

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«Томский политехнический университет»**

---

**Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов**

**ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ И  
РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ**

Учебное пособие

Издательство ТПУ  
Томск 2006

УДК 504.064.48

**Б**

**Бондалетова Л. И., Бондалетов В. Г.**

**Б** Процессы переработки сырья и рациональное использование природных ресурсов: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 160 с.

В учебном пособии приводятся общая характеристика сырья, основные способы его переработки. Рассмотрены процессы получения продуктов органического и неорганического синтеза, высокомолекулярных соединений, продуктов технологии силикатов, электрохимии и металлургии.

Учебное пособие подготовлено на кафедре технологии основного органического синтеза ТПУ и предназначено для студентов ИДО специальности 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

УДК 504.064.48

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета

Рецензенты

Э. А. Майер – начальник управления научно-технического развития ООО «Томскнефтехим», кандидат химических наук;

В. И. Берзин – директор ЗАО «Пластполимер» г. Томска, канд. хим. наук.

© Томский политехнический университет, 2006

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1 .....	6
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ .....	6
1.1. Характеристика и запасы сырья .....	6
1.2. Принципы обогащения сырья .....	8
1.3. Комплексное использование сырья .....	10
1.4. Воздух и вода как сырье химической промышленности .....	11
ГЛАВА 2 .....	15
СОСТАВ, СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТОПЛИВА .....	15
2.1. Горючие вещества органического происхождения (общие сведения) .....	15
2.2. Твердые топлива .....	17
2.2.1. Древесина .....	21
2.2.1.1. Состав и свойства древесины .....	21
2.2.1.2. Способы переработки .....	22
2.2.2. Торф .....	25
2.2.2.1. Происхождение и состав торфа .....	25
2.2.2.2. Химическая переработка торфа .....	26
2.2.3. Уголь .....	27
2.2.3.1. Состав углей .....	27
2.2.3.2. Переработка угля .....	28
2.3. Жидкое и газообразное топлива .....	33
2.3.1. Газ .....	34
2.3.2. Нефть .....	40
2.3.2.1. Состав и свойства нефти .....	40
2.3.2.2. Подготовка нефти к переработке .....	42
2.3.2.3. Перегонка нефти .....	43
2.3.2.4. Термохимическая переработка нефтепродуктов .....	50
ГЛАВА 3 .....	58
СЫРЬЕ И ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА .....	58
3.1. Синтезы на основе оксида углерода .....	60
3.2. Синтезы на основе предельных углеводородов .....	64
3.3. Синтезы на основе непредельных углеводородов .....	67
3.4. Синтезы на основе ароматических углеводородов .....	72
ГЛАВА 4 .....	77
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ .....	77
4.1. Понятие о полимерах, классификация и основные методы получения .....	77
4.2. Важнейшие полимерные материалы .....	84

4.2.1. Химические волокна .....	84
4.2.2. Пластические массы .....	87
4.2.3. Каучук и резина .....	88
4.2.4. Лаки и клеи .....	91
ГЛАВА 5 .....	95
СЫРЬЕ И ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА .....	95
5.1. Методы фиксации атмосферного азота .....	95
5.2. Физико-химические основы синтеза аммиака .....	96
5.3. Физико-химические основы производства азотной кислоты .....	103
5.4. Минеральные соли и удобрения .....	109
5.5. Электрохимические производства .....	117
5.5.1. Основные направления применения электрохимических производств .....	117
5.5.2. Теоретические основы электролиза .....	119
5.5.3. Электролиз водных растворов .....	122
5.5.4. Электролиз расплавов .....	127
ГЛАВА 6 .....	130
СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ СИЛИКАТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....	130
6.1. Сырье, типовые процессы и применение изделий силикатной промышленности .....	130
6.2. Керамика .....	132
6.3. Вяжущие вещества .....	135
6.4. Стекло .....	138
ГЛАВА 7 .....	142
СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....	142
7.1. Руды и подготовка их к металлургическим процессам .....	142
7.2. Черные металлы .....	145
7.3. Тяжелые цветные металлы .....	151
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	157
ЛИТЕРАТУРА .....	158

