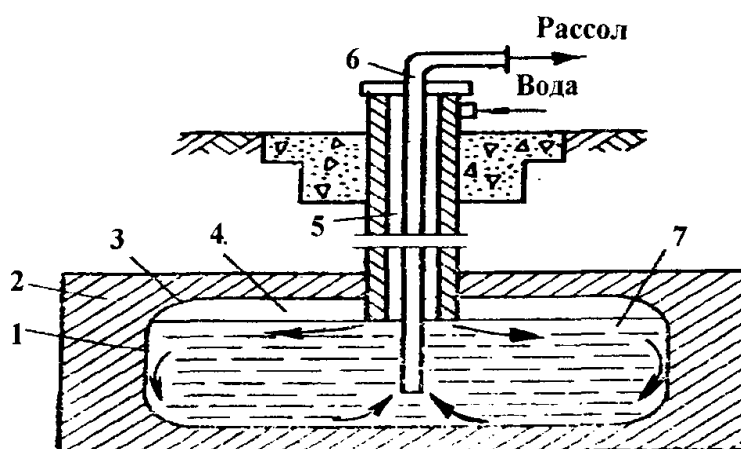


Рис. 20. Технологическая схема подземного выщелачивания соли

Страны СНГ располагают богатейшими месторождениями минеральных солей. Месторождения поваренной соли: Артемовское, Соль-Илецкое, озера Баскунчак, Эльтон и др. Добывается соль открытым, подземным, бассейновым, озерным и бесшахтным способами.

Хибинское месторождение апатитов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaR}_2$ (где $R = \text{F}$, Cl или OH ; более распространены фторапатиты) находится на Кольском полуострове. Кроме апатита, руда этого месторождения содержит нефелин $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2$, титаномагнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{FeTiO}_3$ и др.

Месторождения фосфоритов: Актюбинское, Егорьевское, Воскресенское, а также Вятское. Самым крупным является месторождение Карапау в Южном Казахстане. Апатиты и фосфориты добывают открытым способом.

Наиболее распространенные соли калия карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и сильвинит $(\text{KCl} + \text{NaCl}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Содержание действующего вещества в них колеблется от 9 до 20%. Крупные месторождения калийных солей сосредоточены в Соликамском районе Пермской области, в Белоруссии и Закарпатье, а также Средней Азии. Добываются калийные соли в основном подземным способом с применением буровзрывной выемки и камерной системы разработки, а также комбайнами.

Сульфатами натрия, калия и кальция богаты залив Кара-Богаз-Гол и Аральское море. Добывают их озерным способом или скреперами. Месторождения известняка

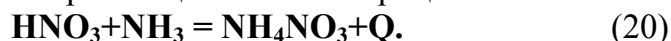
CaCO_3 , необходимого для многих производств, разрабатывают открытым способом с применением буровзрывной выемки. Распространен этот минерал повсеместно, но особенно богаты им Донбасс, Урал, Кузбасс и Средняя Азия.

Процессы переработки минеральных солей разнообразны, что связано с их огромным ассортиментом. Большая часть процессов относится к механическим и физическим, особенно на стадиях подготовки сырья и окончательной обработки продукта. В первом случае широко применяют измельчение и флотационное обогащение, во втором — сушку. Зачастую порошкообразную продукцию гранулируют во избежание слеживания или уноса водой. Иногда грануляцию совмещают с сушкой. Готовую продукцию, как правило, фасуют и упаковывают на станках-автоматах различного типа и устройства с использованием как крупной (контейнеры, мешки и др.), так и мелкой тары (пакеты, коробки и т. д.)

Большинство реакций, в результате которых образуются новые соли, протекает при обжиге и спекании (что соответствует окислительно-восстановительным реакциям), выщелачивании и абсорбции (что соответствует реакциям обмена и разложения), нейтрализации, реже применяется синтез. Интенсифицируют эти реакции перемешиванием реагентов, подогревом растворов (с целью повышения начальной концентрации солей) и применением других способов. Для производства солей характерно практически полное отсутствие каталитических процессов. Многие соли являются побочными продуктами других производств (например, при производстве глинозема из нефелина получают также поташ, соду и цемент). Широко распространена комплексная переработка минерального сырья.

4.4. Азотные удобрения

Азотные удобрения (более 20 наименований) подразделяются на аммиачные, нитратные, аммиачно-нитратные и амидные. Они содержат соответственно ионы NH_4^+ , NO_3^- , $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$. Все азотные удобрения водорастворимы. В больших масштабах выпускается аммиачная селитра и карбамид. Аммиачную селитру получают нейтрализацией 50—58-процентной азотной кислоты газообразным аммиаком:



Теплота реакции используется на испарение влаги из образовавшегося нитрата аммония в реакторах ИТН 1 (реактор использования теплоты нейтрализации, рис. 21). Стенки внутреннего цилиндра 2, где происходит процесс, разогреваясь до 110°C , передают теплоту раствору аммиачной селитры, повышая содержание в нем NH_4NO_3 до 82%. Выделяющийся соковый пар применяют в качестве греющего агента. Остатки кислоты нейтрализуют аммиачной водой в донейтрализаторе 3. Полученный слабощелочной раствор после упаривания в вакуум-выпарных аппаратах 4 до содержания 98—99% NH_4NO_3 направляют в грануляционную башню 5, затем конвейером 6 — на склад или на фасовочно-затаровочные автоматы.

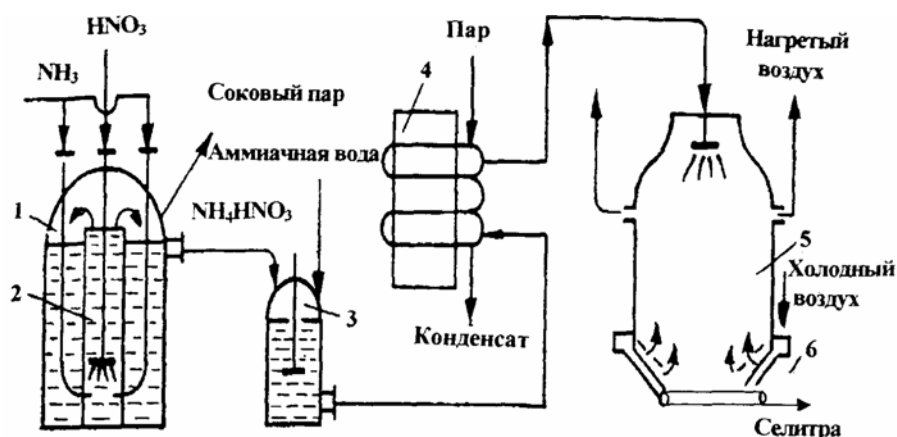


Рис. 21. Технологическая схема производства аммиачной селитры

Производительность современных установок, составляющая 1500 т/сут, обеспечивает снижение себестоимости аммиачной селитры на 25 — 40%, капитальных вложений — на 10 — 25% и затрат живого труда — на 15% (по сравнению с прежними, при мощности установок 700 т/сут). Создаются агрегаты мощностью 3000 т/сут. В таких агрегатах перспективно использование азотной кислоты более высокой концентрации (60 — 70%), что позволяет снизить капитальные вложения, ликвидировав стадию упаривания, и эксплуатационные расходы на функционирование вакуум-выпарных аппаратов. С целью устранения основных недостатков аммиачной селитры (гигроскопичности, слеживаемости и взрывоопасное™) производство ее совершенствуется в следующих направлениях: улучшается гранулометрический состав (изменением режимов упаривания, грануляции и сушки с применением более совершенных аппаратов); вводятся в продукт добавки, ликвидирующие гигроскопичность; изготавливаются комплексные и жидкие удобрения на основе аммиачной селитры. Из аммиачной селитры получают комплексные удобрения, например, известково-аммиачную селитру, сульфат-нитрат аммония, нитрофоску и взрывчатые вещества.

Карбамид более эффективен по сравнению с другими азотными удобрениями, так как содержание в нем действующего вещества выше (табл. 4.5), менее гигроскопичен, взрыво- и огнебезопасен. Он может широко применяться в качестве компонента комплексных удобрений (карбоаммофоска — смесь карбамида с фосфатами аммония и калийной солью, полифосфаты карбамида и др.) как добавка в корма, как сырье для производства синтетических смол (клеев, волокон), пластмасс и лекарственных препаратов. Его синтезируют по суммарной реакции



идущей во внутреннем стакане 4 колонны синтеза 3 (рис. 22) при давлении 18—20 МПа и температуре до 200° С. Степень превращения оксида углерода (IV), нагнетаемого в колонну компрессором 2, не превышает 70%. Непрореагировавшие NH_3 и CO_2 отгоняют в дистилляционной колонне 5, возвращая после разделения на синтез. Аммиак закачивается в колонну 3 насосом 1. Сплав, содержащий около 35% карбамида, подается в вакуум-выпарные аппараты 6, 7 и далее через сборник 8 на грануляцию в башню 9. Из нее конвейером 10 карбамид направляется на склад или на фасовочно-затаровочные автоматы.

Мощность действующих установок составляет 450—600 т/сут., а вновь вводимых в эксплуатацию агрегатов — 1500 т/сут. В последних утилизируется теплота реакции и весь оксид углерода (IV).

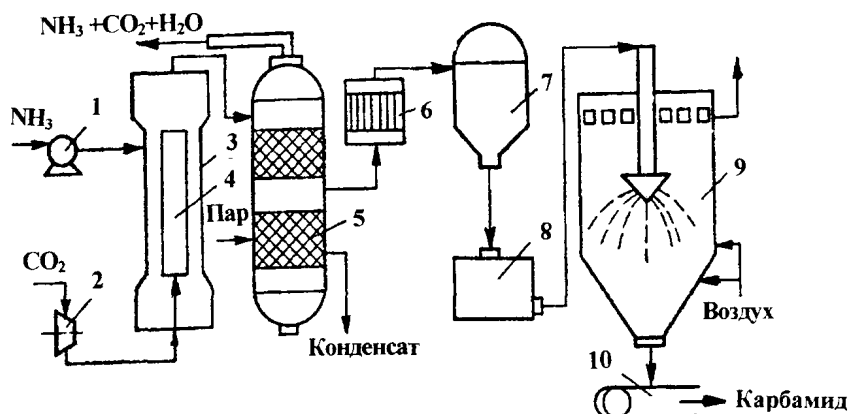


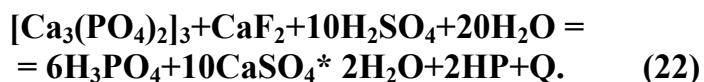
Рис. 22. Технологическая схема получения карбамида

4.5. Фосфорные удобрения и фосфорная кислота

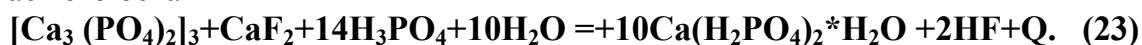
Сырьем для производства фосфора, фосфорной кислоты, ее солей и других соединений служат природные минералы — апатиты и фосфориты. После обогащения апатитовый концентрат содержит 39—41%, а фосфоритовый — 20—30% P_2O_5 ;

фосфоритовый концентрат можно использовать в качестве удобрения (фосфоритная мука). Однако фосфор в этом соединении находится в условно-нерастворимой форме и не усваивается растениями. Основная задача переработки фосфоритов — перевод фосфора в водорастворимое состояние, что достигается разложением сырья кислотами. По мере удешевления электроэнергии получит развитие возгонка фосфора из фосфоритов, так как качество конечной продукции (фосфора и его соединений), получаемой этим способом, значительно выше.

До настоящего времени подавляющая масса фосфатов разлагается серной, реже — азотной и совсем редко — соляной кислотой. Простой суперфосфат получают разложением сырья (фосфата или апатита) 68—69-процентной серной кислотой. Реакция идет в две стадии. В первой, которая протекает на поверхности частиц до полного расхода серной кислоты и длится 20 — 40 мин, образуется гипс, фосфорная кислота и выделяется фтороводород:



На второй стадии фосфорная кислота, проникая в глубь частичек сырья, разлагает его остатки



Как видим, простой суперфосфат состоит из дигидрофосфата кальция, содержащего действующее вещество — фосфор, и гипса — балласта в удобрении, что снижает концентрацию действующего вещества (в пересчете на P_2O_5) до 19% (табл. 4.5). Поэтому в перспективных планах строительство заводов по производству простого суперфосфата не предусматривается, а часть заводов намечено

переоборудовать для выпуска двойного суперфосфата, не содержащего балласта — гипса. Двойной суперфосфат получают по реакции (23) разложением фосфоритов или апатитов 70 — 80-процентной фосфорной кислотой. Концентрация действующего вещества (в пересчете на P_2O_5) в нем достигает 50%.

В технологической схеме так называемого бескамерного способа получения суперфосфата (рис. 23) пульпа из реактора-смесителя 1 подается в сушилку 2 и

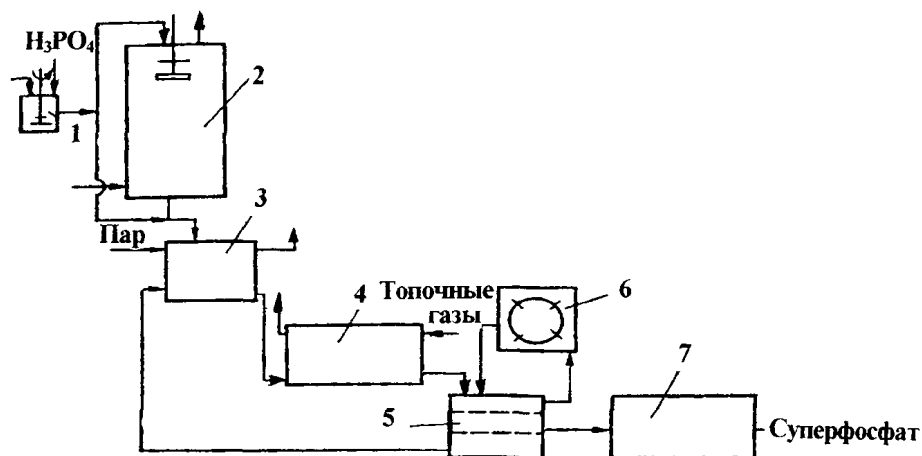


Рис. 23. Технологическая схема получения двойного суперфосфата

частично в гранулятор 3. Полученные в грануляторе и высушенные в барабанной сушилке 4 гранулы сортируются на грохоте 5, имеющем 2 сита с размерами ячеек соответственно 4 и 2 мм. Пыль (частицы размером менее 2 мм) возвращается на грануляцию, крупные гранулы (размером более 4 мм) измельчаются в дробилке 6 и снова подаются на рассев, а полученный продукт (гранулы размером 2—4 мм), пройдя нейтрализатор 7, поступает на склад готовой продукции или на фасовочно-затаровочные автоматы.

Производительность технологических установок (300 — 450 т/сут.) лимитируется мощностью цехов по производству фосфорной кислоты, 100-процентная фосфорная кислота содержит 72,4% P_2O_5 . По способам получения различают *экстракционную* и *электротермическую* кислоту. Первая (МРТУ 6-08-132 — 69) выпускается двух сортов, содержащих соответственно 29 и 24% P_2O_5 . Количество осадка в ней не должно превышать 10 г/л. Фосфорная кислота, используемая для производства сложных удобрений, должна содержать не менее 52% P_2O_5 (ТУ 6-08-98 — 68), для получения кормовых фосфатов — не менее 45% P_2O_5 не более 0,3% фтора и 0,008% мышьяка (ТУ 6-08-182 — 70). Электротермическая фосфорная кислота (ГОСТ 10678 — 76) содержит 52,9% P_2O_5 . *Экстракционный способ* производства фосфорной кислоты основан на реакции (22). Образующуюся кислоту отфильтровывают от гипса и концентрируют упариванием до 70—80% H_3PO_4 (начальная концентрация не превышает 45%). Остатки кислоты улавливаются многократной промывкой гипса водой на ленточных вакуум-фильтрах. Многократные фильтрации и промывки гипса требуют крупных и прочных его кристаллов. Чтобы получить такие кристаллы при максимальной скорости разложения сырья, необходимо в основных аппаратах поддерживать оптимальные условия: температуру 70—80°C, перемешивание гетерогенной смеси в течение 4—7 ч (в зависимости от вида сырья). Поэтому применяют каскад экстракторов.

Электротермический способ основан на восстановлении природных фосфатов до свободного фосфора коксом при температуре 1400—1600° С в электропечах. Пары фосфора, выходящие из печи, окисляют до P_2O_5 , растворяя последний в воде, получают чистую фосфорную кислоту повышенной концентрации. Сырьем могут служить любые фосфаты, в том числе низкокачественные без их предварительного обогащения. Однако расход электроэнергии при этом возрастает. В таком случае решающее значение приобретают крупные электропечи мощностью 50 тыс. кВт и больше. Они позволяют снизить расход электроэнергии до 12—14 тыс. кВт·ч т фосфора (ранее он составлял 18—22 тыс. кВт·ч). Производство электротермической и экстракционной фосфорной кислоты в настоящее время стало таким же крупнотоннажным, как и производство серной кислоты и азотной, а ее соли — главными видами комплексных концентрированных удобрений.

Прогрессивным способом переработки апатитов в усвояемую форму считается *гидротермический*. В этом случае апатитовый концентрат обрабатывают водяным паром при температуре 1250—1550° С в присутствии песка (2—3%) или фосфорной кислоты (2—5%). Для некоторых видов сырья вместо этих добавок применяется сода или другие щелочные соединения. Процесс можно вести в крупных вращающихся циклонных печах или печах КС. Преимущества гидротермического способа обусловлены малыми затратами кислот, щелочей и электроэнергии (или топлива). Полученный продукт, содержащий 37—41% P_2O_5 и до 0,2% F (так называемый обесфторенный фосфат), используют как кормовую добавку в животноводстве. С этой же целью применяют преципитат $CaHPO_4$, гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 и фосфат аммония $(NH_4)_3PO_4$, являющиеся также хорошими минеральными удобрениями.

4.6. Калийные удобрения

Сырьем для производства одностороннего удобрения — хлорида калия служат природные калийные соли, в частности сильвинит. Производство (галургический способ) основано на различной растворимости компонентов сильвинита (хлоридов калия и натрия) в зависимости от температуры (рис. 24). Например, в интервале от 10 до 110° С растворимость хлорида натрия практически не изменяется, в то время как хлорид калия растворяется при повышении температуры или кристаллизуется при ее понижении до 263 г/л. Если насыщенный при 25° С раствор этих солей, называемый маточным, нагреть до 110° С в подогревателе (рис. 4, а) и им растворить сильвинит в шнековом растворителе 2, то выщелачиваться будет только KCl, а NaCl остается в твердом состоянии. Его удаляют на фильтре 3. При охлаждении раствора до исходной температуры (25° С) избыток хлорида калия (223 г/л) кристаллизуется и отделяется в центрифуге 5, а маточный раствор после подогрева в подогревателе 1 вновь направляется в растворитель. С целью интенсификации выщелачивания сильвинит измельчают до частиц размером 5 мм. С целью экономии топлива в кристаллизаторах 4 создается вакуум. Высушенный в барабанной сушилке 6 продукт, содержащий около 95—99% хлорида калия, направляют на склад либо на фасовочно-затаровочные автоматы. Остаток (отходы), состоящий из 92—95% NaCl и 5—8% KCl, очищают от хлорида калия и направляют на электролиз или производство соды.

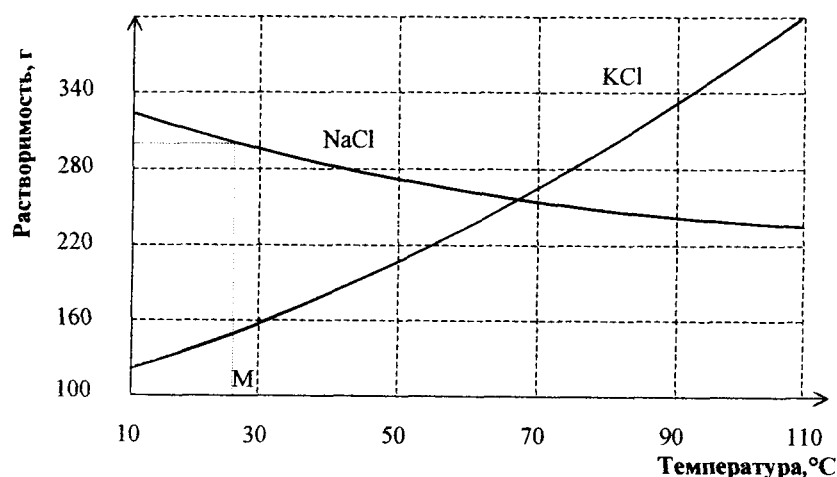


Рис. 24. Влияние температуры на совместную растворимость хлоридов натрия и калия

На производство 1 т 95-процентного хлорида калия расходуется 5 т сильвинита (22-процентного по KCl), 0,75 т пара, 30 кВт·ч электроэнергии, 10 м³ воды и около 20 кг угля. Основные недостатки галургического способа заключаются в высокой энергоемкости производства и коррозии аппаратуры.

Более экономичен флотационный способ производства хлорида калия, сущность которого состоит в разделении солей с помощью селективных флотоагентов. Средой для флотации растворимых солей служит насыщенный раствор солей, входящих в состав обогащаемого сырья. В качестве сорбентов используются также соли высших алифатических аминов $R - NH_2$ с 12—20 атомами углерода в составе Радикала. Степень извлечения KCl в этом случае составляет 92—97%. Для ее повышения можно комбинировать флотационный способ с галургическим.

В Канаде применяется геотехнологический способ селективного извлечения калийных солей. Он напоминает галургический, с той разницей, что подогретый маточный раствор подается на подземное выщелачивание по скважинам (рис. 20). На поверхности полученный раствор кристаллизуют, извлекая KCl. При глубине залегания полезного ископаемого 1800 м крупный завод обслуживает всего 200 человек. Опытные работы проводятся и у нас, но главное направление научно-технического прогресса в галургической промышленности нашей страны связано с освоением производства бесхлорных калийных удобрений, ибо некоторые сельскохозяйственные культуры, в том числе картофель, лен, виноград, citrusовые, чувствительны к хлору. Это направление реализуется благодаря расширению выпуска комплексных удобрений на базе KCl, в котором хлор замещен фосфором, нитратом или другим питательным веществом. Эффективно использование также природных полигалитов, промышленные месторождения которых обнаружены в Актюбинской области.

4.7. Комплексные удобрения

Различают 3 вида комплексных удобрений: *смешанные, сложные и комбинированные*. Смешанные удобрения получают механическим смешением нескольких односторонних главных и микроудобрений с добавкой нейтрализаторов (известняка, доломита или мела), чтобы предотвратить химические превращения. Процесс нужно обязательно механизировать (если его осуществляет потребитель), так как ручное

тукосмешение чрезвычайно трудоемко (до 30 - 50% затрат от применения удобрений).

Некоторые химические заводы за рубежом по требованию фермеров выпускают тукосмеси нужного состава, разнообразие соотношений действующих веществ в которых достигает нескольких сот. Такое направление не отвечает требованиям массового промышленного производства на основе кооперативного ведения хозяйства. Многолетние исследования и опыт показали, что достаточно 10—15 соотношений главных действующих веществ. Поэтому в нашей стране принято направление на создание сложных удобрений — химических соединений, молекулы которых содержат несколько питательных элементов и почти не содержат балласта (аммофос, калиевая селитра, фосфат аммония-калия и др.).

Аммофос, или дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, получают нейтрализацией фосфорной кислоты газообразным аммиаком. Реакция длится 3 — 4 ч в одном крупногабаритном многосекционном аппарате или в каскаде реакторов меньшего размера. Пульпа сушится топочными газами. Образовавшийся порошок гранулируется (аналогично двойному суперфосфату). Диаммофос или гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ производят аналогично, только нейтрализацию ведут в две стадии.

Комбинированные удобрения так же, как и сложные, содержат несколько питательных элементов, но не являются химическими соединениями. Нельзя их также считать и смесями простых удобрений, поскольку их получают в результате определенного технологического процесса. Одними из главнейших комбинированных удобрений являются нитрофоски, нитроаммофоски. Нитрофоска — полное удобрение, содержит азот, фосфор и калий. Нитрофоски получают разложением фосфоритов или апатитов разбавленной азотной кислотой. Затем в пульпу добавляют аммиак, серную кислоту и измельченный хлорид калия. В зависимости от технологической схемы производства различают такие типы нитрофосок: азотно-сернокислотную, азотно-сульфатную, карбонатную и вымороженную. Конечный продукт содержит такие соли: NH_4NO_3 , KNO_3 , NH_4Cl , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Нитроаммофоску, состоящую из гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, аммиачной NH_4NO_3 и калийной KNO_3 селитры, хлорида аммония NH_4Cl и, отчасти, дигидрофосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и хлорида калия KCl , получают нейтрализацией фосфорной кислоты аммиаком с последующим добавлением к смеси хлорида или сульфата калия, фосфатов аммония и плава аммиачной селитры. На первой стадии аммонизации (реакция 3) при температуре 110 — 120° С получают дигидрофосфат аммония. Реакция идет в реакторе. Добавки вводятся на второй стадии аммонизации, когда образуется гидрофосфат аммония (в реакторе-грануляторе). Технологическая схема напоминает производство двойного суперфосфата, только перед подачей на нейтрализацию в барабан 7 (рис. 23) гранулы охлаждают воздухом в двухступенчатом аппарате с кипящим слоем.

Ассортимент комплексных удобрений постоянно расширяется вследствие выпуска новых видов высококонцентрированных туков типа карбоаммофоски, препаратов, включающих главные удобрения, пестициды и биологические средства защиты растений. Одновременно предусматривается ввод новых, более совершенных технологических установок увеличенной единичной мощности, которые позволят сократить капитальные вложения на 8—25%, снизить себестоимость продукции на 7—10% и повысить производительность труда в 1,5—2 раза. В настоящее время

создаются универсальные агрегаты, позволяющие выпускать комплексные удобрения с различным соотношением компонентов.

4.8. Микроудобрения и пестициды

Активными элементами в микроудобрениях являются бор, магний, цинк, марганец, медь, иод, кобальт и др. Они входят в состав многих ферментов, служащих катализаторами биохимических процессов, стимулируют развитие и созревание растений, их устойчивость к неблагоприятным условиям окружающей среды, активизируют биосинтез углеводов и т. д.

Сырьем для производства микроудобрений служат в основном отходы химических и металлургических заводов, а также специальные руды. Их перерабатывают аналогично производству суперфосфатов. Например, апатитовые и датолитовые руды содержат бор и марганец; магнезит, кизерит и карналлит содержат магний; пиритные огарки — медь, серу, цинк и кобальт; в томасшлак наряду с фосфором входят также сера, магний и марганец.