## ВВЕДЕНИЕ

Современный научно-технический прогресс связан с постоянным ускорением темпов потребления природных ресурсов и развития производств. При этом темпы использования запасов полезных ископаемых продолжают нарастать. Из 200 видов полезных ископаемых наиболее активно используется 30. Однако из-за несовершенства технологии добычи и переработки теряется почти половина металлов и третья часть химического сырья. В целом прямой выход в технологической цепи «сырье – целевой продукт» редко превышает 10 %. В промышленный оборот вовлекаются все новые виды полезных ископаемых, к которым предъявляются повышенные требования. Нефть долгие годы была только топливом, потом стала использоваться в химическом производстве, а теперь – и в получении белковых веществ. Значительно расширилась сфера потребления металлов, особенно редких.

В результате к настоящему времени со всей очевидностью выявились четыре острейшие проблемы глобального характера: обеспечение промышленности сырьем, проблемы энергетики, обеспечение растущего населения продуктами питания и охрана окружающей среды. Поэтому перед человечеством неотвратимо встала задача рационального природопользования, позволяющего удовлетворить жизненные потребности людей в сочетании с охраной и воспроизводством природной среды. Указанные проблемы теснейшим образом связаны с химической технологией, так как требуют коренной перестройки многих химических производств на основе комплексного использования сырья, создания безотходных производств, использования теплоты химических реакций, т. е. превращения технологии в энерготехнологию.

В учебном пособии представлена характеристика природного сырья и основные способы его переработки с целью получения различных товаров органической, неорганической химии, металлургии. Пособие предназначено студентам, изучающим дисциплину «Процессы переработки сырья и рациональное использование природных ресурсов», которая относится к числу специальных дисциплин, изучаемых студентами в процессе их подготовки по специальности 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

## ГЛАВА 1

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ

Сырье является одним из основных элементов, определяющих в значительной степени технологию производства, себестоимость и качество продукта. *Сырьем* называют природные материалы, используемые в производстве промышленных продуктов.

*Исходными веществами* для производства промышленных продуктов кроме сырья являются *полупродукты и вторичное сырье*.

#### 1.1. Характеристика и запасы сырья

Сырье химической промышленности классифицируют по различным признакам:

- по происхождению – минеральное, растительное и животное;
- по химическому составу – неорганическое и органическое;
- по агрегатному состоянию – твердое, жидкое (нефть, рассолы) и газообразное (воздух, природный газ и газы нефтепереработки).
- по запасам – возобновимые и невозобновимые.

*Минеральное сырье* делят на рудное (металлическое), нерудное и горючее (органическое).

*Рудное* минеральное сырье, используемое для получения металлов в технически чистом виде, состоит из природных минералов. Минералы руд содержат в основном оксиды и сульфиды металлов (оксиды железа, сульфиды меди, цинка) и оксиды соединений, составляющих пустую породу (оксиды кремния, алюминия, кальция, магния).

По составу минералов руды бывают окисленными (состоящими из оксидов), сульфидными и самородными.

Руды, в состав которых входят соединения разных металлов, называют полиметаллическими.

*Нерудное* минеральное сырье разнообразно по химическому составу и либо применяется в естественном состоянии (песок, глина, асбест, слюда и др.), либо поступает на химическую переработку (сульфаты, фосфаты, карбонаты, хлориды, алюмосиликаты и т. п.).

*Горючие* минеральные ископаемые – торф, бурые и каменные угли, сланцы, а также нефть и природный газ – относят к органическим соединениям и используют в качестве сырья и источников энергии.

Особенностью минерального сырья является его невозобновляемость, а также неравномерность распределения по поверхности земли и ее недрам.

*Растительное и животное сырье* – древесина, хлопок, масла и жиры, молоко, кожа, шерсть и т. п. – перерабатывают или в продукты питания (пищевое сырье), или в продукты бытового и промышленного назначения (техническое сырье). Источниками растительного и животного сырья являются ресурсы естественной среды обитания: земельные, лесные, водные. Многие виды растительного и животного сырья перед поступлением в производство сортируют, перебирают и очищают. Коэффициент использования растительного и животного сырья невелик, поэтому задача комплексного и максимального использования этого сырья имеет еще большее значение, чем для минерального.

В химической промышленности широко применяют и такие доступные и дешевые виды сырья, как *вода и воздух*.

*Невозобновимое сырье* не восстанавливается совсем или восстанавливается значительно медленнее, чем идет его использование человеком в обозримый период времени.

*Возобновимое сырье* – это растительное и животное, некоторое минеральное сырье (например, соли, осаждающиеся в озерах). Темпы расхода этого вида сырья должны соответствовать темпам его потребления, иначе оно станет невозобновимым.

*Полупродукты* – вещества и материалы, являющиеся исходными в производстве продуктов и полученные из природного сырья в другом производстве.

*Вторичное сырье* – используемые в производстве вещества и материалы, являющиеся не востребованными в других производствах. Источниками их являются отходы производства и отходы потребления.

Отходы производства – это остатки, которые получают при технологической переработке сырья, материалов или полуфабрикатов в конечные продукты, они не соответствуют требованиям, предъявляемым к готовой продукции, но после предварительной обработки (или без нее) могут быть использованы в другом производстве в качестве сырья.

Отходы потребления – бывшие в употреблении вещества и изделия, восстановление которых экономически невыгодно.

Стоимость сырья в химической промышленности составляет в среднем 60–70 % себестоимости продукта. Решение сырьевой проблемы осуществляется разнообразными путями: приближением источников сырья к производству, т. е. использованием более дешевого местного сырья; переработкой отходов, пылевых и газовых уносов основного производства в новые продукты, непосредственным использованием отходов, предварительным обогащением сырья в целях повышения концентрации полезных компонентов; заменой одного вида сырья другим, более экономичным.

## 1.2. Принципы обогащения сырья

Важное технико-экономическое значение в рациональной переработке сырья имеет использование концентрированного сырья, обогащенного полезными компонентами. Применение концентрированного сырья снижает стоимость последующей химической переработки и, следовательно, стоимость готового продукта и повышает его качество. Такое сырье способствует интенсификации технологического процесса и экономии топлива. Расходы на транспортировку сырья к месту переработки снижаются пропорционально концентрации ценных компонентов.

Концентрированное сырье получают его *обогащением*. В процессе обогащения отделяют ценные компоненты от примесей, используя различия в их физических, физико-химических и химических свойствах.

Методы обогащения разнообразны и принципиально различны для твердого, жидкого и газообразного сырья.

*Твердое* минеральное сырье предварительно измельчают, далее измельченная масса поступает на обогащение, в результате которого получают концентрат (фракция, обогащенная полезными компонентами) и пустую породу – хвосты. Для твердого сырья чаще всего применяют механические способы обогащения – рассеивание (грохочение), гравитационное разделение, электромагнитную и электростатическую сепарацию, а также физико-химический метод – флотацию.

*Рассеивание (грохочение)* применяют для разделения твердой породы, содержащей минералы различной прочности и образующей при измельчении зерна разной величины. При последовательном пропускании измельченного сырья через грохоты – металлические сита с отверстиями разных размеров – происходит разделение на фракции, обогащенные определенным минералом.



*Гравитационное обогащение* (мокрое и сухое) основано на разной скорости падения частиц измельченного материала различной плотности и величины в потоке жидкости или газа или на действии центробежной силы. Чаще всего проводят мокрое обогащение в потоке воды.

*Электромагнитное и электростатическое* обогащение основано на различиях в магнитной проницаемости или в электрической проводимости компонентов сырья. Эти способы применяют для отделения магнитовосприимчивых частей от немагнитных и электропроводящих от диэлектриков.

*Флотация* – основана на различии в смачиваемости водой и прилипанию частиц обогащаемого минерала к пузырькам пропускаемого через пульпу воздуха. Плотность агрегата «минерал-воздух» меньше, чем плотность того же объема пульпы, поэтому он всплывает на поверхность. Большинство минералов природных руд мало отличаются по смачиваемости друг от друга. Для их разделения необходимо создать условия неодинаковой смачиваемости водой отдельных компонентов породы, для чего применяют разнообразные химические соединения – флотационные реагенты.