С точки зрения источников сырья и технологических процессов производства микроудобрений и пестицидов аналогичны. И микроудобрения, и пестициды получают в основном как побочные продукты на химических, металлургических и других предприятиях. Однако в технологии пестицидов и микроудобрений есть и отличия.

Во-первых, ассортимент пестицидов должен периодически (один раз в 5 — 8 лет) меняться в связи с биологическим циклом приспособляемости многих видов болезнетворных микроорганизмов и насекомых к воздействию определенных ядов. В связи с этим необходимо применять, как правило, универсальную аппаратуру и мобильную технологию, которые можно было бы быстро, с минимальными затратами приспособить к выпуску другого вида пестицидов. Во-вторых, большинство ядохимикатов выпускается в виде аэрозолей, растворов и дустов,

что накладывает повышенные требования к тароупаковочным материалам, конструкции сосудов, фасовочно-затаровочным автоматам, складам и хранению данной продукции. И, в-третьих, производство пестицидов требует строжайшего соблюдения правил техники безопасности при их изготовлении, транспортировке и использовании.

4.9. Эффективность применения минеральных удобрений и пестицидов. Тенденции в изменении структуры их производства

Урожайность сельскохозяйственных культур зависит не только от соблюдения правильного баланса питательных элементов в почве, но и от культуры земледелия (качества семян, правильности обработки почвы, климатических и агрохимических особенностей района и т. д.). По многолетним статистическим данным рассчитано, что агрохимическая эффективность применения минеральных удобрений колеблется от 20 до 100% для разных культур (табл. 4.6), составляя в среднем по Украине не менее 60%. Общая экономическая эффективность применения минеральных удобрений и пестицидов, рассчитанная как отношение чистой (товарной) продукции ко всем затратам на ее производство и выраженная в процентах, видна из двух следующих примеров.

Таблица 4.6. Агрохимическая эффективность применения минеральных удобрений (в условных единицах)

Культура	Норма внесения удобрений, ц/га	Прибавка урожае, ц/га	Агрохимическая эффективность, %
Зерновые	5,5	6-8	110-140
Сахарная свекла	9,0	40-70	440-780
Картофель	6,0	40-60	660-1000
Кукуруза на силос	5,5	50-60	900-1100
Клевер на сено	3,0	15	500
Хлопчатник	10,6	6-10	60-100
Лен- долгунец	5,5	1,0-1,5	20-30

В одном году было внесено удобрений на 28 млн. т больше, чем в предыдущем (в условных единицах), за счет чего получено дополнительно сельскохозяйственной продукции на сумму 5,5 млрд. грн., в том числе (в млн. т): зерна — 16,1; картофеля — 6,0; свеклы — 25,3; хлопка и льна — 0,6. Затраты на производство и использование этих удобрений, а также уборку дополнительного урожая составили 2 млрд. грн. При чистом доходе 3,5 млрд. грн. экономическая эффективность применения минеральных удобрений составила 1:2,75, или 275%.

Еще большую эффективность 1:8, или 800%, дает использование пестицидов, позволившее в том же году при общих затратах на их производство и применение 500 млн. грн. сохранить сельскохозяйственной продукции на 4 млрд. грн.

или в млн. т: зерна — 18,9; сахарной свеклы — 9,6, картофеля — 5,5; хлопка-сырца — 1-3; плодов и ягод — 5,5. Даже наука и научные исследования не дают такой экономической эффективности (в среднем 1: 4).

Следует отметить, что использование удобрений и пестицидов способствует повышению качества сельскохозяйственной продукции. Так, возрастает содержание белка и клейковины в зерне, сахара в винограде и свекле, крахмала в картофеле; повышаются прочность волокон хлопка, льна и другое, а также стойкость растений к неблагоприятным погодным условиям (заморозки, засуха) и различным заболеваниям. Вот почему развитию туковой промышленности придается большое значение, о чем свидетельствует рост объемов производства удобрений (табл. 4.7). За последние 10 лет он увеличился почти в 2 раза. Однако соотношения между темпами выпуска отдельных видов удобрений не одинаковы: резко уменьшилось производство простого суперфосфата из-за низкого его качества; почти не увеличиваются поставки жидких удобрений из-за отсутствия хранилищ и непригодности сельского хозяйства к их применению. Прирост достигнут за счет изменения структуры производства: выпуск сложных удобрений увеличился скачкообразно (в 7—9 раз), а прочих — в 110 раз. Среднее содержание действующих веществ достигло 40%, и почти все удобрения теперь поставляются в гранулированном виде. Такая тенденция изменения структуры производства минеральных удобрений и повышения их качества сохранится и в будущем. Объем выпуска их в 1995 г. снизился до 2,2 млн. т.

Таблица 4.7. Динамика структуры производства минеральных удобрений

Минеральные удобрения	Удельный вес, %	
	1970 г.	1990 г.
Азотные (всего)	100	100
Карбамид	26,7	50
Аммиачная селитра	45	20,7
Сложные	4,5	29,2
Жидкие	14,9	0,1
Фосфорные (всего)	100	100
Простой суперфосфат	65	0,7
Двойной суперфосфат	21,6	36,6
Сложные	11,5	62,7
Калийные (всего)	100	100
Хлорид калия	60,4	73,5
Итого:	99,8	91,5
Прочие	0,2	8,5
Всего:	100	100

Производство пестицидов в 1990 г. достигло 50,5 тыс. т (в 1985 г. – 86,9 тыс. т). Ассортимент возрос до 100 наименований. Структура их производства будет в дальнейшем изменяться в сторону увеличения доли пестицидов, безвредных для окружающей среды (не содержащих ртути и хлора), и гербицидов селективного действия. Общий объем производства пестицидов в 1995 г. снизился до 4,1 тыс. т, т.е. более чем в 10 раз (по сравнению с 1990 г.).

Глава 5. ПРОИЗВОДСТВО СОДОВЫХ ПРОДУКТОВ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

5.1. Виды содовых продуктов и их характеристика

Промышленность основной химии выпускает многочисленные содовые продукты (табл. 5.8).

Таблица 5.8. Краткая характеристика основных содовых продуктов

Содопродукт и регламентирующий документ	Марка или сорт	Содержание основного компонента, %
Сода кальцинированная техническая, ГОСТ 5100—73	1-й	99,2
	2-й	99,0
Сода кальцинированная техническая из нефелинового сырья, ГОСТ 10689—75	1-й	96,5
	2-й	90,0
	3-й	87,8
Гидрокарбонат натрия, ГОСТ 2156—76	1-й	99,5
	2-й	99,0
Карбонат натрия десятиводный, ГОСТ 84-76	Реактив	99,5
Натр едкий очищенный (водный раствор), ГОСТ 11078—78	Высший	46,0
	1-й	45,0
	2-й	43,0
Натр едкий технический (твердый), ГОСТ 2263—71	ТР	98,5
	ТХ-1	97,0
	ТХ-2	96,0
	ТД	94,0
Натр едкий технический (водный раствор), ГОСТ 2263—71	РР	42,0
	РХ-1	45,5
	РХ-2	43,0
	РД*-1	46,0
	РД-1	44,0

* С государственным Знаком качества

Карбонат натрия Na_2CO_3 называют *кальцинированной содой*. Ее применяют в химической промышленности (для производства других содовых продуктов, очистки воды, аппаратов и т. д.), нефтехимической, стекольной, текстильной и многих других. Поставляется она в виде белого или светло-серого мелкокристаллического порошка либо спрессованных гранул. Выпускаются также две разновидности кальцинированной соды: так называемая кристаллическая (десятиводная, или декагидрокарбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и тяжелая, полученная из нефелинового сырья (одноводная, или моногидрокарбонат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Первая широко распространена в фотографии, домашнем и коммунальном хозяйстве, вторую потребляют в основном черная металлургия и стекольная промышленность.

Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , называемый еще *питьевой содой*, применяют в легкой, фармацевтической, пищевой промышленности, цветной металлургии и в быту. Поставляется она в виде белого кристаллического порошка,

Едкий натр (NaOH , или *гидроксид натрия*) используется в производстве алюминия из бокситов, в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, для производства химических волокон, нитей, целлюлозы и во многих других производствах. Поставляется в твердом виде (ТР, ТХ и ТД — соответственно ртутный, химический и диафрагменный) и в виде жидкости (РР, FX и РД — раствор ртутный, химический, диафрагменный). Товарное наименование NaOH каустическая сода.

Сырьем для производства едкого натра является раствор поваренной соли (электрохимический способ) или кальцинированная сода (химический способ). Кальцинированную соду получают в основном из растворов поваренной соли и известняка либо из нефелиновых руд и известняка, способы добычи и основные месторождения которых описаны выше (гл. 4, п. 3).

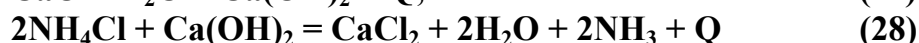
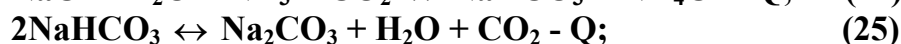
Производство содовых продуктов в СНГ развивалось быстрыми темпами (табл. 5.9). Сейчас темпы развития содовой промышленности резко сократились. Например, в Украине производство кальцинированной соды упало с 1,1 млн. т (1990 г.) до 0,5 млн. т в 1995 г.; каустической соды с 444,5 тыс. т (в 1990 г.) до 0,5 тыс. т в 1995 г.

Таблица 5.9. Динамика производства содовых продуктов

Содовый продукт	Объем производства, млн т, по годам			
	1960	1970	1980	1990
Кальцинированная сода				
Едкий натр	1,8	3,5	6,7	7,8
Другие содовые продукты	0,7	1,8	3,6	4,1
	0,1	0,3	0,9	1,1
Всего:	2.6	5,6	11,2	13,0

5.2. Кальцинированная сода

В зависимости от вида сырья кальцинированную соду можно получать аммиачным, сульфатно-аммиачным и некоторыми другими способами. Наиболее распространен аммиачный способ, который основан на следующих реакциях:



Технологической схемой (рис. 25) предусмотрена добыча поваренной соли подземным выщелачиванием водой через скважину 1. Рассол, содержащий обычно 300—320 г/л NaCl и около 5—8 г/л солей кальция и магния, обрабатывается

известково-содовым раствором в смесителе 3 и после отделения примесей в отстойнике 2 насосом 4 подается в колонну 5 на аммонизацию (насыщение аммиаком). Экзотермический процесс аммонизации ведут в несколько стадий, охлаждая раствор так, чтобы его температура не превышала 55°C . Перед подачей в карбонизационную колонну 7 насосом 6 раствор охлаждают до $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$ (на схеме не изображено). Кристаллы гидрокарбоната натрия, образовавшегося в колонне 7 по реакции (24), частично осаждаются в аппаратуре, засоряя ее. Поэтому на практике используют две колонны, работающие поочередно: в период функционирования одной другая промывается аммонизированным раствором.

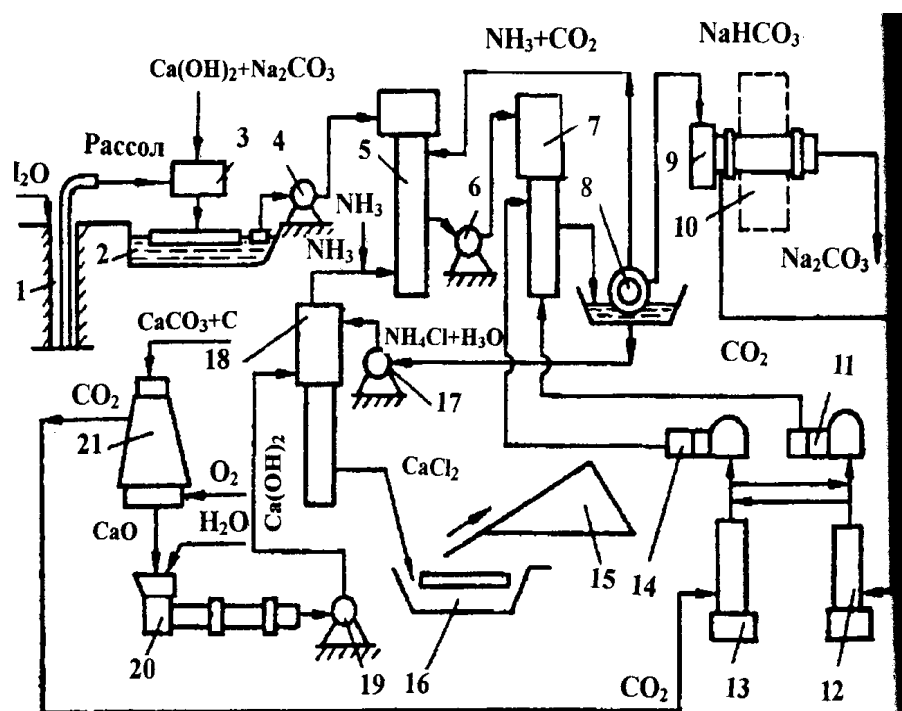


Рис. 25. Технологическая схема производства кальцинированной соды аммиачным способом

Кристаллы гидрокарбоната натрия и непрореагировавшие NH_3 и CO_2 отделяются от маточного раствора, содержащего хлорид аммония, на вакуум-фильтре 8. Смесь аммиака и оксида углерода (IV) возвращают в колонну аммонизации 5, фильтрат насосом 17 подают в дистилляционную колонну 18 на регенерацию NH_3 по реакции (28), а сырой NaHCO_3 — во вращающуюся печь 9, где топкой 10 поддерживается температура не ниже 170°C , что необходимо для разложения гидрокарбоната натрия по реакции (25). Этот процесс называют *кальцинацией* (отсюда название соды). Готовая продукция из печи 9 поступает на склад, а выделившийся при кальцинировании оксид углерода (IV) очищают в скруббере 12 и компрессором 11 возвращают в карбонизационную колонну 7. Большую же его часть получают обжигом известняка по реакции (26), идущей при 1200°C в известково-обжиговой печи 21. Последняя работает на коксе и внешне напоминает доменную. Концентрация CO_2 в газах известково-обжиговой печи не превышает 38%, а в печи кальцинации достигает 90%. Поэтому перед подачей на карбонизацию их частично смешивают. Это происходит после очистки CO_2 в скруббере 13 перед его подачей компрессором 14 в колонну 7.

Отходы производства — раствор CaCl_2 , образующийся по реакции (28) в дистилляционной колонне 18, направляют в отстойники 16. Последние периодически чистят от выпавшего в осадок хлорида кальция и направляют осадок в отвалы 15. Известковое молоко получают в барабанном гасителе 20 по реакции (26). Его направляют в колонну 18 насосом 19.

Производительность современных содовых заводов достигла 1000 т/сут. При мощности обжиговых печей 450 и карбонизационных колонн 400 т/сут. Диаметр и высота аппаратов составляют соответственно: карбонизационной колонны — 3,6 и 36 м, дистилляционной — 3 и 46 м, известково-обжиговой печи — 6,2 и 31 м, степень автоматизации более 80%.

5.3. Экономические показатели производства кальцинированной соды и направления научно-технического прогресса

На производство 1 т кальцинированной соды аммиачным способом расходуется примерно 1,6 т хлорида натрия, 1,1 т известняка, 2,5 кг аммиака, 90 кг кокса, 40 кВт·ч электроэнергии, 120 кг условного топлива и 75 м³ воды. Себестоимость кальцинированной соды довольно низкая, что является основным достоинством аммиачного способа, однако плохое использование сырья (менее 50%) и загрязнение окружающей среды отходами хлорида кальция, вредными для рек и водоемов, не способствуют его распространению. Частичное использование отходов (фильтрата в производстве NH_4Cl и хлорида кальция для посыпки дорог, обогащения полезных ископаемых, в медицине и др.) в целом проблемы не решает.

Основными направлениями развития содового производства являются кооперирование с азотнотуковыми заводами и создание безотходной технологии. В первом случае используют концентрированный CO , полученный из природного газа конверсией, без регенерации аммиака, а хлорид аммония идет на производство минеральных удобрений. Во втором случае заменяют сырье. Здесь, в свою очередь, можно выделить несколько направлений. Важнейшие из них — это применение сульфатно-аммиачного способа производства соды из мирабилита (содержит сульфат натрия), значительные запасы которого открыты в заливе Кара-Богаз-Гол, и получение соды из нефелинового сырья при комплексной его переработкой. Сульфатно-аммиачный способ основан на процессе, протекающем по суммарному уравнению



Далее, разлагая гидрокарбонат натрия, получают готовую продукцию. Сульфат аммония является минеральным удобрением, его получают из фильтрата выпариванием (или другим способом). Остальные процессы аналогичны аммиачному способу производства соды, только отсутствуют процессы, связанные с выщелачиванием поваренной соли и регенерацией аммиака.

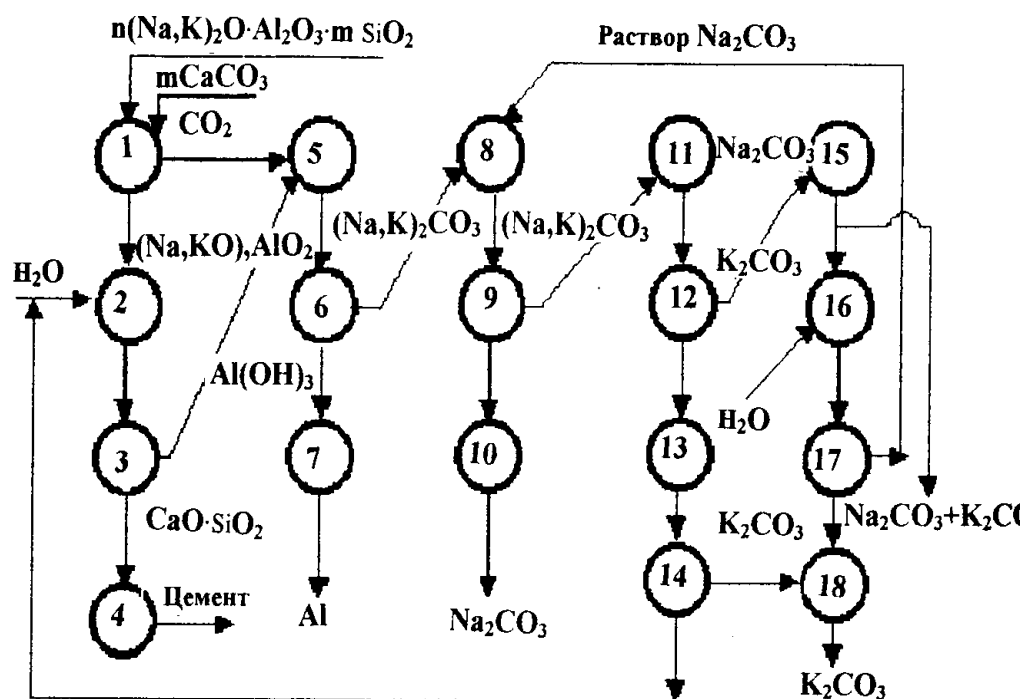


Рис. 26. Схема процессов комплексной переработки нефелиновых руд:

- 1 — спекание руды с известняком;
- 2 — выщелачивание алюминатов;
- 3, 6, 9, 12, 14, 17 — фильтрование;
- 4 — производство цемента;
- 5 — карбонизация раствора алюминатов;
- 7 — производство алюминия;
- 8, 11 — выпаривание;
- 10, 15, 18 — процессы сушки готовой продукции (тяжелой соды, ее смеси с K_2CO_3 и поташа);
- 13 — охлаждение раствора;
- 16 — выщелачивание кальцинированной соды

Комплексная переработка нефелиновых руд (рис. 26) позволяет получить глинозем (идет на производство алюминия), цемент, тяжелую соду и поташ в соотношении (примерно) 1:9:0,9:0,7. Производство соды из нефелинового сырья более примитивно.

Крупные запасы нефелиновых руд имеются не только на Кольском полуострове, но также на Урале, в Украине, Сибири, Казахстане и Закавказье, что свидетельствует о перспективности данного направления развития содового производства.

5.4. Производство других содовых продуктов

Едкий натр получают в основном электролизом водных растворов поваренной соли (см. ниже, п. 5). Лишь десятую часть его получают химической переработкой кальцинированной соды. Применяется 2 способа — *известковый* и *ферритный*. При известковом способе раствор соды обрабатывается известковым молоком, отфильтровывается и упаривается; при ферритном соду спекают с Fe_2O_3 , спек

выщелачивают, раствор фильтруют и упаривают. Доля едкого натра, получаемого химическим способом, продолжает сокращаться.

Для производства питьевой соды раствор кальцинированной соды карбонизируют очищенным CO_2 . Выкристаллизовавшийся гидрокарбонат натрия отфильтровывают и сушат при температуре не выше 80°C , чтобы избежать разложения. При этом особые требования предъявляются к чистоте продукта. Одноводный карбонат натрия кристаллизуется из раствора кальцинированной соды при выпаривании с последующей сушкой порошка при температуре не выше 160°C . Аналогично образуется и кристаллическая сода, но в этом случае соблюдают особые условия растворения, выпаривания и сушки готовой продукции.

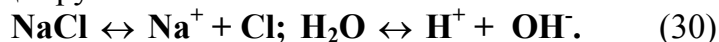
Из фильтрата, содержащего NH_4Cl , можно получить много продукции, например, хлор и хлороводород, хлорид аммония. Последний образуется при охлаждении фильтрата до -10°C . Кристаллы NH_4Cl отделяют центрифугированием и сушат при температуре $120\text{—}140^\circ\text{C}$.

5.5. Электрохимическое производство едкого натра, хлора и водорода

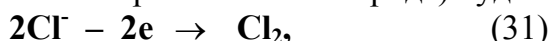
Электролиз — это разложение растворов или сложных расплавов под влиянием постоянного электрического тока. Электрохимические способы имеют преимущества над химическими: простота технологии, полное использование сырья, возможность одновременного производства нескольких продуктов и достаточная степень их чистоты. Основной недостаток — большой расход электроэнергии. Электролизом получают хлор, щелочи, кислород, водород, неорганические окислители (персульфаты, перманганаты, пероксид водорода и др.) и многие цветные металлы (алюминий, магний, цинк, литий, сурьму, медь, натрий и т.д.), используют его для декоративных и антикоррозионных покрытий металлов и рафинирования (очистка металлов от примесей).

Сырьем в производстве хлора, водорода и едкого натра служит насыщенный (до 315 г/л) раствор поваренной соли (рассол). Перед подачей на электролиз раствор очищают от механических и химических примесей. Особенно вредны примеси солей кальция и магния, значительно ухудшающие процесс и качество готовой продукции. Используют содово-известковую или содово-щелочную очистку рассола от этих солей. Основной процесс протекает в электролизерах (электролитических ваннах). Материал электродов, особенно катода, существенно влияет на ход процесса, иногда в принципе меняя его. Так, различают работу электролизеров с железным и ртутным катодами. Вначале рассмотрим принцип работы электролизера с фильтрующей диафрагмой и железным катодом (рис. 27, а).

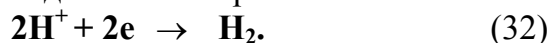
При растворении поваренной соли молекулы хлорида натрия и воды диссоциируют на ионы:



Если через раствор пропустить постоянный электрический ток, то на аноде 2 (положительно заряженном электроде) будет выделяться хлор:



а на катоде 6 (отрицательно заряженном электроде) — водород, который присоединяет электроны и восстанавливается:



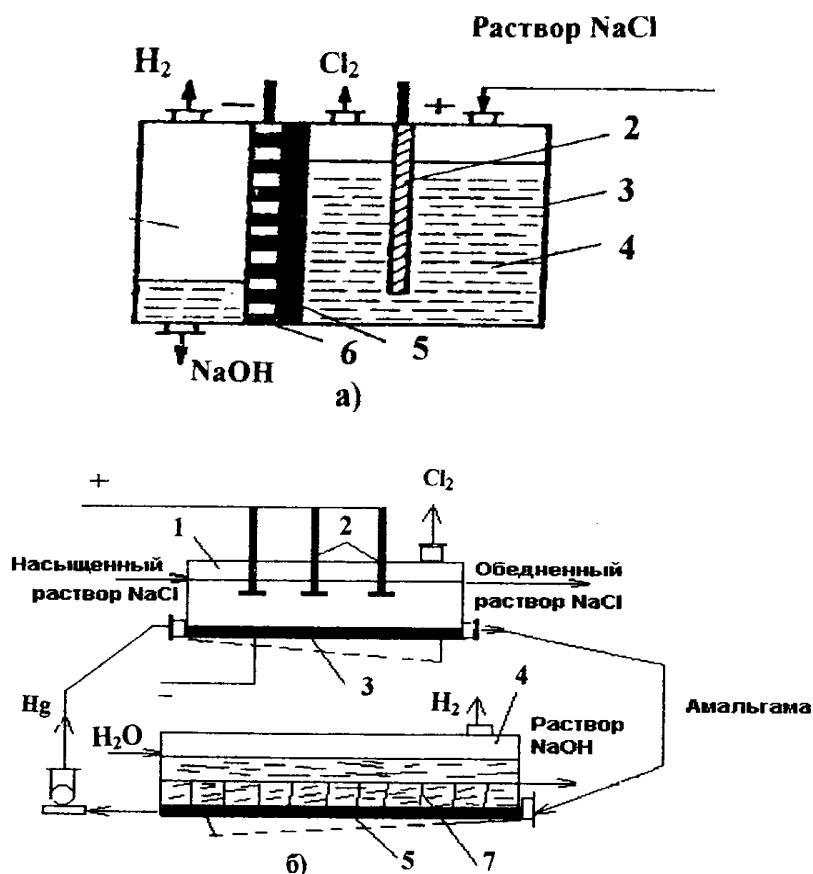


Рис. 27. Схемы электролизеров:

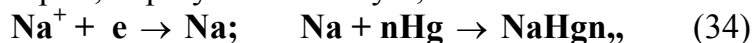
а — с фильтрующей диафрагмой; б — с ртутным катодом

В растворе остаются ионы Na⁺ и OH⁻. Эти процессы можно выразить суммарной реакцией



Напряжение разложения хлорида натрия теоретически не превышает 2,3 В, практически его поддерживают в пределах 3,5 — 5,0 В. Основное назначение диафрагмы 5, выполненной из листов асбеста, изолировать анодное 4 и катодное 1 пространства. Повышение производительности электролизера 3 достигается увеличением силы тока до 200—500 кА, что возможно лишь при очень большой и развитой поверхности электродов. Диафрагму в этом случае создают осаждением на сеточную поверхность железного катода из суспензии асбестового волокна в солянощелочном растворе в вакууме. Этим отличаются электролизеры с осажденной диафрагмой от предыдущих.