*Термическое* обогащение твердого сырья основано на различии в плавкости компонентов сырья. Например, нагреванием серосодержащей породы отделяют легкоплавкую жидкую серу от пустой породы, состоящей из более тугоплавких известняков, гипса и др.

*Химическое* обогащение основано на различии во взаимодействии компонентов сырья с химическими реагентами с последующим выделением образовавшегося соединения осаждением, испарением, плавлением и т. п.

Для выделения ценных компонентов из *жидкостей* часто применяют *экстракцию* – избирательное растворение их в органических растворителях. При последующей регенерации экстрагента выделяют одновременно и поглощенные вещества.

*Газовые смеси* разделяют, используя различия компонентов смеси в температурах кипения, растворимости и других свойствах. Разные температуры кипения дают возможность при сжатии и сильном охлаждении последовательно конденсировать отдельные компоненты. В других случаях газовую смесь сжижают и затем разделяют на компоненты перегонкой в ректификационных колоннах.

Широкое распространение в промышленности для разделения газовых смесей находят *методы сорбции* – избирательное поглощение компонентов смеси жидкими (абсорбция) или твердыми (адсорбция)

веществами. Поглощенные компоненты выделяют (процесс десорбции) нагреванием, обработкой водяным паром и т. п.

### 1.3. Комплексное использование сырья

Сущность *комплексного использования* заключается в последовательной переработке сырья сложного состава в ценные продукты для наиболее полного использования всех компонентов сырья.

Примером комплексного использования органического сырья является термическая переработка топлива – угля, нефти, сланцев, торфа. Так, при коксовании угля, кроме целевого продукта – металлургического кокса, получают коксовый газ и смолу, переработкой которых выделяют сотни ценных веществ: ароматические углеводороды, фенолы, пиридин, аммиак, водород, этилен и др. Применение указанных веществ в качестве продуктов народного хозяйства привело к снижению себестоимости кокса.

Комплексное использование сырья органически связано с наиболее прогрессивной и экономичной формой организации химического производства – *комбинированием предприятий*. Характерным примером комбинирования является использование отходов основного производства для вновь организуемых производств. Высокий экономический эффект подобной связи обусловлен возможностью использования дешевого сырья – отходов и совместным ведением общезаводского хозяйства (централизованное подсобное обслуживание, транспорт, складирование материалов и пр.). При этом сокращаются на 60–70 % капиталовложения на общезаводское хозяйство, снижается себестоимость продукции.

Химическая промышленность и ее смежные отрасли, наряду с энергетикой и транспортом, являются источниками загрязнения окружающей среды. Борьба с загрязнением окружающей среды, в частности с промышленными выбросами, – важнейшая проблема современности. Одним из главных приемов уменьшения, а иногда исключения промышленных выбросов служит *полное комплексное использование всех компонентов химического сырья*.

Достижения химии и химической технологии обеспечили возможность замены *пищевого сырья непищевым и растительного – минеральным* для производства технических и бытовых продуктов. Такая замена увеличивает пищевые ресурсы народного потребления, сохраняет лесные богатства, снижает себестоимость продуктов.

#### 1.4. Воздух и вода как сырье химической промышленности

Химическая промышленность использует воздух и воду в огромных количествах и для самых разнообразных целей. Это объясняется комплексом ценных свойств воздуха и воды, их доступностью и удобствами применения.

##### *Воздух*

Воздух в химической промышленности применяют в основном как сырье или как реагент в технологических процессах, а также для энергетических целей.

Технологическое применение воздуха обусловлено химическим составом атмосферного воздуха; сухой, чистый воздух содержит (объемная доля в %):  $N_2$  – 78,10;  $O_2$  – 20,93; Ar – 0,93;  $CO_2$  ~ 0,03 и незначительные количества He, Ne, Kr, Xe,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_3$ , NO.

Чаще всего используют кислород воздуха в качестве *окислителя*: окислительный обжиг сульфидных руд цветных металлов, серосодержащего сырья при получении диоксида серы в сернокислотном, целлюлозно–бумажном производствах; неполное окисление углеводородов при получении спиртов, альдегидов, кислот и др. Кислород, выделяемый ректификацией жидкого воздуха, в больших количествах расходуют для кислородной плавки металлов, в доменном процессе и т. п.; при ректификации получают также азот и инертный газы, в основном аргон.

Азот используют в качестве *сырья* в производстве синтетического аммиака и других азотсодержащих веществ и как инертный газ. Воздух, применяемый в качестве реагента, подвергается, в зависимости от характера производства, очистке от пыли, влаги и контактных ядов. Для этого воздух пропускают через промывные башни с различными жидкими поглотителями ( $H_2O$ , щелочи, этаноламины и др.), мокрые и сухие электрофилтры, аппараты с влагопоглотительными сорбентами и пр.

*Энергетическое применение* воздуха связано, прежде всего, с использованием кислорода как окислителя для получения тепловой энергии при сжигании различных топлив.

Воздух используется также как *хладоагент* при охлаждении газов и жидкостей через теплообменные поверхности холодильников или в аппаратах прямого контакта (например, охлаждение воды в градирнях), при грануляции расплавов некоторых соединений (например, аммиачной селитры). В других случаях нагретый воздух используется как теплоноситель для нагрева газов или жидкостей.

В пневматических барботажных смесителях используют сжатый воздух для *перемешивания* жидкостей и пульпы, в форсунках – для распыления жидкостей в реакторах и топках.

### ***Вода***

Вода обладает универсальными свойствами, благодаря чему находит в народном хозяйстве разнообразное применение как *сырье*, в качестве химического реагента, как *растворитель*, *тепло-* и *хладоноситель*.

Например, из воды получают водород различными способами, водяной пар в тепловой и атомной энергетике; вода служит реагентом в производстве минеральных кислот, щелочей и оснований, в производстве органических продуктов – спиртов, уксусного альдегида, фенола и других многочисленных реакциях гидратации и гидролиза. Водяной пар и горячая вода имеют значительные преимущества перед другими теплоносителями – высокую теплоемкость, простоту регулирования температуры в зависимости от давления, высокую термическую стойкость и пр., вследствие чего являются уникальными теплоносителями при высоких температурах. Воду используют также как хладоагент для отвода теплоты в экзотермических реакциях, для охлаждения атомных реакторов, где необходима «сверхдистиллированная» вода.

Природные воды содержат различные примеси минерального и органического происхождения:

- к *минеральным* примесям относятся газы –  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ; растворенные в воде соли, кислоты и основания, которые находятся, в основном, в диссоциированном состоянии в виде катионов и анионов;

- к *органическим* примесям относятся коллоидные частицы белковых веществ и гуминовых кислот.

Состав и количество примесей зависят главным образом от происхождения воды. По происхождению различают атмосферные, поверхностные и подземные воды.

- В *атмосферной* воде (вода дождевых и снеговых осадков) содержатся растворенные газы и почти полностью отсутствуют растворенные соли.

- *Поверхностные воды* (воды речных, озерных и морских водоемов) отличаются разнообразным составом примесей – газы, соли, основания, кислоты.

- *Подземные воды* (воды артезианских скважин, колодцев, гейзеров) характеризуются различным составом растворенных солей. В

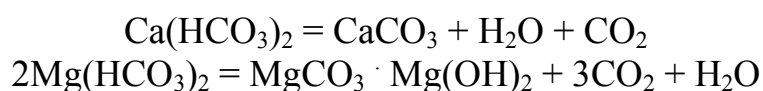
подземных водах обычно отсутствуют примеси органического происхождения.

Качество воды определяется ее физическими и химическими характеристиками, такими, как прозрачность, цвет, запах, температура, общее солесодержание, жесткость, окисляемость и реакция воды. Эти характеристики показывают наличие или отсутствие тех или иных примесей.

- *Общее солесодержание* характеризует присутствие в воде минеральных и органических примесей.