Если катодом служит слой ртути 3 (рис. 27, б), то с ней очень активно реагирует натрий, образуя амальгаму 5;



которая растворяется в избытке ртути. У графитовых анодов 2 выделяется хлор. Рассол, обедненный поваренной солью, направляют на донасыщение. Амальгама натрия из электролизера 1 поступает в разлагатель 4, где под действием чистой воды и графитового или железного катализатора 7, изображенного на рисунке в виде решетки, протекает реакция



Разлагатель 4 представляет собой гуммированную изнутри и закрытую крышкой ванну длиной до 17 и шириной 1 м. Чистота готовой продукции — раствора едкого натра и газообразного водорода — определяется тщательностью подготовки воды для растворения соли. Концентрация едкого натра составляет 400—600 г/л, что отличает электролизеры с ртутным катодом от диафрагменных, в которых этот показатель не превышает 120 г/л и раствор загрязнен хлоридом натрия (до 170—180 г/л).

Газообразные продукты перед отправкой потребителю сушат, а хлор еще сжижают охлаждением до -15°C при давлении до 0,6 МПа. Едкий натр обычно поставляют в твердом состоянии.

Электролиз — это практически единственный способ получения хлора и основной для производства едкого натра и едкого калия. Более 60% хлора используют в органических синтезах, остальной применяется в химической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности. Потребность в хлоре растет быстрее, чем в едком натре. Поэтому дальнейший научно-технический прогресс связан с разработкой нового способа промышленного электролиза хлоридов, который в качестве второго основного продукта давал бы металл. Уже накоплен опыт в области гальванопластики, электрометаллургии, гидрометаллургии, в последнее время возникло новое направление — «хлорная металлургия».

5.6. Производство соляной кислоты

Соляная кислота представляет собой водный раствор хлороводорода. Максимально возможная концентрация соляной кислоты — 46,15%, в этом случае в 1 л воды растворяется 525,2 л HCl (при (FC). Растворимость HCl уменьшается до 20,24% при 100°C , когда образуется азеотропная смесь. Промышленностью выпускается соляная кислота синтетическая техническая (ГОСТ 857—78), техническая (ГОСТ 1382—69), особой чистоты (ГОСТ 14261—77) и реактивная (ГОСТ 3118—77). Два первых вида предназначены для химической, фотохимической, пищевой, фармацевтической промышленности, черной и цветной металлургии, а также других отраслей народного хозяйства; остальные используются в научных исследованиях, лабораториях. Синтетическая техническая соляная кислота бывает двух марок — А (35% HCl) и Б (33% HCl) высшего сорта, I сорта (31,6% HCl); плотность ее соответственно 1,174; 1,165 и 1,156 г/л. Техническую соляную кислоту поставляют I и II сортов, с концентрацией соответственно 31 и 27,5%. Производство соляной кислоты состоит из двух основных последовательно идущих процессов: получения хлороводорода и его абсорбции водой. Способы производства отличаются лишь первым основным процессом.

При хлорировании органических соединений выделяется хлороводород как отход синтезов. Поэтому себестоимость соляной кислоты, полученной из такого сырья, гораздо ниже и данный способ приобретает все большее значение в повышении эффективности производства.

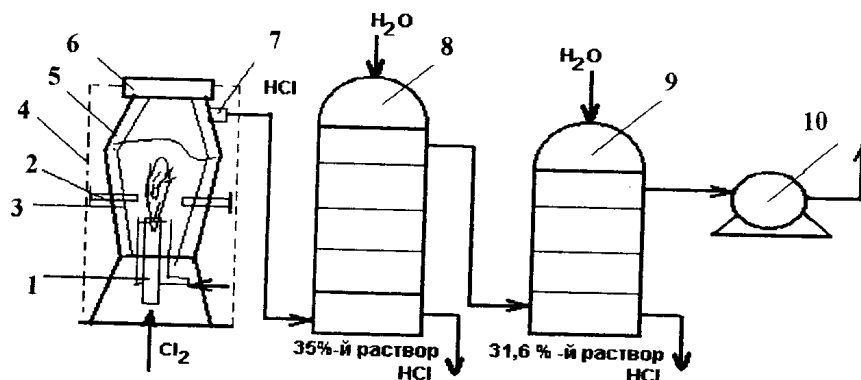


Рис. 28. Технологическая схема получения соляной кислоты:

- 1 — горелка;
- 2 — смотровое окно;
- 3 — огнеупорный кирпич;
- 4 — оградительная стенка;
- 5 — корпус факельной печи;
- 6 — асбестовая крышка;
- 7 — патрубок отвода хлороводорода;
- 8,9 — абсорбционные колонны (пяти- и четырехтарельчатая);
- 10 — эксгаустер

Основным же в настоящее время считают синтетический способ, где сырьем служат хлор и водород, полученные электролизом водных растворов поваренной соли (см. выше, п.5). Равновесие реакции



смешается вправо при температуре 2300—2400°C и применении в качестве катализатора света. Все это необходимо лишь для начала процесса синтеза. Потом условия поддерживаются теплотой самой реакции, протекающей в печи факельного типа (рис. 28). При равномерной подаче реагентов и 5—6-процентном избытке водорода происходит спокойное горение. Выходящий из печи газ, содержащий 80—90% HCl, охлаждаясь, поступает в абсорбционные колонны 8 и 9. В первой из них получают 35-процентный, во второй — 31,6-процентный раствор соляной кислоты. Выхлопные газы, пройдя систему очистки (на рис. 28 не изображена), эксгаустером 10 выбрасываются в дымовую трубу.

Производительность одной печи высотой 6 м достигает 30 т хлороводорода в сутки; производительность одной абсорбционной башни диаметром 0,45 и высотой 6,4 м составляет 30 т 35-процентного раствора соляной кислоты. Расход хлора на производство 1 т хлороводорода равен 300, водорода — 375 м³ или соответственно 100 и 125 м³ на производство 1 т кислоты.

Глава 6. ПЕРЕРАБОТКА ТОПЛИВА

К топливу относят природные или искусственные вещества, используемые в качестве источника энергии или сырья. Нет отрасли народного хозяйства, где бы ни применялось топливо. Его поставляют нефтедобывающая, газовая, угольная и лесная промышленность, они же его и частично перерабатывают. Основными потребителями природного топлива являются энергетическая, нефте- и коксохимическая (подчинена комитету по черной металлургии), химическая и целлюлозно-бумажная отрасли промышленности.

На становление и развитие этих отраслей значительное влияние оказали исследования выдающихся ученых Д. И. Менделеева, В. Г. Шухова, В. В. Марковникова, А. А. Летнего, Н. Д. Зелинского, С. С. Наметкина и др.

6.1. Виды, состав и методы переработки топлива

Топливо классифицируют по *происхождению, фазовому состоянию, химическому составу, теплотворной способности* и другим признакам. По первому из них различают *естественное, или природное, и искусственное* топливо, по второму — *твердое, жидкое и газообразное*. Основным компонентом твердых природных и искусственных жидких топлив является *углерод*, балластом, снижающим теплотворную способность, — *влага и негорючая часть* (табл. 6.10). Чем больше углерода и меньше балласта содержит топливо, тем выше удельная теплота сгорания и, следовательно, качество топлива. На крупных теплоэлектростанциях целесообразно отделять от дымовых газов оксид серы (IV) для производства серной кислоты. *Торф, бурые угли и горючие сланцы*, содержащие много балласта и имеющие низкую теплотворную способность, относятся к топливам местного значения.

Древесина — это хороший строительный и конструкционный материал, а также ценное сырье для производства целлюлозы, спирта, смол и другой продукции. Состав древесины сложен и неоднороден. Основные вещества, составляющие растительную ткань, — высокомолекулярные полисахариды: целлюлоза (клетчатка), гемицеллюлозы (полуклетчатка) и лигнин. Целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$)_n имеет волокнистую структуру, нерастворима в воде и органических растворителях. Применяется для производства бумаги, искусственного волокна, взрывчатых веществ, лаков и другой продукции. В сухой древесине содержится 30—50% целлюлозы. Гемицеллюлозы состоят из пентозанов ($C_5H_8O_4$)_n и гексозанов ($C_6H_{10}O_5$)_n. Они легко гидролизуются кислотами. В сухой древесине содержится 24—30% гемицеллюлозы и примерно столько же лигнина — природного полимера, построенного из ароматических кислородсодержащих соединений бензольного ряда.

Таблица 6.10. Состав и свойства отдельных видов топлива

Вид топлива	Состав горючей части топлива, %					Содержание по отношению к горючей части, %			Удельная теплота сгорания, МДж/кг	Количество топлива, соответствующее 1 т условного топлива ¹ ,
	Углерод	Водород	Кислород	Сера	Азот	Влага	Зола	Летучие вещества		
Древесина	51	6,0	42,0	0,1	0,9	50	0,5	85	12,5	2,35
Торф	58	6,0	34,0	0,1	1,9	30	6,0	70	8,4	3,50
Бурый уголь	71	5,0	21,0	1,3	1,7		20,0	44	14,6	2,00
Горючие сланцы	74	10,0	11,5	3,5	1,0	13	40,0	80	9,8	3,00
Каменный уголь: газовый (Г)	81	5,5	9,5	4,0	-	8	14,5	39	14,7	1,20
коксовый (К)	84	4,8	6,0	3,0	-	7	15,3	25	16,4	1,17
тощий (Т)	87	5,0	3,5	3,0	1,5	4	16,5	23	23,5	1,15
антрацит (А)	90	4,5	2,0	2,8	1,5	4	15,0	12	27,6	1,05
Мазут, крекинг-остаток	93	2,3	1,7	2,0	1,0	5	13,5	4	27,2	1,08
	87	11,0	0,5	1,0	0,5	2	0,2	-	40,5	0,72

Теплота сгорания условного топлива равна 29,33 МДж/кг.

Каменный уголь классифицируется в зависимости от выхода летучих веществ, спекаемости, удельной теплоты сгорания и происхождения. Так, угли Донецкого бассейна согласно ГОСТ 8180—75 делят на восемь марок. Кроме четырех, приведенных в табл. 6.10, есть еще угли марок Д, ПК, Ж, ОС (соответственно длинно-пламенный, газовый жирный, жирный и отощенный спекающийся). Каждая из марок (за исключением Д, Т и А) подразделяется на две технологические группы. Для коксования пригодны угли всех марок, кроме марки Д, которая используется в производстве жидкого топлива (гидрогенизация угля). Особенно ценными являются угли марок К и ОС, составляющие основу шихты в производстве кокса. Остальные могут поставляться как энергетическое топливо.

Нефть различают по цвету (от светло-желтого до черного), плотности (от 0,78 до 1,04 кг/л), вязкости, составу к другим признакам. При плотности нефти ниже 0,9 кг/л ее называют легкой, выше 0,9 кг/л — тяжелой. Вязкость нефти зависит от температуры и состава. Чем выше температура и меньше плотность, тем ниже вязкость. Так называемая сырая нефть (свежедобытая) представляет собой смесь углеводородов различных классов, воды, газов, минеральных примесей, а также органических соединений, содержащих кислород, серу и азот. Последние считают

вредными, так как они ухудшают качество получаемой из нефти продукции, способствуют коррозии аппаратуры и вызывают самоокисление (самовозгорание) топлива.

Горючая часть нефти состоит из парафиновых (алканы), нафтеновых (цикланы) и ароматических (арены) углеводородов, причем первые два преобладают. По преимущественному содержанию одного (реже двух и трех) из указанных выше классов углеводородов называют и нефть конкретного месторождения (парафинистая, нафтеновая и т. д.). Нефть, кроме того, состоит из углеводородов, содержащих разное количество атомов углерода в цепи (от 5 до 70) и отличающихся друг от друга температурами кипения и конденсации (табл. 6.11). На этом основано разделение нефти на фракции: легкие, или светлые, выкипающие при температуре до 350°C, и тяжелые (масляные). Процентное содержание каждой из них называют фракционным составом нефти.

Согласно ГОСТ 912—66 по содержанию фракций, выкипающих при температуре до 350°C, нефть делится на три типа Т₁, Т₂, Т₃ (45% и ниже), по содержанию масел — на четыре группы М₁, М₂, М₃ и М₄ (25% и менее), по содержанию серы — на три класса (до 0,5%, 0,51—2,0% и выше 2%), по содержанию парафина — на три вида П₁, П₂ и П₃ (до 1,5%, 1,5—6,0% и более 6%). Способы переработки нефти классифицируются по двум основным признакам: *назначению получаемых продуктов* и *глубине воздействия* на нефть. По назначению различают следующие: *топливный* с получением моторных и котельных топлив; *топливно-масляный*, при котором производят также и смазочные масла, и *нефтехимический* (комплексный), дающий кроме указанных продуктов также ароматические и предельные углеводороды, олефины и др. По глубине воздействия на нефть или нефтепродукты способы переработки делят на *физические* и *химические*. Первые основаны на различии физических свойств фракций, составляющих нефть, в частности температур кипения (табл. 6.11). Из физических способов более распространена прямая перегонка, из химических — крекинг, риформинг, платформинг и пиролиз.

К естественным газообразным топливам относят *природные* и *попутные газы*, *шахтные* (рудничные) и *болотные*, к искусственным — *генераторные*, *доменные*, *коксовые* и др. Состав природных газов, представляющих ценное сырье для химической промышленности, весьма разнообразен и зависит от условий залегания, способов добычи и других факторов. Чаще всего природный газ разделяют на фракции (индивидуальные углеводороды) и конвертируют (см. гл. 3, п. 5). Существующие способы переработки топлив делят на *подготовительные*, *первичные* и *вторичные*. Цель подготовительных — придать сырью товарный вид. Они включают отделение газа, очистку от примесей, обогащение, стабилизацию топлива и т. д. Все это производится, как правило, на топливодобывающих предприятиях (промыслах, шахтах, разрезах).

Таблица 6.11. **Фракционный состав грозненской парафинистой нефти**

Фракция	Температура отбора, °С	Примерный выход, %
Первая ступень перегонки (топливные фракции C ₅ -C ₂₄)		
Лигроиновая C ₈ -C ₁₂	160-200	7,5
Бензиновая C ₅ -C ₁₁	80-350 до 170	45 14,5
Керосиновая C ₉ -C ₁₈	200-300	18,0
Соляровая C ₁₂ -C ₂₄	300-350	5,0
Остаток (мазут)	350	55,0
Вторая ступень перегонки ¹ (масляные фракции C ₂₀ -C ₇₀)		
Веретенная	200-370	25-27
	230-250	10-12
Машинная	260-305	5
Легкоцилиндровая	315-325	3
Тяжелоцилиндровая	350-370	7
Остаток (гудрон)	370	27-30

¹Протекает в вакууме (остаточное давление 7 – 10 кПа).

При первичной переработке топлива получают один или несколько компонентов. Например, из угольной шихты производят кокс, из природного газа — азотоводородную смесь, из древесины — целлюлозу, из нефти — легкие фракции, масляные и т.д. Особенность вторичных способов переработки топлива состоит в том, что предметами труда для них являются не сами топлива, а промежуточные продукты (компоненты), образовавшиеся при первичной переработке. Например, из мазута производят бензин, из летучих продуктов коксования — сульфат аммония и т.д. Первичный и вторичный способы переработки осуществляются на заводах, деятельность которых всецело зависит от поставок сырья и поэтому должна планироваться с учетом развития топливодобывающих предприятий. Выбор процессов и способов переработки топлива определяется его составом, свойствами и конечной целью производства.

В настоящее время вся нефть, около 60% природного газа и более 35% каменного угля являются сырьем химической промышленности. В перспективе почти все топливо будет перерабатываться, а не сжигаться.

6.2. Коксование каменных углей

Коксование — это способ термической переработки топлив, преимущественно углей, при их нагревании до 1000° С без доступа воздуха. Оно сопровождается множеством реакций, кинетику которых изучают по динамике образования и выходу газообразных и жидких продуктов. Теория процесса описывается более точно в предположении, что угольная шихта представлена высокомолекулярным веществом, претерпевающим термическую деструкцию. Условно процесс коксования угля делят на пять последовательно идущих стадий:

1. Сушка шихты (до 120°C). Испаряется свободная влага.
2. Предпластическое состояние (до 320°C). Выделяются азот, вода и оксиды углерода (II) и углерода (IV).
3. Пластическое состояние (до 550°C) — следствие образования веществ с меньшей молекулярной массой. Выделяются легкие углеводороды.
4. Спекание (до 850°C). Выделяются жидкие углеводороды и каменноугольная смола, образуется полукокс.
5. Образование кускового кокса (до 1000°C). Разлагаются тяжелые углеводороды, выделяется водород. Углеродистые вещества, конденсируясь, кристаллизуются с уменьшением объема. В результате кристаллизации происходит упрочнение, а в результате усадки — растрескивание спекшейся массы и образование кусков кокса.

Угольная шихта должна содержать не более 5—9% влаги, 7% золы и 2% серы. Ее периодически загружают в коксовые камеры 4 через люки 2 (рис. 29). Низкая теплопроводность шихты затрудняет равномерное нагревание ее в большом объеме, что отражается на конструкции коксовой печи. Она представляет собой батареи 1, состоящие из ряда очень узких (до 0,5 м) параллельных камер 4 в общей кладке. Между камерами расположены вертикалы 5 и 9, в которых сжигают газообразное топливо, предварительно нагретое до 600—650°C в регенераторах теплоты 10. Печи различаются между собой в основном системами обогрева. Например, в печах типа ПК (перекидные каналы) дымовые газы перебрасывают из вертикала 5 через канал 3 на противоположную сторону печи в вертикал 9. В печах типа ПВР (парные вертикалы рекуперации) это происходит вдоль одной и той же стенки камеры коксования. Температура пламени около 1400°C, а дымовых газов — 700—750°C. Такой температуры недостаточно для протекания процесса коксования шихты, поэтому периодически (через 15—20 мин) пламя 6 перебрасывается в противоположные вертикалы автоматическим переключением клапанов подачи топлива и воздуха (например, открывают и закрывают горелку 7). Так достигается равномерный нагрев стенок камеры и ход процесса коксования, длящийся 10—15 ч. Летучие вещества по стоякам 3, 6 (рис. 30) и газосборникам 2, 7 отводятся в химический цех на разделение и вторичную переработку. По трубопроводам 13, 14 газы поступают к горелкам, пройдя предварительно регенераторы теплоты 16. Дымовые газы через каналы 5, пройдя регенераторы, отводятся по боровам 15, 17 в дымовую трубу.

К концу процесса коксовый «пирог» 19 вследствие усадки несколько отходит от стенок камеры 8, что облегчает его выдачу штангой 11 по направляющей раме

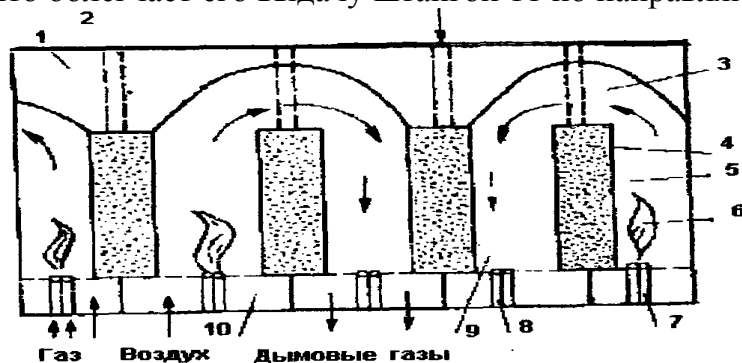


Рис. 29. Схема коксовой печи типа ПК

Рис. 29. Схема коксовой печи типа ПК

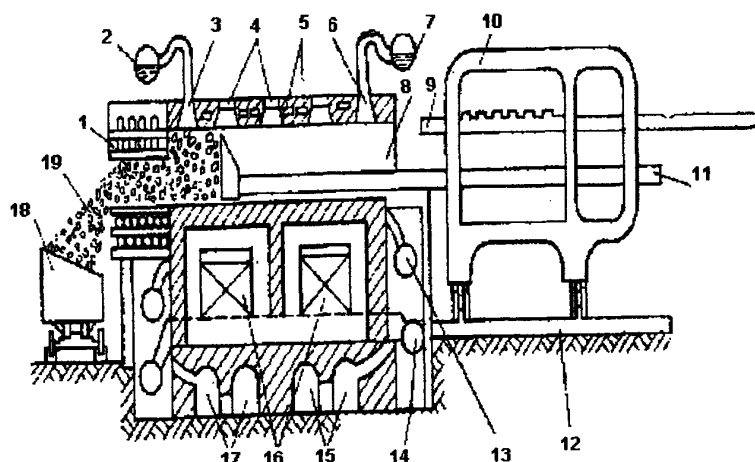


Рис. 30. Схема выгрузки кокса из камеры

1 в вагон 18. Тушение кокса производят водой в башне, после чего вагоны разгружают на рампу (наклонную площадку), где кокс окончательно охлаждается в течение примерно получаса и подается на сортировку. Торцевые стенки камеры 8 после выгрузки кокса герметично закрывают съемными дверцами. Через люки 4 камеру заполняют очередной порцией шихты, которая разравнивается планиром 9. Процесс выгрузки кокса и загрузки шихты длится 3—10 мин. Затем коксовыталькователь 10 по рельсовому пути 12 следует к очередной камере, где процесс коксования закончился.

Производительность современных коксовых печей, имеющих камеры увеличенного объема (36 м^3 и выше при средних размерах $15 \times 5 \times 0,5 \text{ м}$), достигает 3 тыс. т кокса в сутки (1 млн. т в год). Однако дальнейший рост производительности ограничен, поскольку расширение камер более 0,5 м невозможно. Поэтому основным направлением технического прогресса считают переход на непрерывный процесс коксования, опытные установки которого действуют в России, США и Японии. Непрерывный процесс включает четыре последовательные стадии:

перевод шихты в пластическое состояние на установках КС; формование из расплавленной массы сферических брикетов; коксование в брикетах; охлаждение кокса потоком инертных газов. Длительность коксования сокращается до 3 ч, себестоимость продукции снижается на 30%, а производительность труда возрастает втрое.

Для лучшего использования теплоты современные коксовые печи оборудуют системами охлаждения кокса инертными газами. Одновременно реконструируются химические цехи по переработке летучих веществ с целью максимальной утилизации ценных побочных продуктов коксования. Особенно эффективно улавливание сероводорода для производства серной кислоты способом мокрого катализа.

6.3. Техничко-экономические показатели продукции коксохимического производства

Согласно ГОСТ 9434—75 готовый продукт — кокс сортируют на 13 классов по крупности частиц (от 80 мм и более до 6 мм и менее). Деление на группы по качеству зависит от требований потребителей продукции и поставщиков угля (шихты). Самым крупным потребителем кокса является черная металлургия, которая использует 4 группы кокса: литейный (крупность частиц 40 мм и более), доменный (25 мм и

более), орешек (25 мм) и мелочь (менее 10 мм). По предельной зольности (до 10,8; 11,0; 11,5; 13,5%) доменный кокс согласно ГОСТ 17647—72 бывает 4 марок, а литейный по ГОСТ 3340—71 — 3 марок в зависимости от содержания в нем серы (0,6; 1,0 и 14%). Коксовый орешек, используемый в ферросплавном, электродном производстве, в цветной металлургии и других отраслях народного хозяйства, по ГОСТ 89-35—77 делят на 2 марки в зависимости от предельной зольности (11 и 13%). Коксовую мелочь, поступающую на аглофабрики для спекания руд, в зависимости от предельной зольности 13 и 16% делят на 2 марки (ГОСТ 11255—75).

Кокс представляет собой твердый прочный матово-черный или серый пористый продукт, содержащий до 98% углерода (теплота сгорания до 35 МДж/кг). Из одной тонны сухой угольной шихты получают в среднем 730 кг кокса. Выход кокса класса 15 мм и более составляет 94—95%. Выход летучих веществ достигает 330 м³ т сухой шихты. Из них вначале отделяют каменноугольную смолу и надсмольную воду (содержит аммиак), затем бензол и его производные, соединения серы и остатки аммиака. Оставшийся газ, содержащий до 60% водорода и до 25% метана, используется в качестве топлива,

Каменноугольная смола и сырой бензол, представляющие собой смесь преимущественно ароматических углеводородов, перегонкой разделяют на масла:

легкое, фенольное, нафталиновое, тяжелое, антраценовое и др. Из них можно получить до 600 различных полупродуктов и индивидуальных углеводородов.

6.4. Газификация твердого топлива

Данный вид переработки, несмотря на интенсивное развитие нефтегазовой промышленности, не утратил своего значения, хотя и развивается не такими быстрыми темпами, как раньше. *Газификация* — это высокотемпературный гетерогенный процесс неполного окисления органической части твердого топлива кислородом воздуха или другим окислителем. Аппараты, в которых протекает газификация, называют *газогенераторами*, а получаемые газы — *генераторными*. В зависимости от применяемого окислителя (дутья) различают *воздушный*, *паровоздушный*, *водяной* или *смешанный* генераторный газ и соответствующие способы газификации. Цель газификации — получить из низкосортного (например, высокозольного) топлива высококачественные генераторные газы. Более распространена паровоздушная газификация, при которой протекают следующие основные реакции:



При температуре 1000° С равновесие реакций (38) и (39) сдвинуто вправо, а интенсивность процессов определяется исключительно скоростью диффузии газов (ее достигают, повышая скорость дутья и измельчая топливо). Газогенератор шахтного типа (рис. 31) представляет собой вертикальный стальной цилиндр 1, футерованный изнутри огнеупорным кирпичом 2. Нижняя часть неподвижного корпуса опущена во вращающуюся на роликоопорах 9 чашу 13, заполненную водой 12, которая создает гидравлический затвор и гасит золу 8. К чаше крепится колосниковая решетка 10, под которую непрерывно нагнетают паровоздушную смесь через дутьевой патрубок 11. Топливо поступает из загрузочного бункера 3, оборудованного автоматическим затвором 4. Топливо вначале подогревается (зона сушки 5), затем газифицируется по

реакции (38) в зоне восстановления 6, окисляется в зоне окисления 7. Зола выгружается при автоматическом вращении чаши 13. Теплота генераторного газа, выходящего при температуре около 500°C, используется для получения пара.