- Для большинства производств основным качественным показателем служит *жесткость* воды, обусловленная присутствием в воде солей кальция и магния. Жесткость выражается в миллиграмм-эквивалентах ионов Са или Mg в 1 кг воды, т. е. за единицу жесткости принимают содержание 20,04 мг/кг ионов кальция или 12,16 мг/кг ионов магния. Различают три вида жесткости: временную, постоянную и общую.

- *Временная* (карбонатная, или устранимая) жесткость обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, которые при кипячении воды переходят в нерастворимые средние или основные соли и выпадают в виде плотного осадка (накипи):



- *Постоянная* (некарбонатная, неустраиваемая) жесткость обуславливается содержанием в воде всех других солей кальция и магния, остающихся при кипячении в растворенном состоянии.

- Сумма временной и постоянной жесткости называется *общей жесткостью*. Принята следующая классификация природной воды по значению общей жесткости (мг-экв/кг): менее 1,5 – малая жесткость, 1,5–3,0 – средняя, 3,0–6,0 – повышенная, 6,0–12,0 – высокая, более 12,0 – очень высокая.

- *Окисляемость* воды характеризуется наличием в воде органических примесей и выражается в миллиграммах кислорода, расходуемого на окисление веществ, содержащихся в 1 кг воды.

- *Активная реакция воды* – ее кислотность или щелочность характеризуется концентрацией водородных ионов. Реакция природных вод близка к нейтральной; рН – водородный показатель колеблется в пределах 6,8–7,3.

Производства, в зависимости от целевого назначения воды, предъявляют строго определенные требования к ее качеству, к

содержанию примесей в ней; допустимые количества примесей регламентируются соответствующими ГОСТами.

## ГЛАВА 2

### СОСТАВ, СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТОПЛИВА

Развитие химической промышленности характеризуется увеличением производства синтетических материалов, которые, особенно на первых этапах развития, были призваны *заменить* соответствующие натуральные продукты (смолы, каучуки, волокна и др.). Вначале синтетические продукты по своим свойствам *имитировали* природные продукты, но вскоре *превзошли* эти продукты по качеству, что способствовало их широкому внедрению в народное хозяйство.

На первой ступени развития процессов органического синтеза наиболее широко использовалось *растительное, животное*, а затем и *углекислотное* сырье, получающееся как побочный продукт при производстве металлургического кокса. Новыми сырьевыми источниками, которые позволили проще и эффективнее решать задачи развития промышленности органического синтеза являются *природные и попутные газы и нефть*. Между тем многие специалисты в области переработки угля, несмотря на широкое развитие нефтехимического синтеза, считают, что возможности угля как дешевого сырья для химической промышленности еще не исчерпаны, особенно при наличии дешевой электроэнергии.

#### 2.1. Горючие вещества органического происхождения (общие сведения)

*Горючими веществами* называются вещества, способные окисляться с интенсивным выделением тепла.

Существует много горючих веществ, однако для получения тепла и для химической переработки используются только широко распространенные горючие вещества органического происхождения. Главной составной частью этих веществ является углерод. Широкое использование горючих веществ органического происхождения объясняется тем, что:

- запасы их достаточно велики и доступны для добычи;
- органические горючие вещества обладают большой реакционной способностью;
- при горении выделяют много тепла;
- продукты их сгорания не действуют губительно на животных и

растения.

Основная часть органических горючих веществ сжигается для получения тепла (в свое время сжигание было единственным способом их использования), поэтому они получили название *топлив*.

Наиболее распространены в природе *твердые топлива* – уголь, сланцы, торф и древесина. *Жидкие и газообразные топлива* – нефть и природные газы – распространены значительно меньше, однако добыча и использование их значительно легче, чем твердых.

### ***Классификация топлив***

Органические горючие вещества длительное время использовались главным образом как топливо, поэтому классификация их основывается в первую очередь на оценке топливных свойств и условий добычи.

Все ископаемые и растительные топлива в необработанном виде носят название *естественных топлив*. В некоторых случаях естественные топлива не удовлетворяют требованиям, которые предъявляют к ним потребители. Поэтому естественные топлива подвергают переработке для получения новых видов топлива – *искусственных топлив*.

Классификация основных видов топлива по их агрегатному состоянию и происхождению показана в табл. 1.