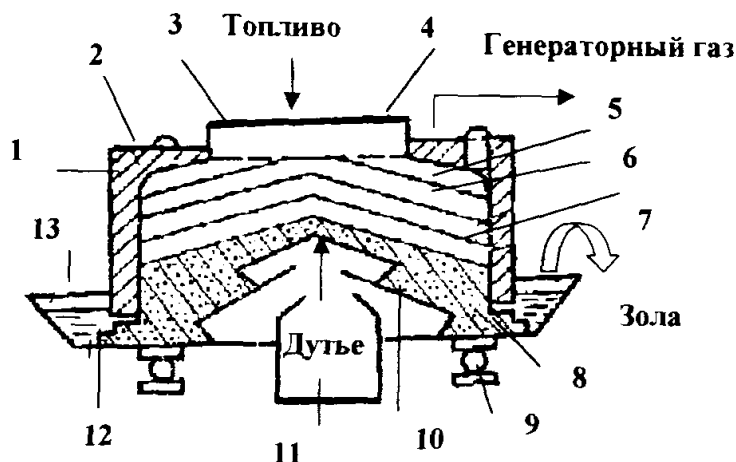


Рис. 31. Схема газогенератора шахтного типа

Производительность газогенератора высотой 4, 6 и диаметром 3,6 м достигает 7500 м³/ч. Сейчас применяются газогенераторы кипящего слоя (высотой 20 и диаметром 5 м), производительностью около 25 000 м³/ч. Парокислородный газ, имеющий теплоту сгорания 7—12 МДж/м³, применяют как топливо в металлургической, стекольной, керамической и других отраслях промышленности, а также для питания двигателей внутреннего сгорания.

Только 70% углерода, содержащегося в топливе, при газификации переходит в генераторный газ. Однако эффективность использования и транспортировки газа по трубопроводам превышает потери углерода (30%).

6.5. Переработка древесины

Существует два основных способа химической переработки древесины: *пиролиз*, или сухая перегонка, и *гидролиз* — обработка древесины растворами кислот (или щелочей) при относительно невысоких температурах. В первом случае получают твердый продукт — древесный уголь и летучие вещества, из которых выделяют уксусную кислоту, метиловый спирт, ацетон, а также смесь сложных органических веществ. Сухая перегонка идет при температуре около 400°C в камерных печах. Во втором случае производят моносахариды и целлюлозу, идущую на переработку в гидролизный этиловый спирт.

При воздействии на древесину слабыми кислотами или щелочами (варочными растворами) гемицеллюлозы и лигнин гидролизуются в сахара и переходят в жидкое состояние, а целлюлоза почти не растворяется. На этом основано производство целлюлозы. В зависимости от вида активных реагентов, применяемых как варочные растворы, различают следующие способы производства целлюлозы *сульфитный*, *сульфатный*, *натронный*, *щелочной*, *кисотно-щелочной* и др. Наиболее распространены сульфитный и сульфатный способы. В первом случае варочный раствор содержит гидросульфит кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ и сернистую кислоту H_2SO_3 , во втором — едкий натр NaOH и сульфид натрия Na_2S .

Основной процесс — варка целлюлозы — происходит в котлах (периодический процесс) или трубчатых реакторах непрерывного действия. Необходимая температура (130—150°C и 165—175°C) и давление (5—7)·10⁵ и (8–10)·10⁵ Па (для сульфитного и сульфатного способов соответственно) поддерживаются подачей в основной аппарат острого пара.

Вспомогательные процессы аналогичны для всех способов: это *подготовка варочных растворов* и самой *древесины* (ее очистка и рубка в щепу), *заполнение* ими *основного аппарата*, *выгрузка целлюлозной массы*, ее *промывка* (освобождение от варочного раствора), *сепарирование*, *очистка* от инородных включений, *сортировка* (удаление сучков, непровара, коротких волокон и др.), *сгущение*, *обезвоживание* и *сушка*. Для производства высококачественной целлюлозы (вискозной, кордной и др.) перед обезвоживанием происходит ее отбелка и облагораживание обычно в несколько стадий с промежуточными промывками (освобождение от химикатов, применяемых для отбелки и облагораживания). После сушки такую целлюлозу режут на листы размером 600х800 мм и прессуют в кипы массой 150—200 кг. Сульфитная вискозная целлюлоза, например, по ГОСТ 5982 —75 делится на 3 марки: 1 — для производства текстильной нити хлопчатобумажного типа; 2 — для штапельного волокна и целлофана; 3 — для штапельного волокна шерстяного типа. Они должны содержать соответственно 93, 92 и 90% α-целлюлозы. Содержание α-целлюлозы в целлюлозе для производства пластмасс должно составлять не менее 91% (ГОСТ 19436 — 78).

Выход целлюлозы при сульфитном способе достигает 48% массы сухой древесины. На 1 т готовой продукции получается 10 —12 т сульфитных щелоков, использование которых имеет большое народнохозяйственное значение (эти отходы загрязняют реки, приносят огромный ущерб рыбному хозяйству, а переработкой их можно получить этиловый спирт, дубильные экстракты, вяжущие материалы для песчаных литейных форм, питательную биомассу и т. п.).

При сульфатном способе варочные растворы регенерируют. Кроме того, данный способ позволяет перерабатывать смолистую древесину и отходы лесопильных, а также деревообрабатывающих предприятий. Все это несомненные достоинства сульфатного способа, однако, выход целлюлозы ниже, чем при сульфитном (примерно 40% массы сухой древесины).

Гидролиз древесины отличается от пиролиза тем, что при обработке древесины в варочный раствор переходит, превращаясь в моносахариды, целлюлоза и гемицеллюлоза, а лигнин остается в твердом состоянии. Его отделяют и используют либо как топливо, либо в качестве наполнителя при производстве пластических масс, резины, салфеточной бумаги. Раствор моносахаридов, содержащих до 0,5% серной кислоты, нейтрализуют известковым молоком и направляют в бродильные чаны, где протекает биохимический синтез этилового спирта. Из 1 т древесины получается 150 —180 л гидролизного этилового спирта, 30 — 40 кг дрожжей, 4 —7 кг фурфурола и др. Дальнейший прогресс в переработке древесины связан с лучшим использованием сырья и отходов, а также с повсеместным применением аппаратов непрерывного действия.

6.6. Добыча нефти и газа и подготовка их к переработке

Формы залежей нефти, в своей совокупности образующих месторождение, зависят от вида ловушек, а вид ловушек, в свою очередь, определяется типом геологического нарушения, происшедшего на данном участке земной коры еще до

накопления углеводородов. Основным условием возникновения застойных зон для скопления нефти, газа и воды, движущихся из недр, является пространственное ограничение пласта-коллектора плотными породами (например, глинами, каменной солью или их сочетаниями). Более распространены сводчатые формы, приуроченные к местам изгиба слоев — антиклинальным складкам, сверху ограниченными водоупорной толщей пород (рис. 32, о). Часто встречаются залежи, перекрытые (экранированные) солекуполом или стратиграфически (рис. 32, б, в). Форм, типа изображенных на рис. 32, г и других, гораздо меньше по сравнению с тремя предыдущими: 90% всех крупных месторождений относится к антиклинальным ловушкам.

В порах пласта-коллектора кроме нефти накапливается связанная вода, покрывающая стенки пор тончайшей пленкой. Количество такой воды колеблется от 10 до 50%, что необходимо учитывать при подсчете запасов и планировании добычи нефти. Почти всегда вода накапливается ниже поверхности контакта 1, создавая иногда большой гидростатический напор столба жидкости h_e (вследствие разности уровней ее в крыльях складки). Газ, являющийся спутником нефти, как более легкий сосредоточивается в верхней части ловушек, образуя «шапку» 8. В газовых месторождениях слой подстилающей нефти может быть незначителен по сравнению с размерами залежи газа, а иногда нефть и вовсе отсутствует. В первом случае месторождение называют *газоконденсатным*, во втором — *газовым*, а когда размеры слоя нефти и «шапки» примерно одинаковы, — *нефтегазовым*. Вода и газ, играя исключительную роль в формировании внутрипластовых сил, создают естественный напор, достигающий 40 МПа для подземных вод и 60 МПа для газов. Если к такой залежи пробурить скважины 2 и 6 (рис. 32, а), то нефть будет выбрасываться из них на поверхность земли фонтаном.

В зависимости от основного фактора, определяющего величину движущих или пластовых сил, различают режимы нахождения нефти в залежи: *водонапорный* — величина пластовых сил равна гидростатическому давлению h_e (рис. 33, а);

газонапорный — определяется степенью сжатия свободного газа в «шапке» 8:

растворенного газа — пластовые силы пропорциональны давлению связанного нефтью газа; *упругий* — определяется величиной сжатия подземных вод; *гравитационный* — зависит от расположения залежи, а величина пластовых сил в этом случае — от расстояния по вертикали между дном добычной скважины высотой слоя нефти (например, h_g для самого нижнего слоя, где планируют расположить забой скважины, рис 32 г). Встречаются также различные сочетания указанных режимов. Для добычи нефти наибольший интерес представляют водо- и газонапорный режимы, создающие большие пластовые силы в течение длительного времени. Например, на XII пласте Октябрьского месторождения на Северном Кавказе уровень извлечения 1,8 млн. т нефти в год удерживался 60 лет (с 1917 по 1977 г.). Самые высокие в мире дебиты (количество нефти, поступающей из одной скважины в единицу времени), а именно 10 тыс. т/сут., были на месторождении Агаджари (Иран). В СССР они достигали 100—200 т/сут. (Ромашкинское месторождение).

Способы первичной добычи нефти различают по *подъему* (движению) *нефти на поверхность* (фонтанный, газлифтный и глубиннонасосный) и *виду воздействия на нефтяной пласт*. Фонтанный способ возможен лишь при наличии больших пластовых сил, которых достаточно для выброса нефти на поверхность. Тогда над устьем скважины сооружают приемное устройство, включающее трубопроводы, систему заглушек, вентиля и дросселей для снижения давления нефти. Если дебит

высокий, но пластовых сил недостаточно для подъема нефти на поверхность, то ее *извлекают с помощью газа*, который закачивается в скважину по трубам, опущенным в нефть. Нефть увлекается пузырьками газа и в виде нефтегазовой эмульсии поступает на разделение в сепараторы (трапы). Если пластовые силы и дебит скважины незначительны, то нефть *принудительно откачивают глубинными насосами*, установленными в скважине на уровне нефтяного пласта. Обычно применяются поршневые насосы, возвратно-поступательное движение плунжерам которых сообщается штангами, соединенными с приводом (станком-качалкой), сооруженным у устья скважины. Осваивать новые месторождения начинают с фонтанного способа. По мере истощения естественных пластовых сил последовательно переходят к газлифтному, а затем — к глубиннонасосному способам. При полном исчезновении пластовых сил нефть перестает двигаться к скважине и добыча ее по существу прекращается.

Отношение общего объема извлеченной нефти к ее первоначальным запасам называют *коэффициентом нефтеотдачи пласта*. Данное отношение, выраженное в процентах, называют *степенью извлечения нефти*. Она составляет 15—20, в лучших случаях не превышает 35, а для особо вязких нефтей — всего 6—12%. Для повышения данного показателя необходимо искусственно воздействовать на оставшуюся в порах пласта нефть с целью увеличения пластовых сил. Очень часто искусственные воздействия на пласт называют еще вторичными способами добычи, так как обычно их используют после истощения естественных пластовых сил (после первичного извлечения нефти). По виду воздействия различают следующие способы вторичной добычи нефти: *водо- и газонапорные* (создание искусственных напорных режимов); *термические* (нагрев призабойной зоны скважины, нагнетание в пласт перегретого пара или газа и создание внутрипластового очага горения); *увеличение площади нефтесбора* торпедирование и гидравлический разрыв нефтеносного пласта (шахтная добыча нефти); *закачка в пласт растворителей* нефти и *комбинированные* (сочетания перечисленных). По очередности применения их делят на *предварительные, параллельные и последовательные*, или поэтапные.

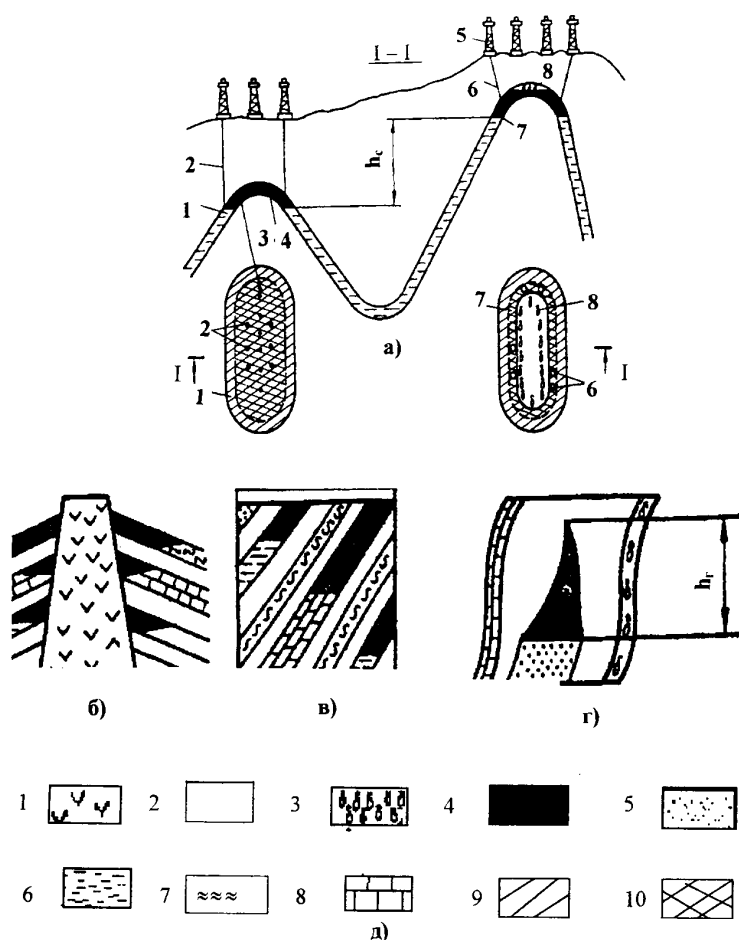


Рис. 32. Схемы форм залегания месторождений нефти:

а) структурная антиклинальная: 1 — поверхность контакта воды с нефтью, 2, 6 — эксплуатационные скважины; 3 — антиклинальная складка; 4 — залежи нефти; 5 — буровая вышка; 7 — целик; 8 — газовая «шапка»;

б, в, г) экранированные солекуполом, стратиграфически и метаморфически;

д) условные обозначения: 1 — каменная соль; 2 — глина; 3 — газ; 4 — нефть;

5 — пески или песчаники; 6 — вода; 7 — аргилиты; 8 — известняк; 9 — поверхность контакта нефти с водой; 10 — поверхность ловушки внутренняя (подшвенная).

В СНГ наиболее распространены способы создания искусственных водонапорных режимов (80% общей добычи и почти 35% всех вторичных способов). Пресная вода закачивается по системе нагнетательных, а нефть извлекается по системе эксплуатационных скважин. Первая располагается ниже, вторая — выше поверхности водонефтяного контакта 1 (рис. 32, о) Такой вариант заводнения месторождения называют *законтурным*. В зависимости от горно-геологических условий могут также применяться *приконтурное*, *внутриконтурное* (очаговое, площадное) и другие виды заводнений. Аналогично создаются искусственные газонапорные режимы. Данные способы позволяют увеличить нефтеотдачу пластов до 50—55%, а в отдельных случаях до 60%. Перспективны комбинированные способы, например, сочетание заводнения с добавкой поверхностно-активных веществ (ПАВ), оксида углерода (IV), а также применение геотермальных вод (температура их достигает 110°C), подогрев нагнетаемого газа и др.

По данным БашНИИ нефти, на 1 т ПАВ можно получить дополнительно около 100 т нефти, на 1 т кислоты (концентрацией 4—5%) — 20 т нефти. В объединении «Тюменьнефть» проведены опытные работы по закачке в пласт жидких углеводородов (бензина). Они показали, что коэффициент нефтеотдачи повышается в этом случае с 0,55 до 0,75.

Месторождение эксплуатируется по определенному плану — *сетке разбуривания*. Это квадрат (реже другие формы, например треугольник) со стороной от 300 до 1000 м. Длина стороны зависит от многих факторов и рассчитывается на базе сложного технико-экономического анализа оптимизацией всех затрат.

Для добычи ценной вязкой нефти расстояние между скважинами иногда уменьшают в 2—5 раз, что связано с дополнительными капитальными вложениями. Так, если площадь месторождения составляет 200 км², а единица сетки — квадрат со стороной 400 м, то для обычного освоения нужно пробурить 1250 скважин. При средней глубине месторождения 1500 м на бурение необходимо затратить 1,85 млрд. грн. (1250х1500х100; 100 — стоимость бурения 1 м скважины, грн.). Если же единицу сетки уменьшить до 80 м (вязкая нефть), то эта сумма возрастет до 4,69 млрд. грн., т. е. в 25 раз (количество скважин возрастет до 31 250 штук). Вот почему иногда выгоднее использовать шахтную добычу нефти, как на Ямбургском месторождении (республика Коми), где действуют три шахты. На участках шахты с тепловым воздействием (подогрев) нефтеотдача достигает 42%, в то время как при обычных способах извлечения, т.е. скважинным, она не превышала 3—6%.

Нефть, извлеченная из скважин, на нефтепромысле готовится к переработке, проходит очистку и стабилизацию, превращаясь в товарную продукцию. Вначале ее освобождают от попутного и нефтяного газов в сепараторах (трапах) и механических примесей (песка, глины и др.) в отстойниках или уловителях разнообразной конструкции. Затем нефть очищают от минеральных солей многократной промывкой в мягкой воде с последующим удалением последней. Предварительное разрушение пленок воды в настоящее время происходит до сбора нефти в общий трубопровод добавлением 0,5—1% деэмульгаторов (кислый гудрон или оксиды этилена либо пропилена, нейтрализованные едким натром или известью). При необходимости длительного хранения или дальней транспортировки нефть стабилизируется добавлением антиокислителей, например, фенолов, аминифенолов, ароматических аминов в количестве до 2—У/а. Связывая кислород, оксиды углерода и легкие углеводороды, они предохраняют нефть от самоокисления (воспламенения). Государственный стандарт ГОСТ 9965—76 предусматривает три группы нефти по степени ее подготовки к переработке: при содержании хлоридов соответственно не более 100, 300 и 1800 мг/л, воды не более 0,5, 1,0 и 1,5% и механических примесей — до 0,05%.

6.7. Первичная переработка нефти

Из первичных, или физических, способов переработки нефти наиболее распространена *прямая перегонка* (см. п. 1 этой главы). Топливо-масляный вариант ее осуществляют в атмосферно-вакуумных установках (трубчатках) АВТ на двух ступенях (рис. 33). На первой, работающей при атмосферном давлении, из нефти выделяют легкие фракции, на второй, идущей при разрежении, из мазута получают масляные фракции. Разрежение необходимо для снижения температуры отбора масляных фракций, которая в обычных условиях выше температуры разложения

углеводородов (450°C). Для лучшего использования теплоты нефть предварительно нагревают в теплообменниках 3, 7 и 10 до 170°C , а потом подают в трубчатую печь 1, где при 350°C легкие фракции испаряются. Их парообразная смесь, поступая в нижнюю часть ректификационной колонны 2, отделяется от жидкого остатка — мазута, который направляют на вторую ступень установки. Пары углеводородов, барботируя, постепенно охлаждаются и конденсируются. Фракции, предварительно охлаждаясь в конденсаторах 4, 8 или холодильниках 5, 9, поступают на склады. По высоте колонны поддерживается температура в пределах температуры отбора соответствующих фракций (табл. 6.11 для первой ступени). Аналогично работает вторая ступень АВТ, но при иных условиях. Мазут в трубчатой печи 11 подогревают до 420°C , а масляные фракции разделяют в ректификационной колонне 6.

Бензин и лигроин являются моторными топливами, применяемыми для карбюраторных двигателей (с зажиганием), соляровые фракции — для дизельных (самовоспламенение топлива при сжатии), керосиновая фракция применяется для реактивных двигателей, а остальные фракции — для производства масел. Часть мазута используется для получения котельных топлив марок Φ_5 , Φ_{12} , 40 В, 40, 100 В и 100 (по ГОСТ 10585—75). Масло веретенное АУ (ГОСТ 1642 —75), имеющее плотность $0,884 - 0,894 \text{ г/см}^3$ и температуру застывания — 45°C , предназначено для гидравлических систем, остальные масла для смазки трущихся поверхностей, деталей, узлов в машинах и механизмах. Их классифицируют по назначению и вязкости согласно ГОСТ 17479 —72 (машинное), ГОСТ 6411—76 (цилиндровое), ГОСТ 1861—73 (компрессорное) и т. д.

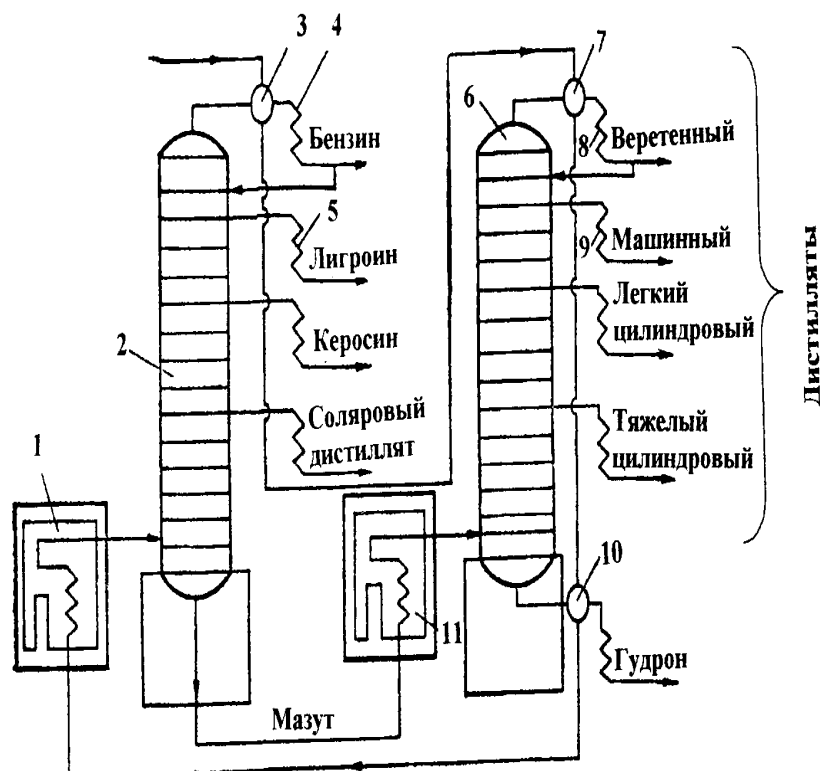


Рис. 33. Технологическая схема двухступенчатой перегонки нефти

6.8. Вторичная переработка нефтепродуктов

При прямой перегонке нефти выход бензина не превышает 15% (табл. 6.11). Потребность же в нем гораздо выше, чем в маслах, поэтому большую часть мазута, получаемого вследствие первичной переработки, направляют на вторичную химическую переработку, основная цель которой — разложить тяжелые углеводороды на более легкие (например, длинные углеродные цепи C_{20} — C_{70} на более короткие C_5 — C_{24}). Параллельно может идти и обратный процесс — синтез (соединение коротких углеводородных цепей в длинные). В зависимости от условий проведения реакций различают крекинг, риформинг, платформинг и др.

Крекинг — процесс разложения остатков первичной переработки нефти — мазута и гудрона. Если его ведут при высокой температуре и давлении выше 1,5 МПа, то Крекинг называют *термическим*. Выход легких жидких фракций в этом случае увеличивается с ростом давления и достигает максимума (35%) при давлении 6 МПа и температуре 470—540°C. Если крекинг мазута производить в присутствии алюмосиликатных катализаторов при температуре 550 °C и давлении до 0,2 МПа (*каталитический крекинг*), то выход бензиновой фракции возрастет до 70%, а выход крекинг-газов почти не изменится (15%). Это говорит о большей эффективности каталитического крекинга по сравнению с термическим.

Аппараты химической переработки нефти отличаются от оборудования прямой перегонки гораздо большей прочностью (поскольку процессы идут при высоких температуре и давлении), некоторыми конструктивными особенностями и компоновкой. По принципу же действия они идентичны: трубчатая печь 9 ректификационная колонна 3, теплообменники 8, конденсаторы 4, 6, 7 (рис. 34).

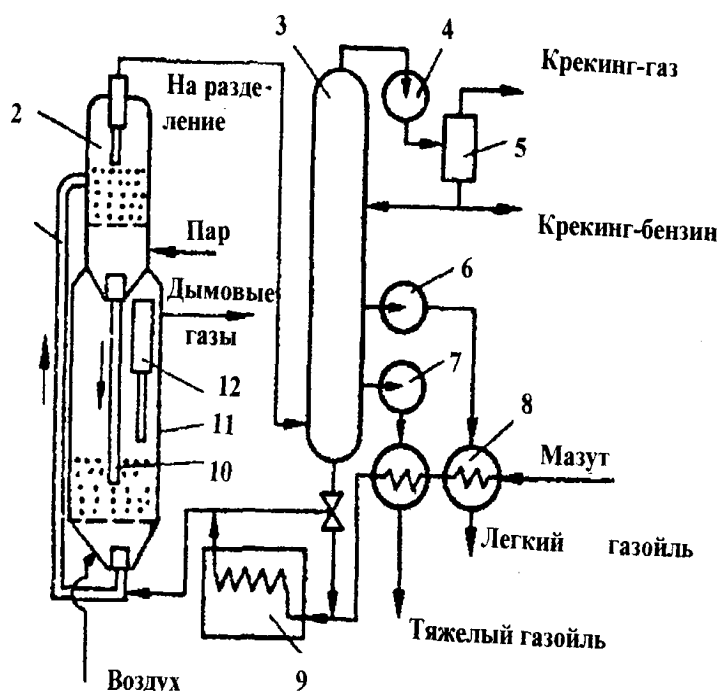


Рис. 34. Технологическая схема каталитического крекинга мазута

При каталитическом крекинге основной процесс начинается в трубчатой 3 печи 9 и заканчивается в реакторе 2. Продукты крекинга далее подают на разделение обычным способом; крекинг-бензин отделяют от газов в сепараторе 5. При разло

жении углеводородов на поверхности алюмосиликатных катализаторов откладывается «кокс», блокируя их. Катализаторы регенерируют окислением (сжиганием) «кокса» в регенераторе 11, куда из реактора 2 по катализаторопроводу 10 самотеком поступает отработанный катализатор. Регенерированный катализатор захватывается сырьем и по катализаторопроводу 1, расположенному внутри регенератора II, возвращается в реактор 2. Дымовые газы отводятся через циклонные улавливатели катализатора 12. Применение кипящего слоя катализатора в сочетании с его автоциркуляцией между реактором и регенератором позволило повысить производительность крекинг-установки до 5 тыс. т в утки и выше (по сырью).

Риформинг — это разновидность крекинга, осуществляется при избыточном давлении водорода, тормозящего блокировку катализатора и инициирующего реакции изомеризации. Последние способствуют улучшению качества моторных топлив вследствие изменения их состава и образования ароматических углеводородов. Поэтому риформинг применяется в основном для дополнительной переработки бензиновых и лигроиновых фракций, полученных при прямой перегонке или крекинге нефти. Платформинг отличается от риформинга применением платинового катализатора на оксиде алюминия, что значительно увеличивает выход ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилола и др.), влияющих на качество продукции. Образуется также 5—15% индивидуальных газообразных углеводородов — бутана, этана, пропана и др.

6.9. Качество товарных нефтепродуктов. Мощность современных предприятий

По масштабам производства многочисленных нефтепродуктов главная роль принадлежит моторным топливам, смазочным маслам и индивидуальным углеводородам. Важнейшей качественной характеристикой моторных топлив являются детонационные свойства, стабильность и отсутствие вредных примесей, коррелирующих материал машин и отравляющих природную среду. Склонность бензинов к детонации, которая повышает расход топлива, ускоряет износ двигателей, резко снижает их мощность, характеризуется *октановым числом*. За 100 единиц принят показатель изооктана (C_8H_{18}), скорость сгорания которого составляет около 15 м/с; за 0 единиц — показатель н-гептана (C_7H_{16}) со скоростью сгорания до 2500 м/с. Смесь, состоящая, например, из 60% изооктана и 40% н-гептана, обладает некоторой промежуточной скоростью сгорания. Ее октановое число равно 60 (по содержанию первого компонента). Октановые числа автомобильных бензинов — около 76, авиационных — более 100. Этот показатель зависит от углеводородного состава бензинов: чем больше они содержат изопарафинов ароматических соединений, тем выше качество топлива. Бензины, полученные вследствие прямой перегонки нефти, имеют октановые числа порядка 50—60, термического крекинга — 70, каталитического — 82, платформинга — 98. Дальнейшее повышение этого показателя возможно благодаря добавлению присадочных материалов. Качество бензинов регламентирует ГОСТ 2084—77, дизельных топлив — ГОСТ 305—73.

Детонационные свойства дизельных топлив характеризуют *цетановым числом* (за 100 единиц здесь принят детонационный показатель цетана $C_{16}H_{34}$). В зависимости от температуры замерзания их делят на 4 марки: летнее «Л» ($0^{\circ}C$ и выше) зимнее «З» ($-20^{\circ}C$ и выше), зимнее северное «ЗС» ($-30^{\circ}C$ и выше) и арктическое «А» ($-50^{\circ}C$ и выше), а по содержанию примесей серы — на 2 группы (0,2 и 0,5%). Состав,

свойства и качество топлива контролируются по 20 показателям. Аналогично проверяются потребительские свойства других топлив и смазочных масел (см. п. 7 этой главы), а также индивидуальных углеводородов и другой нефтехимической продукции. Высокое качество достигается как строгим соблюдением и контролем технологических режимов, так и тщательным соблюдением хода заключительных стадий производства товарной продукции: смешение в определенных пропорциях различных групп углеводородов и их очистка от вредных примесей.

Из физических способов очистки широко применяются *адсорбционные* (отбеливающими глинами или силикатами) и *абсорбционные* (избирательными растворителями — нитробензолом, дихлорэтиловым эфиром, фурфуролом, жидким оксидом серы (IV) и т. д.). Все большее распространение получает *гидроочистка*. Для окончательной стабилизации в нефтепродукты добавляют ингибиторы (антиокислители), например, фенолы, ароматическое амины, аминифенолы.

Широкое использование химической переработки в сочетании с прогрессивными способами очистки и стабилизации нефтепродуктов способствует охране окружающей среды и выполнению одной из основных задач нефтеперерабатывающей промышленности: повышать эффективность использования нефти, обеспечивать дальнейшее углубление ее переработки, сокращение потерь нефти и нефтепродуктов; повышать качество выпускаемых нефтепродуктов.

Современная техника, нефтехимическое машиностроение, эффективные технологические процессы, наличие богатейших источников сырья и развитие трубопроводного транспорта углевода позволяют строить мощные предприятия по комплексной переработке и использованию нефтепродуктов. Годовая производительность их достигает 20 млн. т при обширном ассортименте выпускаемой продукции. Омское объединение «Нефтехим», например, имеет 90 производств, выпускающих более 120 видов нефтепродукции. Производственное объединение «Нижнекамскнефтехим», включающее 6 крупных заводов, поставляет в массовых количествах высококачественные моторные топлива, этилен, пропилен, бензол, стирол и синтетический каучук. Немного меньше отечественные предприятия в Северодонцке, Одессе и Кременчуге.

6.10. Переработка газов и экономическая эффективность их применения

Попутный, нефтяной газы и газы нефтепереработки, содержащие ценное сырье для органических синтезов и производства высокомолекулярных соединений, чаще всего фракционируют на индивидуальные углеводороды. Но сначала из них охлаждением выделяют пары высших углеводородов. Конденсат служит добавкой к крекинг-бензинам, значительно повышающей качество последних. Смесь пропана и бутанов (сжиженный газ) используется для газовой сварки металлов и в быту как топливо. Подвергая пиролизу пропан (реже бутан), получают этилен, смесь метана, этана и водорода. Из метана получают также синтез-газ, идущий на производство аммиака (см гл. 3, п. 5) или ацетилена. Остальные углеводороды, а также коксовый и генераторный газы служат сырьем для органических синтезов и производства мономеров.

Природный газ, содержащий много метана, применяется в основном как высокоэффективное топливо. Себестоимость его в среднем в 13 раз меньше, чем угля. На добычу 1 т природного газа (в пересчете на условное топливо) затрачивается труда меньше, чем на добычу такого же количества угля в 20 раз, а на добычу нефти — в 5

раз. Даже с учетом затрат на дальнюю транспортировку он эффективнее местного топлива. Так, для Москвы природный газ в 1,5 раза дешевле местного торфа и в 2 с лишним раза дешевле подмосковного угля, в Санкт-Петербурге он гораздо дешевле местного торфа и горючих сланцев. Поэтому природный газ широко используется как коммунально-бытовыми потребителями, так и, главным образом, промышленностью.

6.11. Транспортировка и хранение нефти и газа

Нефть и жидкие нефтепродукты транспортируются по трубопроводам, железным и автомобильным дорогам. Самое дешевое средство транспортировки нефти — *наливные суда-танкеры* большой грузоподъемности, составляющие более 36% тоннажа мирового морского флота, и баржи. В Украине танкеры грузоподъемностью 150 тыс.т полностью автоматизированы (они прописаны в портах Черного моря). Отечественный танкер «Крым», обслуживаемый экипажем 29 человек, имеет длину 300 м, ширину 45 м, скорость 17 узлов (31 км/ч) и осадку 17м. Наиболее крупные танкеры водоизмещением 467 тыс.т построены в Японии.

На втором месте по экономичности находятся *трубопроводы* (нефтепроводы и продуктопроводы), протяженность которых в СНГ растет быстрыми темпами (табл. 6.12). Насосные станции располагают через 50 - 100 км, чтобы обеспечить давление до 5 МПа и скорость движения нефти 1— 1,5 м/с. Диаметр современных магистральных нефтепроводов превышает 1 м. По ним доставляется более 85% нефти. Крупнейший в мире нефтепровод «Дружба» протяженностью 5327 км имеет диаметр 1020 мм, а нефтепровод Самотлор — Куйбышев протяженностью 2119 км имеет диаметр 1220 мм. Большое количество нефтепродуктов перевозится в *железнодорожных цистернах* на значительные расстояния и *автоцистернами* доставляется мелким потребителям.

Таблица 6.12. Динамика общей протяженности магистральных трубопроводов

Вид трубопровода	Протяженность, тыс. км, на конец года			
	1960	1970	1980	1990
Нефтепровод	17,3	37,4	64,3	66,4
Газопровод	2,3	67,5	137,0	135,0

Жидкие топлива хранят в резервуарах различной конструкции и формы емкостью от 50 до 200 тыс. т. Имеются также подземные хранилища и создаются подводные из огромных пластмассовых мешков (в США). Следует заметить, что в будущем трубопроводы и хранилища (в основном подводные и подземные) будут сооружаться из пластмасс. Стоимость эксплуатации винипластовых труб, например, в 10 раз меньше, чем стальных. Газ наиболее выгодно и просто транспортировать по магистральным газопроводам. Вначале для этой цели использовали трубы диаметром 300 — 500, теперь — 1000 — 1400 мм и более. Пропускная способность газопровода диаметром 1400 мм в 53 раза больше, чем диаметром 300 мм. Сооружение газопроводов в настоящее время полностью механизировано: траншеи роют роторными экскаваторами, комплексом машин трубы подвозят, сваривают, очищают от ржавчины, покрываются антикоррозионным раствором и слоем изоляции (битум, синтетическая пленка, плотная бумага), укладывают в траншею и засыпаются. Через

каждые 100 —120 км располагаются компрессорные станции, повышающие давление в газопроводе до необходимого (обычно до 5,5 —7,5 МПа). При подходе к крупному городу газопровод разветвляется на два полукольца для более равномерного распределения газа. В дальнейшем предусматривается улучшение газоснабжения страны за счет увеличения мощности газовых систем и полной их автоматизации.

Для снабжения газом небольших потребителей или городов, к которым не проложены газопроводы, выгоднее использовать сжиженный газ, доставляемый в специальных баллонах и цистернах. Природный газ переходит в жидкое состояние при температуре —160°С и небольших давлениях и занимает объем в 600 раз меньший. Очевидно, для районов с вечной мерзлотой газ выгоднее транспортировать по газопроводам в жидком состоянии.

Для хранения газа сооружаются огромные резервуары (емкостью до 10 тыс. м³), называемые *газгольдерами*. Однако газопродукты выгоднее хранить в жидком состоянии, а горючие газы — в подземных хранилищах. Использование последних обходится в 250 раз дешевле, чем газгольдеров. Крупные подземные газохранилища, созданные около больших городов, играют важную роль в регулировании расхода газов: при снижении потребления его излишки закачиваются в хранилище, откуда он может поступить в сеть при повышении расхода газа.

Глава 7. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ВМС) И ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

Промышленность ВМС отличается сложностью отраслевой структуры, большим ассортиментом и все возрастающей массой и стоимостью продукции. В развитие этой отрасли существенный вклад внесли А. М Бутлеров, А. Е. Фаворский, И Л. Кондаков, С. В Лебедев, Б. В Вызов, И. И Остромысленский, П.П Шарыгин, А Н. Несмеянов, В. А. Каргин и др.

7.1. Общая характеристика, классификация и значение ВМС

К высокомолекулярным относятся химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до многих миллионов). В состав таких гигантских макромолекул входят тысячи атомов, связанных друг с другом валентными связями. Классификация ВМС основана на общих и частных признаках. К первым относятся *строение, химический состав, происхождение, применение, масштабы производства* и некоторые *физико-механические свойства* (отношение к внешнему воздействию, агрегатное состояние и др.). Частные признаки зависят от конкретного класса ВМС и их свойств. По расположению атомных группировок (звеньев) в макромолекуле различают *линейные, разветвленные* и *пространственные* (сетчатые) ВМС. В зависимости от состава главной, или основной, цепи ВМС делят на следующие виды:

- 1) *карбоцепные*, содержащие только атомы углерода;
- 2) *гетероцепные*, содержащие атомы разных элементов, чаще всего углерода, азота, фосфора, кремния;
- 3) *элементоорганические*, содержащие элементы, не входящие в состав природных органических соединений (кремний, алюминий, титан, бор, свинец и др.).

Высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых групп атомов (звеньев), называют *полимерами*, или гомополимерами (например, полиэтилен, поливинилхлорид и др.). Число таких звеньев, определяющих длину цепи данного соединения, называют *степенью полимеризации*. Чем больше размер молекулы полимера, тем выше температуры его размягчения и плавления. Полимеры нелетучи и не обладают ясно выраженной температурой плавления: при нагревании они постепенно размягчаются и плавятся (*термопластичные* полимеры), а многие из них не плавятся, а разлагаются (*термореактивные* полимеры).

По отношению к механическому воздействию различают *пластомеры*, *эластомеры* и *текучие полимеры*. Первые два вида под действием внешних сил деформируются (например, удлиняются), приобретая при снятии этих сил первоначальные размеры. Текучие полимеры не обладают таким свойством. Если степень удлинения полимера без его разрушения достигает 25%, то это пластомер, если выше (до 2000%), то это эластомер.

По происхождению ВМС делят на *природные*, или *натуральные*, *искусственные* и *синтетические*. Две последние разновидности часто объединяют одним названием — *химические ВМС*. Природные ВМС были известны человеку с давних времен: древесина в качестве строительного материала; лен, хлопок, шерсть, шелк — в качестве пряжи для тканей; кожа — для пошива обуви, головных уборов; битумы — для гидроизоляции, асфальтирования дорог и других целей. Подземный туннель километровой длины, защищенный асфальтом, проложенный 3000 лет назад под дном реки Евфрат, до сих пор сух. На территории современного Ирака обнаружены гальванические элементы с асфальтовыми изоляторами, изготовленными 2000 лет назад.

К искусственным относятся те природные ВМС, которые выделяют в более чистом виде. Это, например, целлюлоза, белковые соединения, натуральный каучук, древесные и каменноугольные смолы, воск, парафин и др. Целлюлозу, каменноугольную смолу и парафин получают переработкой соответственно древесины, каменного угля и нефти (см. гл. 6); древесную смолу, натуральный каучук — из сока определенных пород дерева, культивируемых на плантациях (промышленный способ) или дикорастущих в лесах и джунглях (кустарный способ); белковые вещества, воск и другие получают из продуктов жизнедеятельности организмов либо из остатков самих организмов. Для промышленности наибольшее значение имеют целлюлоза, натуральный каучук и полупродукты химической переработки топлив. На основе целлюлозы производят искусственные химические волокна и пластмассы, на основе битумов — пластмассы и асфальта; а из полупродуктов получают мономеры для синтеза ВМС, из натурального и каучука — резинотехнические изделия, резину, прорезиненные ткани и др. Первый искусственный полимер — целлулоид был создан в 1869 г. Из него изготавливались бильярдные шары, канцелярские принадлежности, фурнитура и др.

Синтетические ВМС получают в результате химических превращений мономеров. *Мономер* — это низкомолекулярное вещество, молекулы которого способны вступать в реакцию друг с другом или молекулами другого вещества с образованием ВМС. Первый синтетический полимер бакелит (фенолформальдегид) стали выпускать в 1907 г. К этому же периоду относятся попытки получить синтетический каучук и наладить производство искусственных химических волокон (вискоза, ацетатный шелк). Синтетические химические волокна появились лишь в

конце 30-х годов, а производство их освоено в послевоенные годы. Выпуск синтетических материалов быстро растет. Уже в начале 80-х годов по объему (сравнение по объемному показателю более объективно, так как синтетические материалы примерно в 8 раз легче черных металлов) он превысил производство черных металлов, этих традиционных и пока что основных конструкционных материалов (табл. 7.13).

Синтетических полимеров сейчас более 10000 наименований. Однако основной вклад в валовой выпуск вносят 3 класса, относящихся к так называемой многотоннажной продукции, производство которой достигло сотен тысяч и миллионов тонн в год.

Таблица 7.13. Прогноз мировой потребности в материалах

Конструкционные материалы	Потребность по годам		
	1967	1980	2000
Черные металлы ¹ , млн. т (млн. м ²)	470 (60)	900 (115)	2250 (287)
Синтетические материалы (пластмассы и смолы), млн. т (млн. м ²)	19 (17)	105 (91)	1700 (1480)

¹Промышленное название железа и его сплавов (сталь, чугун, ферросплавы), а также марганец и хром.

А. Пластмассы: *полиэтилен* и *полипропилен* широко используются в качестве тароупаковочных, изоляционных, облицовочных и конструкционных материалов; *поливинилхлорид* используется как заменитель кожи, для декоративного покрытия пола и т. д., *фенолформальдегидные* и *карбамидные смолы* для производства пластиков сложного строения с общими названиями соответственно фенопласты и аминопласты; *полистирол* и его *сополимеры, с бутадиеном* — для ударопрочных конструкционных материалов, а с *бутадиеном* и *акрилонитритом* (пластик АБС) широко применяются как декоративный и конструкционный материал, например, для изготовления корпусов авторучек, в быту.

Б. Эластомеры, или синтетические каучуки (СК): сополимер дивинила (бутадиена) со стиролом — *этилбензол* или *фенилэтилен* ($C_2H_3C_6H_5$)_n — используется для производства каучуков типа СКС, идущих на изготовление резинотехнических изделий, например, конвейерных лент, приводных ремней, перчаток; *полиизопрен* служит сырьем для производства каучуков типа СКИ, идущих в основном на изготовление автомобильных шин; *поливинил* является основой производства каучуков типа СКД и, СКБ, применяемых для самолетных шин, гидроуплотнений, амортизаторов и т. д.

В. Химические волокна: *полиэфирные* (лавсан) заменяют шерсть и хлопок; *полиамидные* (капрон, нейлон) используются как шелковая и трикотажная нить; *полиакрилонитрильные* (нитрон, орлон) — для изготовления искусственного меха, объемной пряжи и др.

Деление ВМС на пластмассы, эластомеры и волокна довольно условное, так как многие из них можно отнести к любому из перечисленных классов. Так, полипропилен и другие пластмассы могут быть успешно использованы для производства

химических волокон (хлорин, поппен, полифайбр), а смола лавсан — для армированных пластиков. Если компоненты СКС взять в отношении 9:1 (а не 7:3), то получим ударопрочный полистирол, который отнесен к пластмассам. Кроме того, многие полимерные изделия представляют собой сложные композиции различных ВМС, в том числе пластмасс, каучуков и волокон (например, шины).

Все возрастающую роль приобретает новый класс ВМС — *полимеризационноспособные олигомеры*, которые синтезируются в форме будущего изделия сразу же, минуя промежуточные стадии формирования и подготовки к нему. В ближайшие годы эти полимеры перейдут в разряд многотоннажных. *Олигомеры* — это соединения, занимающие по размеру молекул промежуточное положение между мономерами и полимерами. Их целенаправленное изучение на примере олигоэфиракрилатов было начато впервые в СНГ школой проф. А. А. Берлина (в 1945 — 1956 гг.). В Германии и США велись работы по изучению полиуретанов, в Швейцарии занимались исследованием эпоксидных соединений.

Производство ВМС играет исключительно важную роль в повышении благосостояния людей, развитии научно-технического прогресса и укреплении экономики страны. Именно оно обеспечивает народное хозяйство новыми материалами и веществами с заранее заданными свойствами, защитными покрытиями и присадками к топливам, позволяет создать сырьевую базу для производства искусственных и синтетических белков, получить новые виды пестицидов, моющих средств, продукции бытовой химии и др. Пластмассы, синтетические волокна и каучуки принадлежат к наиболее прогрессивным материалам, существенно ускоряющим развитие науки, техники, повышающим эффективность производства и качество продукции в машиностроении, строительстве, легкой и пищевой промышленности, сельском хозяйстве и в других отраслях. Вот почему предусмотрено интенсивное развитие указанных отраслей химической промышленности (табл. 7.14).

Таблица 7.14. Динамика производства важнейших видов ВМС и изделий на их основе

Вид продукции	Объем производства в году				
	1960	1970	1980	1990	1995
Пластмассы и синтетические смолы, тыс. т	311,6	1673	3600	6250	70,7
Химические волокна, тыс. т	211,2	623	1200	1600	41,3
Шины, млн. шт.	17,2	34,6	60,1	71	4,9
Синтетические моющие средства, тыс. т	22,9	470	1012	1300	75,7

За последние 20 лет производство шин увеличилось в 4,2 раза, синтетических моющих средств в 5,7 раза, химических волокон в 7,0, а пластмасс и синтетических волокон в 18 раз.

7.2. Типовые процессы производства ВМС и изделий на их основе

Высокомолекулярные соединения являются основным компонентом композиций, на базе которых производятся различные материалы и изделия из них. Такую роль выполняет, например, цемент при создании бетонных и железобетонных конструкции; глина при изготовлении гончарных изделий и кирпича; мука при выпечке хлебобулочных изделий и т.д. Кроме ВМС, в состав композиций вводятся различные наполнители и добавки, количество которых может быть либо больше массы самого ВМС (сложные композиции, например, пластмассы, резинотехнические изделия), либо меньше (простые композиции, например, пленочные материалы, лаки, химические волокна).

Независимо от свойств и назначения производство изделий на базе ВМС состоит из следующих типовых технологических циклов: подготовка сырья и наполнителей, производство мономеров, производство ВМС, смешение компонентов и подготовка вязкопластичной массы к формованию, формование изделия или материала, его упрочнение и доводка до товарного вида. Основными из них являются *производство мономеров и ВМС, формование и упрочнение изделия* (материала). Именно они составляют суть технологии. Предприятия могут специализироваться на одном или нескольких из этих циклов (*неполный производственный цикл*) либо включать их все (*полный производственный цикл*). Первый тип специализации характерен для заводов, второй — для комбинатов.

Несмотря на общность производственной структуры, технологические циклы, стадии и процессы имеют свою специфику. Для искусственных ВМС она рассматривалась ранее на примере производства целлюлозы (см. гл. 6, п. 5). Синтетические ВМС получают из мономеров разными способами. В промышленности более распространены *полимеризация, сополимеризация и поликонденсация*.

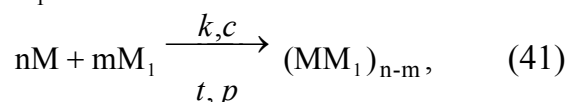
Полимеризация — это процесс получения ВМС, при котором макромолекула образуется соединением одинаковых молекул мономера:



где M — молекула мономера; n — степень полимеризации; k — катализатор; c — состояние мономера (дополнительные условия); t, p — соответственно температура и давление проведения процесса.

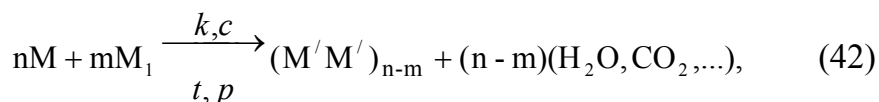
В зависимости от состояния мономера различают *блочную, эмульсионную, суспензионную* полимеризацию, или полимеризацию *в растворе*. Суспензионную полимеризацию иногда называют капельной, или бисерной, а эмульсионную — лаковой.

Сополимеризация отличается от полимеризации тем, что в процессе образования макромолекулы участвуют 2 или несколько мономеров, например мономеры M и M_1 :



где m — количество молекул вторичного мономера M_i ; $n-m$ — степень полимеризации.

Поликонденсация — это процесс синтеза ВМС из мономеров (би- или полифункциональных соединений), для которого характерно различие элементарного состава продуктов поликонденсации и исходных соединений:



где M' и M'_1 — звенья макромолекулы.

Данный процесс может идти в расплаве, растворе либо на границе раздела фаз (если агрегатное состояние мономеров различно).

Выбор способа формования изделия зависит от свойств ВМС, наполнителей, добавок, конфигурации и размеров самого изделия. Для получения изделия заданной формы подготовленную смесь необходимых материалов (ВМС, наполнителей и добавок) обычно переводят в вязкопластичное состояние нагревом (термопластичные ВМС) либо растворением их. Затем приложением внешних сил вязкопластичной массе придают желаемую форму (формируют изделие) и направляют на упрочнение. Упрочнение обычно обратное процессу подготовки вязкопластичной массы: если ее получили нагреванием, то изделие нужно охладить, если — растворением, то следует удалить растворитель, коагулировать ВМС. Иногда для упрочнения применяется сложная система воздействий. Например, при производстве резинотехнических изделий необходимо изменить структуру макромолекул каучука (вулканизация), а при производстве химических волокон — расположить макромолекулу вдоль оси волокна.

Заводы специализируются, как правило, на одном из трех основных технологических циклов: *выпуск изделий* (материалов), *синтез ВМС* или *производство мономеров*.

7.3. Сырье для синтеза ВМС

Мономеры, которые требуются для производства ВМС, получают из углеводородного сырья, образующегося при переработке топлива (нефти, газа, угля, древесины) и минерального сырья (хлора, серной и азотной кислот, серы, оксидов металлов и др.). В наибольших количествах потребляются следующие виды сырья: из продуктов коксования углей — бензол, фенол, крезолы, этилен, нафталин; из нефте- и газопродуктов — метан, этан, бутан, пропан, бензол, фенол, продукты их конверсии — этилен, пропилен, ацетилен и продукты переработки — аммиак, метанол, ацетон, карбамид и др.; из растительного сырья — целлюлоза, крахмал, фурфурол и др. Если раньше основная роль в органических синтезах и производстве полимеров принадлежала продуктам углепереработки, то теперь — продуктам нефте- и газопереработки (табл. 7.15).

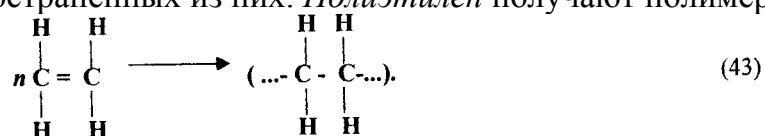
В дальнейшем пищевое (растительное) сырье не будет использоваться вообще в промышленности пластмасс, а возрастет доля нефте- и газопродуктов до 90—95%.

Таблица 7.15. Динамика структуры сырьевой базы промышленности органического синтеза и пластмасс

Вид сырья	Использование сырья, % по годам, промышленностью					
	органического синтеза		пластмасс			
	1960	1970	1990	1960	1970	1990
Продукты переработки нефти и газа	25,0	67,0	76,2	33,2	77,7	84,4
Продукты углепереработки	50,0	26,0	20,2	56,5	15,5	10,4
Пищевое	13,4	2,7		4,8	1,1	
Прочие	11,6	4,3	3,4	4,5	5,7	5,2
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

7.4. Основы технологии синтетических полимеров

По аппаратному оформлению технология различных полимеров во многом сходна. Поэтому достаточно рассмотреть несколько примеров производства наиболее распространенных из них. *Полиэтилен* получают полимеризацией этилена:



В результате разрыва двойной связи образуются карбоцепные линейные макромолекулы. Условия полимеризации определяют способ производства, вид полиэтилена и технологическую схему (высокого, среднего или низкого давления).