Таблица 1

### ***Классификация топлив***

Агрегатное состояние	Естественные топлива	Искусственные топлива
Газообразное	Естественный (природный) газ газовых месторождений и попутный, добываемый одновременно с нефтью	Газы нефтепереработки, коксовый, светильный, водяной, генераторный, доменный, смешанный, карбюрированный газ и др.
Жидкое	Нефть	Бензин, лигроин, керосин, соляровое масло, мазут (получают из нефти, могут быть получены также из угля и сланца), этиловый спирт
Твердое	Ископаемые – торф, бурый и каменный уголь, горючие сланцы	Кокс, полукокс, древесный уголь, брикеты, пылевидное топливо

В некоторых случаях как топливо используют также отходы сельского хозяйства и лесной промышленности и другие неудобные для перевозки материалы, сжигание которых целесообразно только на месте



их накопления. Эти виды горючих веществ получили название *местных топлив*.

По возможностям *добычи* и дальнейшего использования жидкие и особенно газообразные топлива более удобны и экономичны, чем твердые, в связи с этим доля нефти и газов в общем топливном балансе увеличивается. Древесина, являющаяся ценным поделочным материалом и химическим сырьем, в качестве топлива расходуется в незначительном количестве.

Все перечисленные виды топлив, в том числе и местные, во все большей степени используются как *химическое сырье*.

## 2.2. Твердые топлива

Правильное использование богатейших топливных запасов невозможно без глубокого знания их свойств и способов их переработки. Эти знания накапливались в течение тысячелетий.

Все твердые топлива являются продуктами растительного происхождения. Растения, произраставшие в давно прошедшие геологические периоды, скапливались в виде огромных залежей. Эти залежи образовывались в разные периоды и в различной степени испытывали давление покрывавших их горных пород, нагревание и другие воздействия и, следовательно, подвергались изменениям в неодинаковой степени.

В настоящее время человек располагает различными твердыми полезными ископаемыми:

- *древесиной*, полностью сохраняющей состав живой растительной ткани;
- *торфом*, в котором растительная ткань уже значительно изменилась;
- *бурыми и каменными углями*, в которых растительная ткань почти полностью изменилась – она обогатилась углеродом и уплотнилась;
- *антрацитом* (наиболее древнее горючее ископаемое), в котором растительная ткань превратилась в практически чистый углерод.

Качество топлив оценивают в зависимости от предполагаемых способов их использования. Например, при использовании топлива как горючего вещества важно знать количество тепла, которое способен выделить 1 кг данного топлива при его сжигании, т. е. *удельную теплоту сгорания* (кДж/кг).

Теплота сгорания и ряд других свойств топлива определяется его химическим элементарным составом. Химическим анализом определяют в топливе содержание его органической *горючей* части и сопутствующей ей негорючей минеральной части (*зола, влага*), являющейся вредным балластом. *Влага* определяется путем высушивания топлива, *зола* – выжиганием всей горючей массы. *Горючая масса* определяется по разности между общей массой топлива и содержанием в нем золы и влаги.

Состав топлива может быть выражен следующим образом:

$$\text{Рабочее топливо} = \text{сухое топливо} + \text{влага} = \text{горючая масса} + \text{зола} + \text{+влага}$$

*Негорючим балластом* газообразного топлива являются диоксид углерода, азот и другие инертные газы, водяной пар. Газы и отдельные виды жидкого топлива иногда лишены балласта, твердые топлива, наоборот, могут содержать много золы и влаги. Так, зольность некоторых углей и сланцев достигает 50 % и более.

Характер *горючей массы* топлива зависит от ее *элементарного состава*. Основными элементами в составе горючей массы топлив являются: углерод, водород, кислород, азот, сера; также содержатся незначительные количества фосфора и некоторых других элементов.

*Содержание отдельных составных частей и элементов* в топливе определяют путем его химического анализа. *Влага* определяется путем высушивания топлива, *зола* – выжиганием всей горючей массы. *Горючая масса* определяется по разности между общей массой топлива и содержанием в нем золы и влаги.