В схеме высокого давления (до 200 МПа) в качестве инициатора используют кислород (расход его до 0,05% объема сырья), температуру экзотермической реакции поддерживают в пределах 180 — 200°C. В схеме среднего давления (3 — 5 МПа) катализаторами служат оксиды хрома, реакция протекает при 110 — 140°C. В схеме низкого давления (до 0,7 МПа) катализатором служат комплексные соединения, например, смесь триэтилалюминия Al(C₂H₅)₃ с тетрахлоридом титана TiCl₄, реакция протекает при 40—70°C.

Первым способом получают полиэтилен низкой плотности (0,92—0,93 г/см³) с температурой размягчения 105—120°C. Двумя другими — полиэтилен высокой плотности (0,94—0,95 г/см³). Прочность его в полтора раза выше, температура размягчения равна 120—135°C. Молекулярная масса полиэтилена высокой плотности составляет 25—100 тыс.

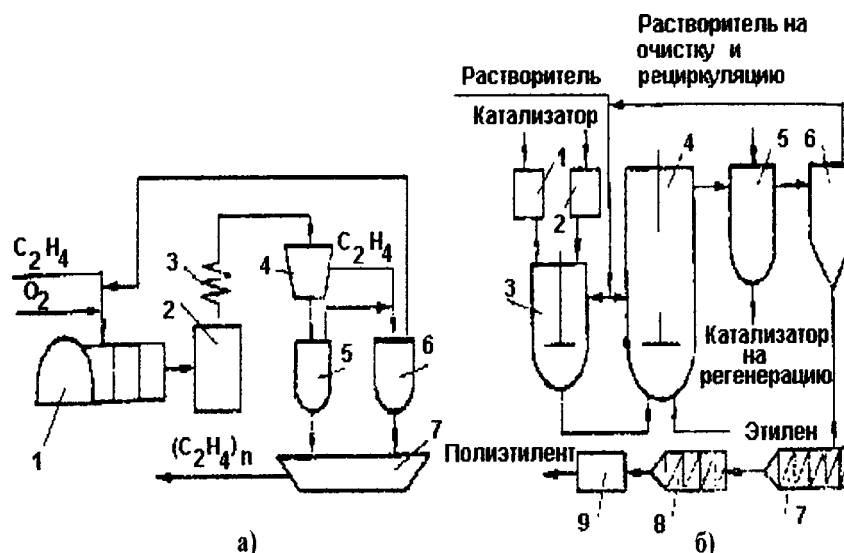


Рис. 35. Упрощенные технологические схемы производства полиэтилена при высоком (а) и низком (б) давлении

В промышленности распространена схема высокого давления (рис. 35, а), степень конверсии этилена в которой не превышает 20%. Поэтому не прореагировавший в трубчатом реакторе 3 этилен отделяется в сепараторе 4 и приемнике низкого давления 5, а затем возвращается снова в процесс производства через ловушку-промыватель 6, компрессор 1 и маслоотделитель 2. Верхнюю часть реактора подогревают, а нижнюю — охлаждают, поддерживая температуру около 120°C. Готовая продукция поступает в шнековый приемник 7, откуда подается на отверждение, превращаясь в гранулы или жгуты. Неоднократной циркуляцией газа в системе суммарную степень превращения этилена доводят иногда до 98%.

Недостатки данной технологической схемы заключаются в значительных капитальных затратах, в большом расходе энергии и сравнительно низком качестве продукции. Они и обусловили ограниченное ее распространение. Технический прогресс зависит от развития схемы низкого давления (рис. 35, б). Здесь применяется полимеризация в растворе. Этилен и раствор (типа октана) должны быть высокочистыми. Этилен подается в полимеризатор 4 каскада, куда из смесителя 3 нагнетают суспензии металлоорганического комплексного катализатора в низкокипящем бензине. Полиэтилен отделяется от катализатора и растворителя в сепараторах 5 и 6, сушится в приемнике 7 и экструдером 8 подается в гранулятор 9, а далее — на склад готовой продукции. Катализатор и растворитель после очистки возвращаются снова в процесс производства (1 и 2 — дозаторы).

На 1 т товарного полиэтилена расходуется около 1,1 т этилена, 2,4 кг триэтилалюминия и до 4,8 кг тетрахлорида титана. Свыше 50% полиэтилена идет на изготовление электроизоляционных материалов, около 20% — на производство труб и около 15% — на получение пленки и листовых материалов.

Полипропилен полимеризуют из пропилена в бензине при температуре 70°C и давлении до 4МПа. В зависимости от условий синтеза и катализатора получают полимер различного строения (атактический, изотактический и синдиотактический) с молекулярной массой 300—500 тыс. у.е. и плотностью 0,90—0,92 г/см³. Температура

его размягчения составляет 160—170°C. Применяется как конструкционный материал и в производстве химических волокон.

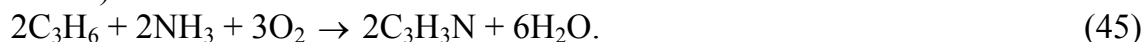
Поликапролактом (поликапроамид, капрон) получают ступенчатой полимеризацией капролактама в присутствии воды (1—5%) и активатора (до 1% CH₃COOH) при температуре 250°C и давлении 1,5 МПа в среде азота:



Применяется также непрерывная полимеризация при нормальном давлении в вертикальной трубе с рубашкой. Мономер отгоняется в камере, работающей под вакуумом. Из нее капрон либо сразу направляется в прядильную машину, либо выдавливается в виде ленты и охлаждается. Применяется он также в качестве конструкционного материала.

Полиакрилонитрил производится из акрилонитрила (C₃H₃N) полимеризацией или сополимеризацией его с другими винильными соединениями в присутствии катализаторов (обычно смесь CuCl₂, NH₄Cl, HCl и H₂O с окислителями). Из сополимеров чаще всего применяется винилацетат, метилакрилат, метилметакрилат и дивинилнитрильный каучук.

Сам акрилонитрил, представляющий собой низкокипящую (78,5°C) бесцветную ядовитую жидкость, синтезируют из пропилена, аммиака и кислорода при температуре 400—500°C в присутствии катализаторов (оксидов металлов переменной валентности):



Непрерывный способ производства полимера включает стадии приготовления суспензии и растворов, полимеризации при 70 — 80°C (степень превращения 50 — 70%), отгонки не прореагировавшего мономера, конденсации смолы, ее фильтрации, промывки и сушки. Поставляется в виде белых порошков. Применяется для производства химических волокон, пластмасс и синтетических каучуков.

Фенолформальдегидные смолы получают поликонденсацией фенола с формальдегидом:



Фенолы — это органические соединения ароматического ряда, содержащие гидроксильные группы, непосредственно связанные с ароматическим ядром. Простейший из них — оксибензол C₆H₅OH — называют просто фенолом. Оксипроизводные толуола (метилфенолы CH₃CON) называют крезолами, а оксипроизводные ксилолов C₆H₄(CH₃)₂ — ксиленолами. Большинство фенолов — бесцветные кристаллические вещества, иногда жидкости.

Альдегиды, получаемые гидратацией ацетилен и его гомологов в присутствии катализаторов или окислением первичных спиртов, — органические соединения, содержащие функциональную группу (—CHO). Простейший из них H—CHO (формальдегид, а по международной номенклатуре метаналь) — газ, следующие за ним CH₃—CHO (ацетальдегид, или этаналь) и другие — жидкости, высшие альдегиды — твердые вещества. Все они легко окисляются и склонны к реакциям полимеризации и поликонденсации.

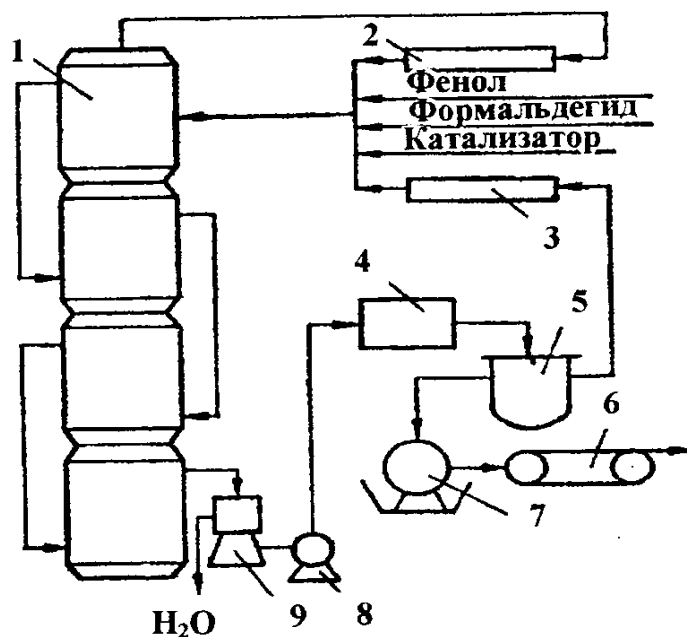


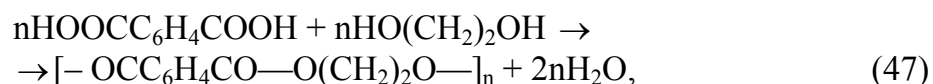
Рис. 36. Технологическая схема получения фенолформальдегида непрерывным способом

Реакцию (46) ведут в присутствии катализатора при температуре 95 °С и давлении, близком к нормальному. Для непрерывной поликонденсации созданы реакторы 1, состоящие из секций смешения, расположенных одна над другой в виде колонны (рис. 36). Мешалки всех секций, насаженные на общий вал, приводятся во вращение одним двигателем, расположенным сверху реактора. Готовая продукция, освобождаясь от выделившейся при синтезе воды в сепараторе 9, насосом 8 направляется через сушилку 4 в смолоприемник 5, где отгоняются непрореагировавшие мономеры, которые, пройдя холодильник 3, вновь возвращаются на поликонденсацию в колонну 1. Холодильники 2 и 3 выполняют роль своеобразных терморегуляторов смеси мономеров и катализатора. Из смолоприемника 5 смола, охлажденная в барабане 7 и просушенная на конвейере 6, пневмотранспортом подается на склад.

В зависимости от условий и применяемого катализатора получают полимеры с различными физико-механическими свойствами весьма обширного ассортимента. С кислыми катализаторами, например соляной кислотой, образуются термопластичные жидкие смолы, носящие общее название *новолачные*. Для последующего перевода в неплавкое и нерастворимое состояние при нагревании их необходимо обработать дополнительно, параформальдегидом или гексаметиленetetрамином (уротропином).

В присутствии щелочных катализаторов получают термореактивные фенолформальдегидные смолы, известные под общим названием *резольные* (бакелита). В зависимости от степени отверждения различают 3 состояния резольных смол: резол (бакелит А), резитол (бакелит В) и резит (бакелит С). Первый поставляется как в жидком, так и в твердом состоянии. Согласно ГОСТ 4559—78 есть 5 марок смолы: БЖ-1, БЖ-2, БЖ-3, БЖ-4, БЖ-6 (бакелит жидкий). В зависимости от назначения твердые смолы согласно ГОСТ 18694—73 выпускаются 31 марки. Например, СФ-340 (смола фенолформальдегидная резольная марки 340) применяется в производстве формовочных масс, СФ-011 — в производстве вяжущих для абразивных изделий и оболочковых форм (машиностроение), СФ-161 — в

производстве масляных лаков (лакокрасочная и пищевая промышленность) и т.д. *Полиэтилентерефталат* (ПЭТ) синтезируют из терефталевой кислоты и этиленгликоля:



которая идет в расплаве при температуре 280°C в присутствии катализатора — оксида свинца (IV). Применяется для производства волокна лавсан, радиодеталей, пленок, химического оборудования.

Аминопласты получают поликонденсацией карбамида и его производных с формальдегидом аналогично получению фенолформальдегидной смолы. Они также термореактивны и применяются обычно с наполнителями и добавками. Выпускаются в виде порошка, крошки, волокон, листов и т.д. (в зависимости от наполнителя). Согласно ГОСТ 9359—73 мочевиноформальдегидные смолы делятся на 6 классов и 14 групп в зависимости от назначения (классы А, Б, В, Г, Д и Е, группы А1, А2 и т. д. до А14).

7.5. Пластмассы, их свойства, классификация и применение

Пластмассы — это материалы, полученные на основе природных или синтетических ВМС, способные при нагревании переходить в пластичное состояние и под давлением приобретать заданную форму, которую устойчиво сохраняют при отвердевании (охлаждении). Они обладают ценными свойствами: *малой плотностью* (до 2 г/м³), *плохой влаго- и газопроницаемостью*, *тепло- и электропроводностью*, *хорошими свето- и радиопрозрачностью*, *упругостью*, *пластичностью*, *антикоррозионностью* и *обрабатываемостью*. По прочности они превосходят цветные металлы и их сплавы, а некоторые не уступают стали. Поэтому их применяют в качестве конструкционных материалов для изготовления деталей машин, приборов и аппаратов, как наиболее подходящий материал в производстве изоляции, тары, радиоэлектронной и электротехнической аппаратуры, игрушек, обшивки летательных аппаратов, судов, вагонов, автомобилей, облицовки строительных конструкций, мебели и др. По пластмассоемкости выпускаемой продукции впереди идут электротехническая промышленность и машиностроение (табл. 7.16). В целом по народному хозяйству этот показатель за последние 10 лет возрос почти в 3 раза, а в строительстве — в 6,4 раза.

Таблица 7.16. Динамика пластмассоемкости отраслей народного хозяйства

Наименование отрасли и подотрасли	Пластмассоемкость (в кг) пластмасс на 1000 грн. валовой продукции по годам		
	1970	1980	1990
Электротехническая	61,1	63,6	72,8
Строительно-дорожное и коммунальное машиностроение	22,3	51,7	68,9
Машиностроение для легкой, пищевой промышленности и бытовых приборов	33,1	49,0	53,4
Станкостроение	16,6	25,5	30,8
Строительство	2,6	3,7	16,8
Автомобилестроение	3,3	5,7	8,7
Приборостроение	8,7	6,5	7,0
Всего:	2,7	3,4	7,7

Существенный недостаток пластмасс обусловлен их *низкой термостойкостью*. Практически пластмассы применимы до 105°C. Исключение составляют фторопласты, например, тефлон, выдерживающий нагрев до 450°C, и антикоррозионные лаковые покрытия, выдерживающие температуру раскаленных металлов. Второй недостаток связан с *изменением структуры, макромолекул* под действием внешних факторов (старение). Особенно сильно влияют окисление (нагрев) и облучение, что необходимо учитывать при конструировании изделий из пластмасс.

Конкретные свойства пластмасс зависят от их вида и состава. По составу различают *простые* (ненаполненные) и *сложные* (композиционные) пластмассы. К простым относятся те, которые состоят из *одного ВМС*, количество *добавок* здесь не превышает 50%. В сложных пластмассах наполнителей всегда больше, чем самого ВМС. Поэтому физико-механические свойства ненаполненных пластмасс определяются природой ВМС, а композиционных — природой наполнителя. Он может применяться в виде:

- порошка (кварцевой, древесной, графитовой, асбестовой муки и др.);
- листов (бумаги, ткани, древесного шпона, металлической сетки, асбеста);
- волокна (текстильного, стеклянного, асбестового или отходов натуральных волокон).

Наполнители улучшают свойства пластмасс и снижают стоимость изделий в результате экономии ВМС. Кроме наполнителей, в пластмассы вводят *добавки*:

красители, пластификаторы, стабилизаторы, отвердители и др. Они предназначены для улучшения качественных характеристик пластмасс — технологичности, эксплуатационной надежности, долговечности, внешнего вида.

По способам получения основного компонента (смолы) различают 4 класса пластмасс: полимеризационные, поликонденсационные, на основе природных полимеров, на основе естественных и искусственных асфальтов. Промышленностью, кроме того, выпускаются пластмассы из смеси смол указанных классов.

Полимеризационные пластмассы — полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полипропилен и другие — в большинстве случаев простые (без наполнителя), термопластичные, химически стойкие, высокоэластичные, прозрачные, влаго- непроницаемые и хорошие диэлектрики.

Из *поликонденсационных пластмасс* в массовых количествах выпускаются фенопласты (на основе фенолформальдегидных смол) и аминопласты (на основе карбамидных смол), а также лаки различного назначения (главным образом для изделий из дерева). Все они термореактивны и, как правило, композиционны.

Целлулоид и целлон — наиболее распространенные *представители третьего класса* — производятся из целлюлозы, которую переводят в эфиры обработкой смесью серной и азотной кислот. Получают нитроцеллюлозу (сложный эфир целлюлозы и азотной кислоты), раствор которой в камфаре (пластификатор) с наполнителями и добавками представляет собой целлулоид. Эфир, содержащий 13% азота, используется для изготовления бездымного пороха. Целлон получают из ацетилцеллюлозы. Ацетилцеллюлоза — эфир, полученный обработкой целлюлозы уксусным ангидридом в среде бензола (катализатор). Целлон используется также для получения лаков, ацетатного шелка, негорючих кино- и фотопленок. Он стоек к действию теплоты, света и трудно воспламеняется, поэтому постепенно вытесняет целлулоид при изготовлении канцелярских принадлежностей, декоративных изделий,

вентиляционных решеток поездов, используется для облицовки штурвалов легковых автомобилей и т. п.

Пластмассы на основе естественных и искусственных асфальтов применяются как дорожные покрытия, гидроизоляционные и электроизоляционные материалы, для производства гальванических элементов, корпусов аккумуляторов и т. п. Они могут быть простыми (гальванические элементы) и композиционными (дорожные покрытия), но относятся к термопластичным, как и предыдущий класс пластмасс.

7.6. Методы формования изделий из пластмасс

Многочисленные изделия из пластмасс изготавливаются различными способами. В промышленности пластмасс наибольшее распространение получили *прессование* (прямое и литьевое), *литье под давлением* и *центробежное*, *экструзия*, *штамповка из листа*, *прокатка на каландрах*, *выдувание*, *смачивание*, *вспенивание*, *закройно-сборочный* и *механосборочный* способы, а также их сочетания.

Для термопластичных ВМС приемлемы все способы, для термореактивных — прессование, прокатка, смачивание и механосборочный, так как реактопласты отвердевают при повышении температуры и давления, становясь после этого неплавкими и нерастворимыми. Повторное использование материалов реактопластов невозможно, а термопласты переплавляют иногда несколько раз.

Прямое прессование (рис. 37, а) может быть *холодным* и *горячим*. В первом случае обычно используется порошок реактопластов 4, сжимаемый высоким (до 60 МПа) давлением пуансона 1. После выбивки изделие 5 направляется на термическую обработку. Во втором случае матрицу 3 разогревают до состояния текучести термопластичного материала, а затем небольшим давлением Р пуансона, имеющим направляющие 2, формуют изделие. Упрочнение (отверждение) его происходит при охлаждении матрицы, которую возвращают на формование после выбивки изделия.

Литьевое прессование отличается тем, что в матрицу подают не порошок материала, а уже расплавленный полимер по специальным литниковым каналам.

При литье под давлением (рис. 37, б) в собранную из плит 1 и 2 форму 6 через сопло 7 нагнетают расплавленный нагревателем 3 материал 8 плунжером 4 литьевой машины. Изделие 5 упрочняется в форме, свободная форма вновь возвращается к литьевой машине. Благодаря автоматизации способ отличается высокой производительностью.

Чтобы получить гладкие поверхности изделия, на рабочую часть пресс-форм из распылителей набрызгивается смазочный материал. Чаще всего используются полигликоли, например, полиэтиленгликоль или силиконы — кремнийорганические ВМС, выдерживающие температуру до 250°C.

Экструзия (рис. 37, в) широко применяется для изготовления лент, листов, пленок, а также обкладки проводов и других вытянутых изделий с постоянным поперечным сечением. Термопласт 6 в гранулах или порошке непрерывно поступает из бункера 7 в подогреваемый теплоагентом 4 цилиндр 9, где он плавится. Жидкий полимер непрерывно, продавливаясь через головку 3 (мундштук) экструдера 5 шнеком 8. Изделие 2, конфигурация которого определяется формой отверстия мундштука, отвердевает на приемном конвейере 1, охлаждаясь потоком воздуха. Для производства пленок и листов используются щелевые мундштуки. Пленки могут утончаться способом выдувания: вначале на экструдере их формуют в виде рукава

(трубы), затем сжатым воздухом растягивают до требуемой толщины стенок (выдувание).

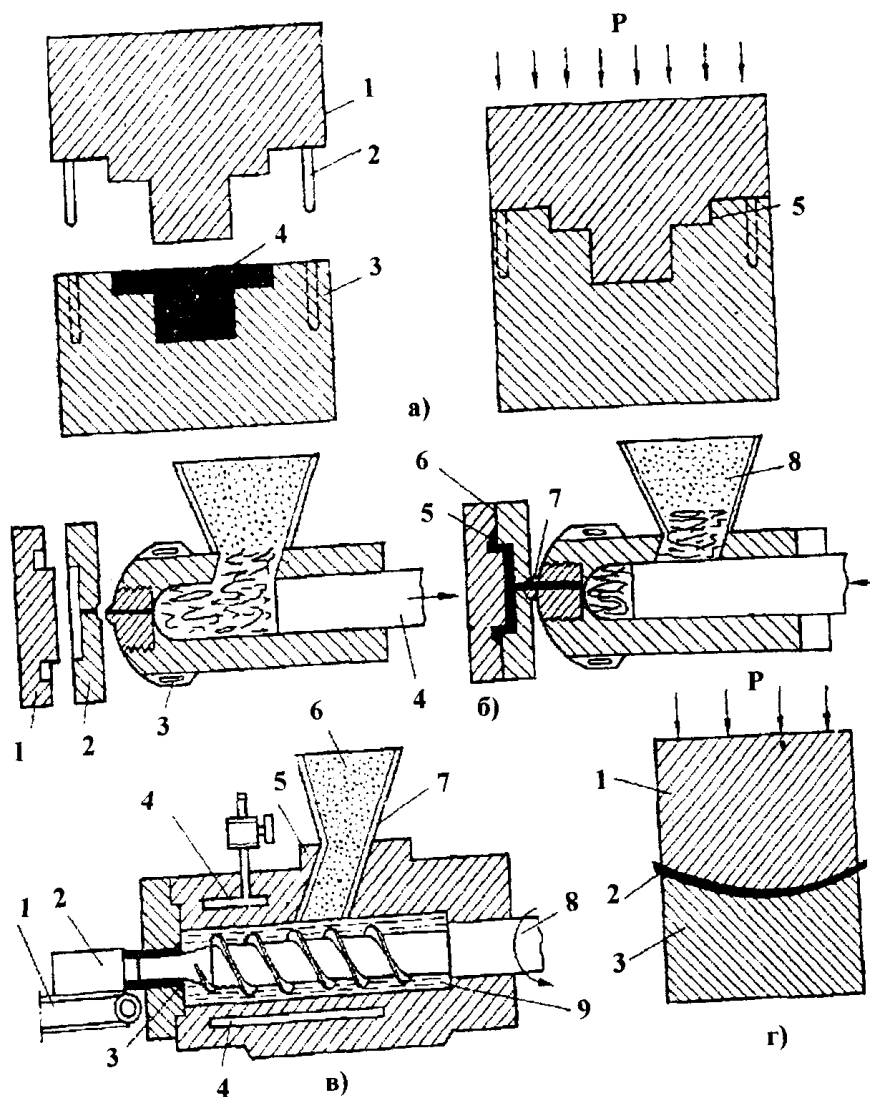


Рис. 37. Схемы формования изделий из пластмасс:

а - прямое прессование;

б - литье под давлением;

в - экструзия; г - штамповка из листа

Штамповка из предварительно нагретого листа 2 (рис. 37, г) осуществляется механическим сжатием между матрицей 3 и пуансоном 1, вакуумным формованием (отсосом воздуха со стороны матрицы), пневмоформованием (нагнетанием воздуха со стороны пуансона), намоткой на барабан, поверхность которого имеет профиль будущего изделия. Упрочняют изделия в период формования, т. е. создания давления. Не нагревают лист лишь в исключительных случаях, например, лист из пластика АБС.

Прокатка на каландрах (рис. 38), или сжатие между вращающимися валками, применяется в производстве композиционных пластмасс или для нанесения покрытий на другие материалы (ткань, сетки, бумагу и т. п.). ВМС с наполнителями и добавками предварительно тщательно перемешивают на вальцах, пластифицируют (рис. 38, а) и только после этого подают на каландровые станки (рис. 38, б, в). Зазор между парой валков подбирается равным толщине будущего изделия (его можно регулировать). Сами каландры, вращающиеся попарно в противоположные стороны с

разной скоростью, пустотелые и могут либо нагреваться, либо охлаждаться в зависимости от технологических требований.

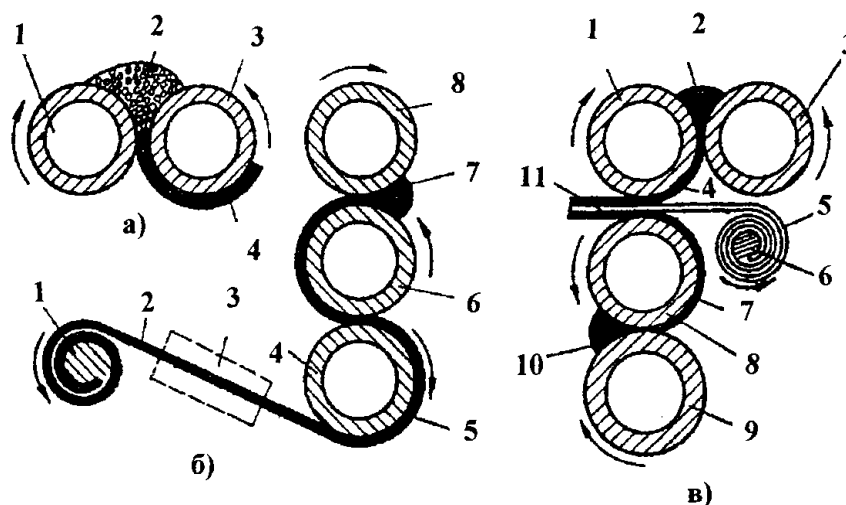


Рис. 38. Схемы работы станков:

а) вальцевого (1, 3 — передний и задний вальцы; 2 — компоненты; 4 — смесь ВМС с наполнителями и добавками); б) каландрового при листовании (1 — приемный барабан; 2 — готовая продукция; 3 — устройство упрочнения ВМС; 4, 6, 8 — рабочие вальцы; 5 — сырой лист; 7 — пластичный материал, подготовленный к формованию); в) каландрового при обкладке (1, 3, 8, 9 — рабочие вальцы, 2, 10 — пластичные материалы, подготовленные к формованию; 4, 7 — слои пластичного материала необходимой толщины; 5 — другой материал или армировка; 6 — подающий барабан; 11 — лист готовой продукции, идущей на упрочнение)

Нанесение покрытия упрощают, сочетая каландровые станки с экструдерами или ровнителями пластика (раклями), а также применяя смачивание другого материала в растворе, суспензии или эмульсии ВМС.

Формование вспениванием, получившее распространение в последние 10—15 лет, наряду с экструзией, литьем под давлением, штамповкой из листа и прокаткой на каландрах, относится к высокопроизводительным и экономичным способам изготовления пластмассовых изделий. Оно отличается тем, что давление на рабочие поверхности пресс-форм создается не внешними силами, а внутренними, которые возникают в результате выделения газов из вспенивающихся агентов, вносимых вместе с другими компонентами в пластмассы. Вспенивание агентов, инициируемое нагревом, открывает широкую перспективу ускорения процессов формования вследствие применения новых способов быстрого нагрева излучением (инфракрасным, ультразвуковым и т. п.). Лучше всего поддаются обработке этим способом полистирол, некоторые полиуретаны и сополимеры стирола (каучуки). Способ вспенивания полистирола нашел и другое применение — для подъема затонувших судов, отсеки которых заполняют пенопластами, вытесняющими воду, в результате чего создается мощная подъемная сила. Жесткие пенополиуретаны применяются как термоизоляционные материалы, а эластичные — для внутренней обивки салонов автомобилей, вагонов, самолетов и т. д.

Закройно-сборочный, механосборочный и другие сочетания различных способов напоминают те, что применяют в машиностроении: из приготовленных листов,

стержней и других заготовок разметкой, резанием и обработкой на станках получают детали, а сваркой (сборкой) их в соответствии с проектом — готовую продукцию.

Промышленностью пластмасс выпускаются также различные декоративные и строительные материалы в виде листов определенной толщины. Для сложных пластмасс чаще всего применяются фенопласты и аминопласты. Их растворяют в спирте, ацетоне или другом растворителе, а затем пропитывают данной жидкостью либо хлопчатобумажную ткань (для текстолита), либо бумагу (для гетинакса), либо стеклянную ткань (для стеклопластиков), либо какой-нибудь другой наполнитель (стружку, древесный шпон и т. д.). Затем их сушат, удаляя растворитель, складывают в пачки и прессованием с подогревом получают листовой или профильный материал, в котором прочно склеены слои пропитанного раствором пластмассы наполнителя. Аналогично получают листы целлулоида, целлона и других полимеров. На такие материалы обязательно устанавливается стандарт или ГОСТ. Так, листы целлулоида выпускаются (согласно ГОСТ 21228—75) размером 1300x550 мм и толщиной от 0,3 до 5,0 мм 2 сортов (I и II) и 3 марок А, Б и В (в зависимости от назначения: технический, для галантереи и узорчатый для галантереи). Полиэтиленовая пленка бывает 2 сортов и 3 марок в соответствии с ГОСТ 10354—73. Поскольку она поставляется в рулонах, основными ее размерами являются толщина (более 25 разновидностей от 0,02 до 0,50 мм) и ширина (до 800, 801—1500, 1501—3000 и более 3000 мм). Если она выпускается в виде рукава, то его ширина варьирует в более узких пределах (через 500 мм), а длина должна быть не меньше 25 м.

7.7. Экономическая эффективность производства пластмасс

Ускоренному развитию производства пластмасс способствует множество факторов, которые условно можно разделить на следующие 4 группы.

1. *Возможность получения материалов с заранее заданными свойствами*, необходимыми потребителям продукции. Сочетание свойств бывает таким, что ни один известный традиционный материал не может удовлетворить его, например, магнитная проницаемость, прочность, диэлектричность, гибкость и химическая стойкость. Для получения материалов с требуемыми качествами используются направленные синтезы, модификация одних химических веществ другими, введение в полимеры различных армировок, добавок, активных наполнителей и т. п.

2. *Практически неограниченная сырьевая база* — углеводороды переработки топлива (табл. 7.15). Из-за высоких потребительных свойств полимерной продукции стоимость ее в 10 — 12 раз выше, чем себестоимость израсходованного сырья, что дает значительную прибыль.

3. *Высокая экономическая эффективность производства изделий из пластмасс*. На их изготовление в среднем затрачивается труда в 4 раза меньше, чем на изготовление таких же изделий из металла. Средний расход энергии на производство 1 т алюминия составляет 158, листовой стали — около 100, а конструкционных полимеров — всего 24 — 30 т условного топлива, т. е. примерно в 5 раз меньше. Коэффициент полезного использования полимеров в процессе изготовления изделий не менее 0,95, в то время как у традиционных материалов он едва достигает 0,7 (более 30% составляют потери).

4. *Высокая экономическая эффективность применения пластмасс в народном хозяйстве*. Так, в электротехнической промышленности, потребляющей около 20% всего количества пластмасс, на каждую их тонну обеспечивается экономический

эффект в среднем 1,8 тыс. грн. (в том числе 51% за счет сокращения расходов на эксплуатацию, 38% за счет снижения себестоимости продукции и 11% за счет экономии капитальных вложений). В строительстве, где используется более 10% пластмасс, средний экономический эффект использования 1 т пластмасс составляет 1,2 тыс. грн. Пользуясь этими цифрами и пластмассоемкостью продукции (табл. 7.16), можно по известным объемам валовой продукции каждой отрасли подсчитать среднегодовой экономический эффект применения пластмасс.

Например, в 1990 г. строительно-монтажных работ было выполнено на сумму около 74 млн. грн. (в пересчете). Пластмассоемкость же этой отрасли в том же году равнялась 16,8 кг на 1000 грн. объема работ. Следовательно, всего было использовано около 643 тыс. т пластмасс и смол (10,5% общего объема их производства в 1990 г., (табл. 7.14), или $74 \cdot 10^6 \cdot 16,8 \cdot 10^{-3} \approx 643 \cdot 10^3$ т, где $\approx 74 \cdot 10^6$ — валовая продукция строительства в 1990 г.). Суммарный народнохозяйственный эффект, следовательно, равен 771 млн. грн. ($643 \cdot 10^3 \cdot 1200 = 771 \cdot 10^6$).

В целом по народному хозяйству применение пластмасс и синтетических смол позволило за шесть лет высвободить $1,2 \cdot 10^6$ т черных и цветных металлов, $4,8 \cdot 10^6$ м³ древесины, $2,9 \cdot 10^6$ т других материалов и снизить затраты труда более чем на 10^6 чел/ч

7.8. Общие сведения, классификация и основные виды химических волокон

По ГОСТ 13784—70 *текстильное волокно* - это протяженное тело, гибкое и прочное, с малым поперечным размером, ограниченной длины, пригодное для изготовления пряжи и текстильных изделий. *Текстильная нить* — гибкое и прочное тело с малым поперечным размером, значительной длины, используется для изготовления текстильных изделий. *Пряжа* — это нить, состоящая из волокон, соединенных между собой скручиванием или склеиванием. *Комплексная нить* — это нить, состоящая из двух или более элементарных нитей, соединенных между собой скручиванием или склеиванием. *Элементарная нить* — это одиночная нить, не делящаяся в продольном направлении без разрушения. *Мононить* отличается от элементарной тем, что она пригодна для непосредственного использования в текстильных изделиях. *Жгут* — это комплекс множества продольно сложенных элементарных нитей, предназначенных для изготовления пряжи.

Химические волокна, нити и жгуты формируют из ВМС или минеральных веществ (стеклянные, базальтовые, кварцевые, металлические). Химические волокна бывают *искусственными* и *синтетическими* (по происхождению ВМС). Сырьем для производства искусственных волокон служат целлюлоза и белковые соединения (соответственно различают гидратцеллюлозные, или вискозные, ацетатные и белковые), а для производства синтетических — полимеры. Наиболее распространены из них гетероцепные (полиамидные, полиэфирные и полиуретановые) и карбоцепные (полиакрилонитрильные и полипропиленовые). Сейчас известно более 500 наименований химических волокон, из которых промышленностью освоено 40 видов. В массовых количествах производятся вискозное и ацетатное волокна (искусственное), капрон (полиамидное), лавсан (полиэфирное) и нитрон (полиакрилонитрильное). На их долю приходится более 98% мирового производства химических волокон, примерно такая же доля выпуска данных волокон и в нашей стране (табл. 7.17).

Комплексные химические нити подразделяются на две группы: *текстильные и кордные*. К первым относятся тонкие крученые комплексные нити или монопниты, используемые преимущественно в шелковой, трикотажной, шерстяной, текстильно-галантерейной и швейной промышленности. Кордные — это более толстые крученые нити повышенной прочности и крутки; они предназначены для изготовления технических изделий.

На каждую разновидность нити и волокна разработаны ГОСТы (более 20), которые устанавливают требования, предъявляемые к качеству волокна (нити). По качеству нити насчитывается около 30 показателей. Наиболее общими являются *плотность, прочность, относительное удлинение при разрыве (эластичность), ровнота и гладкость, толщина, стойкость к многократным деформациям и внешний вид* волокна (табл. 7.18).

Таблица 7.17. Динамика видовой структуры производства химических волокон в СНГ

Волокно	Доля выпуска, % от химических, по годам			
	1960	1970	1980	1990
Синтетическое,	7,1	26,7	38,0	51,8
в том числе:				
полиамидное	6,5	21,4	24,2	29,4
полиэфирное	0,1	3,8	7,9	12,0
полиакрилонитрильное	-	1,3	5,6	7,5
Искусственное,	92,9	73,3	62,0	48,2
в том числе:				
вискозное	85,2	64,3	53,3	39,3
ацетатное	1,4	5,2	6,1	6,9
Всего:	100,0	100,0	100,0	100,0
Перечисленные под рубрикой «в том числе»	93,2	96,0	97,1	95,1

Таблица 7.18. Некоторые качественные показатели натуральных и химических волокон (средние значения)

Волокно	Плотность, г/см ³	Предел прочности, 10 МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Продукция или применение
Натуральное:				
Хлопок	1,53	40—60	6—8	Ткани, трикотаж
Лен	1,51	90—100	2—3	Ткани
Шерсть	1,32	15—20	30—40	Ткани, трикотаж
Шелк	1,36	33—42	16—18	Ткани
Асбест	2,55	220—250	2—3	Техника
Химическое:				
Вискозное	1,52	23—71	18—24	Техника, ткани,
Ацетатное	1,32	13—18	18—25	Ткани, трикотаж
Капрон	1,14	39—85	24—26	Ткани,
Лавсан	1,38	48—69	20—30	То же
Нитрон	1,15	25—40	20—30	То же
Стеклоанное	2,55	120—200	2—3	Техника, ткани

По плотности натуральные, искусственные, а также стеклянные волокна и асбест, относящиеся к неорганическим, почти не различаются, синтетические же намного легче натуральных. Прочность синтетических волокон выше, чем натуральных (исключение составляет лен), а прочность искусственных — близка к прочности шерсти. Хорошая износостойкость, легкость и эластичность способствуют широкому распространению и применению синтетических волокон как в текстильной промышленности, так и в технике

Толщину химического волокна, называемую в ГОСТах линейной плотностью, выражают условной единицей (текс), представляющей массу (в граммах) волокна, длиной в 1 км. Для комплексной или кордной нити обязательно указывается количество элементарных волокон. Например, по ГОСТ 10063—77 комплексная капроновая нить выпускается номинальной линейной плотностью 6,7; 5,0 и 3,3 текс с количеством элементарных нитей 12 штук для двух первых и 6 (или 8) для последней. Мононить должна поставляться линейной плотностью 2,2 и 1,67 текс. Каждая из этих разновидностей, кроме того, в зависимости от пороков внешнего вида (наличие узлов, оборванных элементарных нитей, бугристости, различных оттенков, пятен и т. д.) делится на 3 сорта: с государственным Знаком качества, 1- и 2-й. Для текстильного волокна вместо количества элементарных нитей указывают номинальную длину их отрезков (штапелек). По ГОСТ 16008—79, например, капроновое волокно должно быть длиной 65; 75; 77,5; 80; 90 или 100 мм, плотностью 0,40 или 0,48 текс.

7.9. Производство химических волокон

В соответствии со специализацией (см. п.2 этой главы) технологический цикл производства химического волокна включает следующие стадии: *подготовка прядильной массы, формование волокна, его упрочнение и отделка*. Реже встречается полный производственный цикл (перечисленным *предшествует производство мономеров и синтез ВМС*).

Прядильную массу из ВМС и добавок получают либо их расплавленным, либо растворением в зависимости от свойств исходного сырья. Применяют как неорга

нические (щелочи и кислоты), так и органические растворители (ацетон, уксусный ангидрид, этиловый спирт и др.). Добавками служат поверхностно-активные и модифицирующие вещества, улучшающие внутреннюю структуру элементарной нити; матирующие наполнители, уменьшающие ее блеск; красители и другие вещества, повышающие качество и технологические показатели волокна. Полученную вязкую жидкость обезвоздушивают, фильтруют и подают на вторую стадию — формование, способом продавливания прядильной массы через нитеобразователь — фильеру. Последняя представляет собой металлический колпачок из легированных сталей. На дне его имеются отверстия, форма и диаметр которых определяют поперечные размеры элементарной нити (волокна).

На выходе из фильеры струйки прядильной массы упрочняются одним из трех способов: *коагуляцией ВМС* в осадительной ванне (мокрое формование), *испарением* органического растворителя (растворное формование) или *охлаждением* (прямое формование).

При прямом и растворном способах струи вязкой жидкости выходящие из фильеры 2 (рис. 39, а), направляют в шахту 4 длиной до 3 м. Внутри нее и у фильеры поддерживается необходимый тепловой режим циркуляцией воды в рубашках 5 и 1. Если прядильная масса получена с помощью органических растворителей, то для их отделения от полимера требуется подогрев до температуры, которая должна быть выше температуры испарения растворителей. Тогда в рубашку 5 подается горячая вода, а в шахту — нагретый воздух. Последний отгоняет пары растворителя на регенерацию. Если прядильная масса получена расплавленным ВМС, то ее струи охлаждаются воздухом, который противоточно поступает снизу шахты, соответственно и в рубашке 5 тогда должна циркулировать холодная вода. Между отклоняющим роликом 6 и приемной бобиной 8 может осуществляться механическая обработка жгута 7.

Удалять неорганические растворители гораздо сложнее (см. рис. 39, б). Поэтому фильеру 7 помещают в осадительную ванну 8, где под действием циркулирующей жидкости 9, содержащей концентрированные отвердители ВМС или восстановители растворителей, струи 6 прядильной массы коагулируют, превращаясь в элементарные нити, поступающие на приемную бобину 5. Раствор прядильной массы к фильере нагнетается насосом 2 из общего трубопровода 1 через фильтр 3 и стеклянную трубку 4.

Дополнительно нить упрочняют вытяжкой на механических приспособлениях — роликах, бобинах, центрифугах и др. При формовании и вытяжке линейные цепи макромолекул располагаются вдоль оси волокна, что улучшает их структуру и повышает прочность. Затем жгуты либо скручивают в комплексную нить, либо режут на отрезки длиной 30—150 мм, получая волокно. Заключительная стадия — отделка волокон и нитей — включает промывку (от химических примесей), отбеливание, окрашивание, сушку, термообработку и текстильную подготовку (замасливание, перемотку и т. д.). Каждая фильера, снабженная обычно своей системой очистки прядильной массы и упрочнения волокон, образует отдельное рабочее место. Совокупность фильер в количестве до 200 штук и более, установленных в виде батареи на одном обслуживающем агрегате, называют *прядильной машиной*. Они могут быть одно- или двухсторонними, бобинными и центрифужными в зависимости от того, с одной или двух сторон машины смонтированы рабочие места, каким способом формуют и упрочняют волокна. Кроме того, их различают по назначению

(например, машины для прядения вискозного волокна, ацетатной нити, лавсана, нитронной, текстурированной нити, объемной пряжи и т. д.).

Сырьем для производства полиамидных нитей (капроновых) служит крошка ВМС, загружаемая в бункеры. Емкость бункеров рассчитывают на непрерывную работу машины в течение 2—6 сут. Плавильную решетку, обогреваемую теплоносителем (пары или жидкое масло температурой до 290°C) и выполненную в виде трубчатого змеевика, размещают в прядильной головке 1 (рис. 39, а). Там же располагают дозирующий и напорный насосы (на рисунке не изображены), создающие давление расплавленной прядильной массы до 8 МПа. Нити формируют прямым способом (табл. 719).

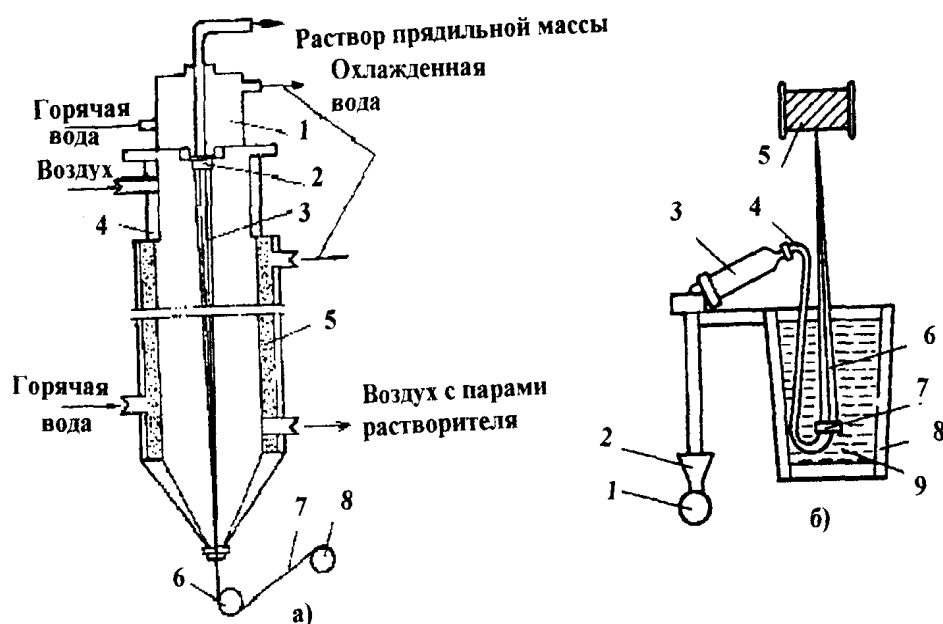


Рис. 39. Схемы прядения химических волокон растворным (а) и мокрым (б) способами

Машины для формирования полиэфирных волокон, например, лавсана, отличаются тем что крошка ВМС плавится и расплавленная прядильная масса подается на фильеру вертикально установленными экструдерами и дополнительными насосами, создающими на выходе давление до 15 МПа.

Для получения высококачественной пряжи, фасонных, текстурированных и крученых комбинированных нитей в прядильных цехах сооружают комплекс машин последовательно обрабатывающих жгуты или волокно.

Дальнейший технический прогресс идет по трем основным направлениям:

- 1) *совмещение операций и стадий* в единый непрерывный процесс,
- 2) *создание новых ВМС*, позволяющих принципиально усовершенствовать производство конечной продукции;
- 3) *конструктивное усовершенствование* прядильных машин.

Таблица 7.19. Краткая характеристика прядильных машин

Показатель	Марка машины			
	ПП-350.ИЗ	ПП-700-И	ПП-100-И	ПП-600-И
	Значение показателя			
Толщина нити, текс	5-1,1	29-3,3	93.5	15,6—1,1
Количество сторон, шт.	2	2	1	2
Количество прядильных мест, шт	92	48	18	56
Количество формовых нитей, шт.	92—184	48	18	112-224
Скорость формования	383—1170	388—1191	400—600	580—1320
Габариты машины мм				
длина	20300	20650	20750	19900
ширина	5100	3810	3870	5020
высота	12850	9670	18430	18100

Нашими специалистами уже созданы непрерывные технологические линии производства вискозной нити, лавсана и капрона. В первом производстве совмещены операции формования, отделки, сушки и крутки в одной машине, например ПНШ-180-И2 (скорость формования нити увеличена с 50—70 до 120 м/мин). В непрерывном процессе получения полиэфирного волокна совмещены синтез полиэтилентерефталата (см. п. 4 этой главы) с прямым формованием волокна из расплава. В результате значительно сокращены капитальные затраты и эксплуатационные расходы, так как некоторые промежуточные стадии (гранулирование, сушка ВМС, смешение, хранение, дозировка, плавление) ликвидированы. Расплавленный полимер непосредственно подается в прядильную головку 1 (рис. 39, а). Это позволило увеличить скорость формования нити до 1200 м/мин, а производительность линии возросла до 25—60 т/сут. (против 10—15 т/сут.). Совмещение стадии формования и вытяжки капроновой нити обеспечило скорость прядения до 4000 м/мин.

Специфика производства отдельных типов волокон и нитей обусловлена свойствами ВМС и требованиями к качеству конечной продукции.

Относительно меньшая эффективность производства искусственных волокон и нитей по сравнению с синтетическими обусловлена многостадийностью цикла подготовки прядильной массы. Так, для получения вискозы целлюлозу последовательно обрабатывают 20-процентным раствором NaOH (мерсеризация), сероуглеродом CS₂ (ксантогенирование) и, наконец, 3—4-процентным раствором NaOH. Созревание прядильной массы — вискозы — длится до 40 ч (при непрерывном обезвоздушивании — 15—20 ч), мерсеризация — до 2 ч (при непрерывном способе 15—60 мин), ксантогенирование — до 1 ч (при температуре 35°C). Коагуляция струй целлюлозы происходит под действием раствора серной кислоты и ее солей (сульфатов натрия и цинка), которые подают в осадительную ванну 8 (рис 39, б) Осадительный раствор затем поступает на регенерацию сероуглерода, едкого натра и серной кислоты.

Ацетатный шелк производится из качественной ацетилцеллюлозы (см. п. 5 этой главы), которую обрабатывают органическими растворителями, получая прядильную массу.

Для волокна нитрон прядильную массу можно получить расплавлением и растворением ВМС, причем могут применяться разнообразные растворители,

придающие различные свойства волокну. Формуют его в основном испарительным способом. Из данного ВМС вырабатываются различные типы волокон: более 20 модификаций нитрона (СНГ), несколько десятков наименований орлона (СИТА), 14 акрилана (США), более 8 дралона (Германия) и т. д. Оно служит базой для создания объемной шерстеподобной пряжи, искусственного меха, ковров, одеял, теплоизоляционных материалов. Производство полиэфирных волокон было начато на Курском комбинате химического волокна в 1960 г. Сейчас построены более мощные предприятия, работающие по непрерывной технологической схеме, реконструированы также старые фабрики. Зачастую терефталевую кислоту в реакции поликонденсации (47) заменяют диметиловым эфиром терефталевой кислоты $\text{H}_3\text{COOCC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$. Волокна, содержащие не менее 85% ПЭТ, известны под различными торговыми названиями: лавсан (СНГ), терилен (Англия), дакрон (США), тетерон (Япония), гризутен (Германия), ямболен (Болгария), терголь (Франция) и др.

7.10. Техничко-экономические показатели и направления развития производства химических волокон

Эксплуатационные свойства химических, особенно синтетических, волокон значительно лучшие, чем натуральных (см. п.8 этой главы). Поэтому в настоящее время все технические ткани изготавливают исключительно из химического волокна. Достаточно сказать, что стойкость автомобильных шин к истиранию при замене хлопчатобумажного каркаса каркасом из химического волокна повышается более чем в 2 раза, на столько же удлиняется срок службы рыболовных сетей, так как они не гниют. Особенно эффективно применение синтетических тканей в агрессивных средах (фильтры, пылеуловители и т.д.). В технике использование 1 т химического волокна позволяет высвободить от 2,5 до 7 т натурального (в первую очередь хлопка).

Эффективность производства химического волокна по сравнению с натуральным довольно высокая. Например, затраты труда на изготовление 1 т шерсти и хлопка составляют соответственно 400 и 238 человеко-дней, а вискозного волокна — всего 50 человеко-дней. На возделывание сырья для натуральных волокон (лен, хлопок и др.), кроме того, необходимы большие земельные участки, оно зависит от погодных условий и отличается сезонностью. Поэтому как в нашей стране, так и за рубежом ускоренными темпами развивается производство химических волокон (табл. 7.20).

Таблица 7.20. Динамика объема и структуры производства химических волокон

Год	Годовой объем производства, тыс. т		Химического волокна от производства текстильных волокон, %		Синтетических волокон от производства химического волокна, %	
	в СНГ	за рубежом	в СНГ	за рубежом	в СНГ	за рубежом
1950	24,2	1636	1,9	19,2	5,4	4,8
1960	211,3	3316	9,5	22,1	7,1	21,5
1970	622,8	8360	18,5	39,2	26,7	57,3
1980	954,8	10115	23,2	47,2	38,0	71,3
1990	1176,0	16700	28,4	60,0	51,8	85,0
1995	287,0	20900	34,0	62,0	54,0	87,0

Преимущественное развитие при этом получит производство синтетических химических волокон (96% в зарубежных странах и примерно 82% в странах СНГ).

Основными направлениями дальнейшего развития промышленности химических волокон, кроме изменения структуры производства, являются:

- 1) укрупнение оборудования, повышение единичной мощности агрегатов;
- 2) переход на непрерывные технологические циклы производства;
- 3) создание принципиально новой технологии и новых видов химических волокон.

Непрерывный процесс формования и отделки, например вискозной нити, разработанный и реализованный в нашей стране, позволил сократить длительность производственного цикла с 30 — 40 ч до 3 — 5 мин (примерно в 600 раз). Производительность одного прядильного места при увеличении числа отверстий в фильере с 600 до 30 000 (жгут вискозного волокна) возрастает в 50 раз. Все это позволило повысить среднегодовую мощность предприятий с 25—30 до 60—70 тыс.т продукции в год и проектировать более мощные заводы производительностью 100—120 тыс.т готовой продукции в год. Аналогично развиваются производства других химических волокон. Например, внедрение высокопроизводительных линий для изготовления волокна нитрон позволило снизить себестоимость на 20%, удельные капитальные затраты на 60% и повысить производительность труда в 2,3 раза.

Важнейшими новыми видами химических волокон являются сверхпрочные, термостойкие, биологически активные, химически стойкие, ионообменные, полупроводниковые и др. В настоящее время производятся волокна из поликонденсационных ароматических полимеров, прочность, которых в 3 — 4 раза выше прочности самого прочного природного волокна — льна (табл. 7.18), а эксплуатироваться они могут без существенного изменения механических показателей при температуре 300 — 400°C в течение 300 — 500 ч. Выпуск таких волокон освоен в СНГ, США и других странах.

Большое будущее принадлежит нетканым материалам, особенно получаемым непосредственно при формовании изделия. Совмещение процесса получения волокна с производством конечного изделия, например фильтроматериалов, минуя самые трудоемкие промежуточные операции по обработке волокна, получению из него ткани, ее раскрою и склеиванию, позволяет а 2,9 раза снизить себестоимость и в 5 раз капитальные затраты. Еще больший эффект дает совмещение всех основных стадий производства конечной продукции. Например, на форму будущего изделия непосредственно напыляется мономер и все добавки, затем инициируется полимеризация, по окончании которой упрочняется и отделяется уже готовое изделие.

7.11. Технология каучуков и их классификация

К каучукам относятся эластичные полимеры, способные под действием внешних сил значительно (более 25%) деформироваться, а при устранении этих сил принимать начальные форму и размеры. Данное свойство объясняется строением макромолекул каучука (зигзаго- или спиралеобразные) и их способностью разворачиваться и скользить друг относительно друга при внешнем механическом воздействии. По происхождению различают *натуральный* (НК) и *синтетический* (СК) каучуки. Первый, представляющий собой полиизопрен $(C_5H_8)_n$ (при $n > 2000$) с регулярным строением молекул (цис-форма), производится из натурального латекса,

который добывают (аналогично сосновой смоле) из некоторых видов тропических деревьев, в частности бразильской гевеи.

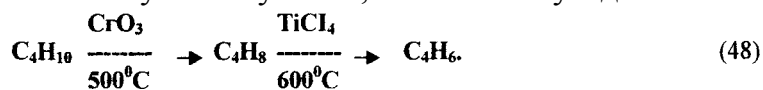
Латекс — это 30 — 40-процентный коллоидный раствор НК в воде с небольшой примесью белков, Сахаров и смол. При подкислении уксусной или муравьиной кислотами каучук коагулирует (осаждается) и после промывки водой затвердевает. Его пропускают через вальцы, придавая форму листов, а затем сушат при 20 — 50°C, пересыпают мелом или тальком, закатывают в рулоны или режут и прессуют в брикеты.

По международной классификации НК разделяют на 8 типов (смокед-шит, светлый креп, коричневый креп и др.) и 35 сортов. Сорт НК определяют визуально, сравнивая с эталонными образцами каучука. Технические классификации основываются на свойствах каучука, скорости и степени вулканизации. Последняя по существу является стадией упрочнения изделий из НК. Именно после изобретения Ч.Гудьером в 1839 г. вулканизации каучук начал распространяться в промышленных масштабах.

Процесс вулканизации, в результате которого каучук становится более эластичным, нехрупким на холоде и не липким при повышении температуры до 30°C, представляет собой реакцию присоединения серы (или другого вулканизирующего агента) по месту разрыва двойных связей в молекулах полиизопрена с образованием пространственных структур (сеток). В зависимости от количества присоединенной серы из каучука получают резины с разными физическими свойствами. Например, для получения мягкой резины в каучук вводят не более 5%, эластичной — до 8% серы. Если же содержание серы в каучуке превысит 14%, то образуется твердое вещество — эбонит — хороший электроизолятор.

Спрос на каучук резко возрос с появлением и развитием в начале XX в. автомобильного транспорта, а также авиации (в начале 20-х годов), которые стали главными потребителями резин. Крупными потребителями являются также отрасли машиностроения и легкой промышленности. Непрерывно растущий спрос на резины давно поставил перед учеными всего мира проблему производства синтетических каучуков. Решение ее началось в 60-х годах прошлого века. Школе Бутлерова — Фаворского — Лебедева удалось в 1928 г. решить данную проблему. В 1931 г. наша страна приступила к промышленному производству синтетического каучука из доступного сырья — этилового спирта (в США первый завод по производству СК начал действовать лишь в 1942 г.).

Бутадиеновый каучук (СКВ) по методу С. В. Лебедева получали полимеризацией бутадиена-1,3 (дивинила) C_4H_6 в присутствии металлического натрия по замкнутой технологической схеме. Сам мономер производили дегидрированием и дегидратацией этилового спирта. Последний до 1964 г. получали из пищевого сырья, потом — из газов нефтепереработки (этилена). Современная технология производства синтетического каучука основана на получении мономеров непосредственно из газов нефтепереработки, минуя стадию образования спирта. Например, из бутана двойным дегидрированием получают бутилен, а затем — бутадиен:



Данный метод гораздо эффективнее прежнего. Так, расход этилового спирта на производство 1 т СКВ составляет 2,2 т, а на производство 1 т пищевого спирта, в свою очередь, требуется до 22 т картофеля или около 12 т злаковых культур. С 1974 г. в нашей стране применяют новую технологию, позволившую освоить более дешевое

сырье — продукты переработки нефти и газа. Из него в настоящее время получают все синтетические каучуки. Интенсивно растет производство изопреновых синтетических каучуков (СКИ), по свойствам приближающихся к натуральным. Сырьем служат изопентан C_5H_{12} или амилены C_5H_{10} , выделяемые из нефтяных газов. Их перерабатывают в изопрен C_5H_8 , который полимеризуют в присутствии катализаторов (лития, литийорганических и других соединений) при 20—50°C.

Ассортимент СК в настоящее время превысил 60 наименований. По применению их делят на две большие группы: общего и специального назначения. К каучукам общего назначения относятся те из них, которые, заменяя натуральные, пригодны для изготовления всех резиновых изделий, работающих в нормальных условиях. В наибольших объемах производятся СК стереорегулярного строения (бутадиеновый и изопреновый), свойства которых по многим показателям выше, чем у НК, причем доля СК и в общем объеме производства СК возросла. Из других разновидностей распространены также бутадиенстирольный (СКС) и бутадиенметилстирольный (СКМС) каучуки.

Каучуки специального назначения обладают некоторыми специфическими свойствами, позволяющими применять их для производства резиновых изделий, эксплуатирующихся в более тяжелых условиях (высокие до +250°C и низкие до — 60°C температуры, ионизация, соприкосновение с кислотами, щелочами и т. д.). Например, бутадиеннитрильный каучук (СКН) обладает тепло-, бензо- и маслостойкостью, а хлоропреновый (наирит) и озоностойкостью; полиизобутиленовый каучук — химической стойкостью; силиконовый (СКТ) характеризуется тепло-и морозостойкостью.

Синтетические каучуки получают чаще всего полимеризацией, сополимеризацией и реже поликонденсацией (полисульфидные и полиуретановые). Наиболее распространены эмульсионные синтезы.

На рис. 40 представлена схема производства бутадиенстирольного синтетического каучука эмульсионной сополимеризацией бутадиена и стирола:

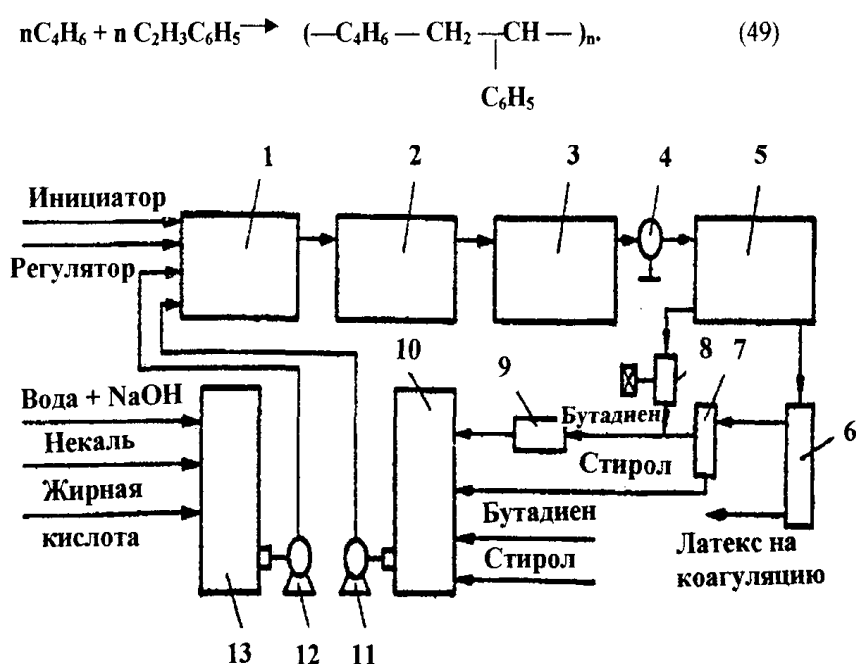


Рис. 40. Технологическая схема получения синтетического латекса

Инициаторами служат персульфаты (соли надсерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), пербораты и *другие* вещества. В качестве регуляторов молекулярной массы применяют меркаптаны (органические сернистые соединения общего вида $R - \text{SH}$, где $R - \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и т. д.), дисульфиды и др. Температура проведения реакции 4 — 8°C.

Свежие и возвратные мономеры из смесителя 10 насосом 11 подаются в полимеризаторы 1, 2 и 3 каскада, насчитывающего до 12 реакторов. Такое количество полимеризаторов позволяет увеличить степень использования мономеров до 60%. В полимеризаторы насосом 12 подается также эмульгатор, приготовленный в смесителе 13. Синтетический латекс дросселем 4, сборником 5 и вакуум-насосом 8 освобождают от непрореагировавшего бутадиена. Окончательно мономеры отгоняют в отпарной колонне 6. Далее их возвращают на синтез через конденсаторы 7 и 9. а латекс направляют на коагуляцию (рис. 41).

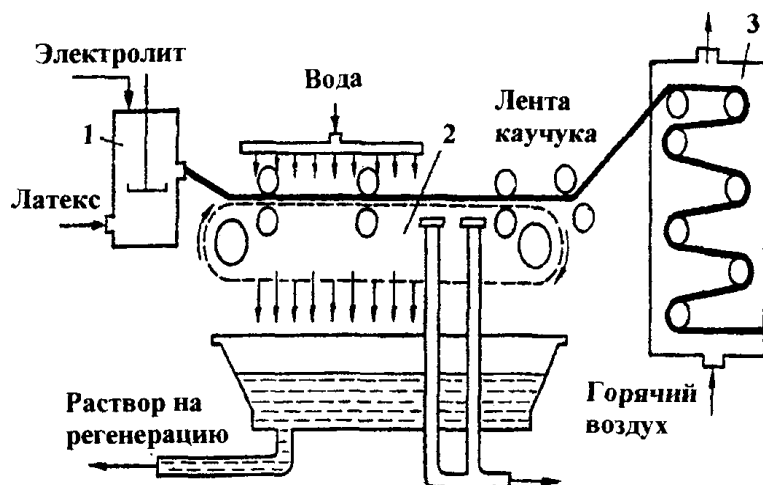


Рис. 41. Схема получения ленты каучука из синтетического латекса

В качестве коагулянтов используются электролиты, которые подаются в бак коагуляции 1 каскада. Осажденный каучук промывают, обезвоживают и формуют на лентоотливочной машине 2 (ленточный вакуум-фильтр, см. гл. 2). После сушки в камере 3 ленту каучука режут на листы, прессуют в брикеты и отправляют на склад готовой продукции.

В зависимости от соотношения мономеров получают каучук различных марок; СКС-30 (содержит 30% стирола), СКС-50 (содержит 50% стирола) и т. д. Первый из них относится к каучукам универсальным, или общего назначения (служит основой для производства многих РТИ), а, например, СКС-10 предназначен для изготовления морозостойких изделий.

Согласно ГОСТ 11138—78 каучук СКС-30 поставляется в виде брикетов массой 32 ± 1 кг (для высшей категории качества допустимы отклонения массы $\pm 0,7$ кг), обернутых в полиэтиленовую пленку. Удлинение данных каучуков при разрыве достигает 750%.

7.12. Производство резинотехнических изделий

В соответствии с типовыми технологическими циклами (см. п. 2 этой главы) производство резинотехнических изделий (РТИ) состоит из стадий подготовки сырой резиновой смеси, формования изделия, вулканизации и отделки его.

Подготовка сырой резиновой смеси включает строгую дозировку необходимых компонентов (ингредиентов) по заранее составленным и утвержденным ГОСТами или ТУ рецептам для определенного вида изделия, их последовательное смешение и пластификацию.

Основным компонентом резиновой смеси является каучук (от 10 до 98%). Остальные компоненты и их содержание в смеси (по отношению к массе каучука) могут быть различными. Самыми распространенными являются следующие из них:

активные наполнители — сажа, регенерат (девулканизированные отходы резины или резиновых изделий), каолин, оксид кремния (IV) и др.;

неактивные наполнители — тальк, мел; заменяют каучук в прокладках, дорожках, изоляции и других изделиях, от которых не требуется особой эластичности;

пластификаторы — сосновая смола, вазелин и т. д.; облегчают процесс пластификации сырой резиновой смеси и формования изделия;

противостарители — воск, фенолы и др.; предназначены для продления срока службы изделия;

вулканизаторы — сера, синтетические смолы; служат для упрочнения резины или изделий из нее и придания им необходимых свойств;

ускорители (замедлители) вулканизации и др. Два последних компонента вводятся в сырую резиновую смесь непосредственно перед формованием изделий, остальные — в той последовательности, в которой они расположены.

Резиносмесители обязательно снабжены минимум двумя мешалками — роторами овальной или трехгранной формы. Небольшое количество сырой резиновой смеси можно получить смешением и пластификацией на вальцевых станках (рис. 39, а). Если же нужна смесь в виде эмульсии, то используются растворители или латексы, а также другие материалы, которые строго дозируются и тщательно перемешиваются в баках механическими мешалками. Для сложных (многослойных) изделий часто применяются армирующие материалы — каркасы, выполненные из ткани, волокон, сеток или металлов. Они сохраняют необходимые размеры РТИ при его эксплуатации под воздействием значительных внешних сил. Формование в этом случае многостадийное при использовании различных способов, сборки отдельных частей, их склеивания и т. д. Поэтому обязательно применяются дополнительные материалы (клей, растворители, проволока, волокно), специальные приспособления и оснастка.

Способы формования РТИ аналогичны таковым для изделий из пластмасс, но режимы (условия) отличаются сложностью, так как одновременно происходит и упрочнение изделия — вулканизация. Поэтому в резинотехнической промышленности более распространены прямое прессование, прокатка на каландрах, закройно-сборочный, эмульсионный способы и продавливание на червячных прессах (аналогично экструзии). Последние два способа используются при изготовлении тонкостенных изделий простой конфигурации: шлангов, лент, прокладок, резиновых шаров, перчаток и т. д. Резиновую смесь для эмульсионного способа формования, основанного на смачивании поверхности форм, готовят в виде раствора, суспензии или эмульсии, а для остальных — в виде тестообразной массы.

Закройно-сборочный способ включает несколько стадий, среди которых важнейшими являются каландрование, вырубка заготовок, их сборка, склеивание (сшивание) и вулканизация стыков. Каландрование позволяет получить плоские листы резины или прорезиненных тканей, из которых по шаблонам вырубает заготовки. Раскрой заготовок представляет собой довольно сложную многовариантную задачу по экономичному и рациональному использованию ресурсов. Критерием оптимизации здесь является минимум затрат труда, энергии и материалов. Отсюда возникают требования к снижению материале-, энерго- и трудоемкости изделий и т. д.

Вулканизация изделий производится обычно в пресс-формах (для сложных изделий, включающих армировку) с подогревом паром до 130—160°C под давлением 0,3—0,6 МПа. Длительность вулканизации таких изделий от нескольких минут до десятков минут. Режимы вулканизации зависят от состава сырой резиновой смеси, вида и размеров изделия, типа подогрева и других факторов. При высокопроизводительных способах формования (каландрование, обкладка, продавливание на червячных прессах и эмульсионный способ набрызгиванием) применяется, как правило, вулканизация токами высокой частоты, радиацией и другими современными способами поточной технологии. После вулканизации резиновые изделия поступают на отделку: удаляются заусеницы, зачищаются поверхности (особенно на стыках), изделия обтачиваются, шлифуются, окрашиваются или покрываются лаком для улучшения внешнего вида. Все изделия проходят технический контроль качества с целью установления сортности, изъятия брака. Часть изделий периодически передается на лабораторные, стендовые и другие испытания для установления соответствия действительных эксплуатационных характеристик и показателей паспортным или проектным. Испытания и контроль качества проводят комплексно по специально разработанным методикам, инструкциям, руководствам и указаниям службами технического контроля предприятий.

Всего сейчас насчитывается более 50 000 наименований РТИ. Группируют их по разным признакам, основной из них — *условия эксплуатации*. По этому признаку различают следующие группы РТИ:

1) *общего назначения* (эксплуатируются при температуре от -50 до +150°C) — это шины, обувь, приводные ремни, амортизаторы и др.;

2) *теплостойкие* (при температуре выше +150°C) — это детали двигателей внутреннего сгорания, реактивных, электрических, металлургическое оборудование и машины и т. д.;

3) *морозостойкие* — предназначены для работы в условиях Севера, Антарктиды, на больших высотах, в космосе, холодильных установках и т. п.;

4) *химически стойкие* — не реагируют с кислотами, щелочами, озоном, растворами солей и др.,

5) *маслостойкие* — могут эксплуатироваться в бензине и других продуктах нефтепереработки;

6) *диэлектрические* — используются как изоляционный материал;

7) *радиационностойкие* — применяются для деталей рентгеновских аппаратов, физических приборов и устройств;

8) *газонаполненные* — применяются для изготовления теплоизоляционных материалов, амортизаторов, наполнителей и т. д.

Кроме названной общей группировки для каждого из упомянутых видов РТИ, существуют свои требования или технические условия на изготовление. Например,

ГОСТ 20—76 предусматривает выпуск конвейерных резиноканевых лент с плоскими поверхностями 5 типов (по условиям эксплуатации и назначению) и 5 типов в зависимости от специфики применяемых каучуков: общего назначения, морозостойкие, повышенной теплостойкости, пищевые и негорючие.

Сами резины по ГОСТ 19198—73 классифицируются на 8 типов в зависимости от теплового старения, 7 классов в зависимости от изменения объема после испытаний, по основным (3 признака) и дополнительным (17 признаков) физико-механическим свойствам.

7.13. Повышение эффективности производства синтетических каучуков и резин

В сырьевом балансе резиновой промышленности СНГ доля СК достигла в 1990 г. 89%. В дальнейшем она будет расти, постепенно вытесняя НК из других областей его использования. С народнохозяйственной точки зрения выгоднее производить более дорогие каучуки, но с лучшими техническими свойствами. Это позволит сократить импорт НК и в течение 2 — 3 лет окупить затраты экономией, полученной при эксплуатации РТИ.

Поэтому структура производства синтетических каучуков изменяется в сторону увеличения доли более качественных из них со стереорегулярным строением молекул. В 1990 г. она составила около 9,1%, в том числе СКС — 40,2%, СКИ — 38,1% и СКД — 15,0% и высшей категории качества более 50%. В дальнейшем опережающими темпами будет развиваться производство изопренового, бутадиенового каучуков и новых видов их сополимеров.

Из двух стадий технологического цикла производства СК преобладающая часть затрат приходится на получение мономеров (свыше 2/3 капитальных и эксплуатационных затрат и примерно половина трудовых). В структуре производства в 1990 г. их основная доля приходилась на бутадиен (42%) и изопрен (37,1%). Первое место по количеству вырабатываемого бутадиена занимает дегидрирование бутана (см. реакцию 48). Дальнейшее совершенствование процесса идет в направлении изыскания более эффективных катализаторов и разработки схемы одностадийного дегидрирования бутана, что позволит увеличить единичные мощности вдвое и снизить энергозатраты до 40%. Аналогично этому и направление совершенствования производства изопрена из изоплена, освоенного промышленностью 30 лет назад.

На второй стадии (синтез каучука) структура производства изменяется в сторону снижения доли эмульсионной полимеризации (радикальные катализаторы) и повышения доли растворной полимеризации (комплексные катализаторы), которые, в 1990 г. составили 31,6 и 64,1% (в 1980 г. соответственно 41,6 и 54,1%). Кроме снижения капитальных затрат на 7%, растворная полимеризация позволяет в 4—6 раз повысить единичную мощность технологической линии (до 200—300 тыс. т в год или 1000 т/сут.) и автоматизировать производство.

Значительное снижение себестоимости мономеров и каучука позволит резко сократить издержки производства РТИ, так как доля затрат на основное сырье и материалы по резиновой промышленности составляет 80%, а в шинном производстве достигает 87%. Поэтому наряду со специализацией необходимо комбинирование нефтехимического и химического производств.

Заключение

В условиях рыночной экономики конкуренция на национальном и мировом уровнях вынуждает бизнесменов особое внимание обращать на инновационные процессы и достижения научно-технического прогресса (НТП). Последний выступает в двух основных формах - эволюционной и революционной. Эволюционная форма НТП характерна для культивирующих технологий, добывающих и перерабатывающих сельскохозяйственное сырье. Для производящих отраслей экономики, основанных на химических процессах, характерен также революционный характер НТП. Наибольший эффект дают технологические революции — переход на принципиально новые средства труда или более глубокие уровни преобразования веществ и энергии.

Наши исследования [1] и последние изыскания зарубежных авторов [2] позволяют выделить на сегодня 5 наиболее приоритетных направлений интенсификации производства:

- 1) электронизацию всех уровней управления технологическими процессами;
- 2) комплексную автоматизацию производства;
- 3) создание новейших материалов для всех отраслей экономики;
- 4) развитие атомной энергетики;
- 5) ускоренное развитие биотехнологий.

Со всеми этими направлениями химическая промышленность связана непосредственно, особенно через создание новейших материалов, которых требует электроника, промышленная автоматика, энергетика и микробиология.

Техническая микробиология изучает новые биохимические методы производства самых разнообразных химических продуктов. Уже применяются микробиологические синтезы антибиотиков, витаминов, гормонов. Давно используется биологический синтез белковых кормовых дрожжей, различные формы брожения с получением спиртов и кислот, биологическая очистка сточных вод и т.п. Разработан промышленный синтез различных белковых материалов из легких масел, нормальных парафинов, метанола и других органических соединений, получаемых из нефти (в основном микробиологическим синтезом, ферментными системами микроорганизмов). Используя для микробиологического синтеза всего 4% современной мировой добычи нефти, можно обеспечить белковый рацион 4 млрд человек, т. е. почти все население земного шара.

Создание новых высокопрочных, коррозионно-стойких и жаропрочных композиционных и керамических материалов и широкое их использование в электротехнике, электронике, металлургии и других отраслях приводит к принципиально новым технологиям и технологическим процессам.

Применение новых пластмасс, способных заменить металлы и сплавы, улучшить качество и долговечность машин, позволяет получать большой экономический эффект. Например, 1 т термопластов освобождает до 10 т цветных металлов и высоколегированных сталей.

Революционные научно-технические достижения способствуют выпуску конкурентоспособной на мировых рынках продукции, а следовательно, накоплению прибыли и капиталов для нового революционного прорыва в будущее. В этой связи и новейшие технологии стали товаром на мировых рынках. Ими успешно торгуют экономически развитые страны. Основные формы торговли технологиями —

патенты, лицензии, техническая документация, техника с инженерно-консультационными услугами по ее монтажу и наладке. Основные субъекты мировой торговли технологиями — транснациональные корпорации и компании (ТНК), на долю которых приходится более 50% фактической емкости мирового рынка технологий. Передача технологий другим странам происходит, как правило, через дочерние компании, которые создаются ТНК в этих странах. Такая форма передачи технологий подчинена интересам ТНК: получать максимальные прибыли от новейших технологий самим.

Украину такие формы передачи технологии могли бы выручить в кризисной ситуации по двум главным факторам: 1) создание рабочих мест для местного населения и 2) увеличение платежеспособного спроса населения. В конечном итоге это будет служить расцвету национального рынка и поддержке собственного производителя, в основном сельхозпродукции.

Список литературы

1. Бахирко Б.А., Колосов А.Ф., Москвин В.Ф. Экономика химической промышленности. – М.: Высш. шк., 1975. – 479 с.
2. Справочник директора предприятия. / Под ред. М.Г. Липусты. – М.: ИНФА-М, 2000. – 784 с.
3. Левин Е.А. Обеспечение качества и сертификации продукции и услуг. – К.: Хим. пр-ть, 1996. – 72 с.
4. Дюмаев К.М. Направления приоритетных исследований в химии и химической технологии. – К.: Хим.пр-сть, 1997. – 85с.
5. Юдин А.М., Сучков В.Н., Коростянец Ю.А. Химия для Вас. – М.: Химия, 1996. – 191с.
6. Гроссе Э., Вайсмантель Х. Химия для любознательных. – М.: Химия, 1987. – 343с.
7. Чащин А.М. Химия зеленого золота. – М.: Лесная пр-сть, 1997. – 92с.
8. Понин А.А. Газоснабжение. Учебник для вузов. – М.: Стройиздат, 1989. – 212с.
9. Технология важнейших отраслей промышленности. Учебное пособие. – I т. /Под ред. Н.А. Ченцова. – Минск: Высшейш. шк., 1987. – 375с.
10. Технология переработки нефти и газа. /Под ред. А.Г. Сирданашвили. – М.: Наука, 1981. – 102с.
11. Фриман И. Химия в действии. /Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 71с.
12. Бондаренко А.Д., Кучеба П.К., Поважный С.Ф. и др. Технология химической промышленности. Учебное пособие. – Донецк: ДонГАУ, 1999. – 143с.
13. Технология переработки нефти и газа. – Ч.3, 6-е изд. перераб. и доп. /Под ред. Н.Н. Гуреева. – М.: Химия, 1978. – 423с.
14. Чащин А.М. и др. Лесохимия – народному хозяйству. – М.: Лесная пр-сть, 1965. – 60с.
15. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений: Учебник для вузов. – Л.: Химия, 1989. – 352с.
16. Поникаров И.И. и др. Машины и аппараты химических производств. – Учебник для вузов. – М.: Машиностроение, 1989. – 367с.
17. Жидкие углеводороды и нефтепродукты /Под ред. М.И.Шахнаронова. – М.: МГУ, 1989. – 190с.

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
(учебное пособие)

Авторский

коллектив: **Бондаренко Анатолий Дмитриевич**
 Гохберг Юрий Александрович
 Паршиков Алексей Матвеевич

Ответственный

за выпуск **Ю.В. Макогон**
редактор **Г.А. Дмитришина**

Подписано в печатьФормат 60x84 $\frac{1}{16}$. Бумага финская.

Печать офсетная. Уч.-изд. л. 9,3. Тираж 250 экз. Заказ №83.

Донецкий национальный университет
83000, г. Донецк-55, ул. Университетская, 24

Отпечатано в типографии