### ***Основные способы переработки твердых топлив***

Вещество твердых топлив способно изменяться под воздействием механических сил, тепла и химических реагентов. Можно выделить следующие основные способы переработки твердых топлив.

#### ***Механическая обработка***

Механической обработкой можно менять только форму и размеры кусков твердых топлив. Обработка заключается в дроблении топлива, просеивании, обогащении (отделение от топлива пустой породы) и брикетировании (прессование трудно сжигаемой топливной мелочи со связующим в брикеты, более удобные для перевозки и сжигания). Механической обработке подвергают угли, сланцы и торф.

## Экстрагирование

Экстрагирование применяется к древесине, торфу и бурым углям. Из топлива при этом извлекаются ценные вещества, например канифоль – из древесины, воск – из торфа, горный воск – из углей и др.

## Термическая обработка

Такой обработке подвергают почти все виды твердого топлива, за исключением тощих углей и антрацитов.

При сильном нагревании без доступа воздуха они разлагаются, образуя сухой обуглившийся *твердый остаток (кокс)* и *газообразные летучие вещества*. Такой процесс разложения топлива называют *сухой перегонкой*. Следовательно, состав топлив, способных подвергаться сухой перегонке, может быть выражен еще одной схемой:

$$\text{Рабочее топливо} = \text{твердый остаток} + \text{летучие вещества} + \text{+влага}$$

Получаемый твердый остаток представляет собой обугленный материал (*древесный уголь* – из древесины, разные сорта *кокса* – из углей и торфа), летучие продукты являются смесью различных химических соединений. После охлаждения эта смесь разделяется на газообразные продукты, водный конденсат, содержащий растворимые в воде вещества, и деготь (или смолу) – масляный конденсат, несмешивающийся с водным слоем.

Состав и свойства получаемых продуктов в значительной степени зависят от исходного сырья и условий его перегонки. Принципиальная же схема процесса во всех случаях одинакова и включает следующие стадии:

- до 100 °С – сушка (удаление содержащейся в топливе влаги);
- от 100 до 300–350 °С – разложение менее стойких, преимущественно кислородсодержащих, органических соединений и отгонка легколетучих веществ;
- до 500–550 °С – образование твердого остатка, дегтя (смолы) и газа – так называемое *полукоксование*;
- до 1000–1100 °С – окончательное прокаливание твердого остатка (*коксование*) – с выделением из кокса труднолетучих веществ. Летучие вещества, соприкасаясь с раскаленным коксом, превращаются из соединений предельного ряда в циклические соединения; происходит ароматизация дегтя (смолы).

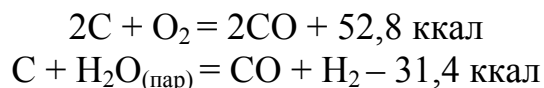
В зависимости от вида топлива, т. е. от его состава, основное значение могут иметь различные стадии перегонки. Кроме того, не во всех случаях процесс доводят до последней стадии. Чем моложе топливо, тем ниже температура окончания процесса перегонки. Она зависит также и от того, какие конечные продукты требуется получить в результате перегонки.

Более глубокими методами переработки твердых топлив являются *газификация и гидрогенизация (сжижение)*.

### *Газификация*

Газификацию осуществляют в тех случаях, когда требуются большие количества газообразного топлива или газа для химических синтезов. Газифицировать можно все виды твердых топлив. Этот процесс заключается в частичном сжигании, т. е. окислении кислородом углерода топлива с превращением его в горючий газ – оксид углерода (СО).

Воздействием на раскаленный уголь водяным паром получают так называемый водяной газ (синтез-газ) – смесь оксида углерода и водорода:



### *Гидрогенизация (сжижение)*

Гидрогенизация заключается в расщеплении сложных органических веществ, входящих в состав угля, и присоединении водорода к продуктам распада с образованием жидких углеводородов.

### *Органический синтез*

Дальнейшим шагом в области химической переработки топлив является *синтез разнообразных органических продуктов* из синтез-газа, полученного из твердых топлив.

## 2.2.1. Древесина

Древесина употребляется как строительный и поделочный материал, а также в качестве топлива и химического сырья. На переработку она обычно поступает в виде дров. Используются также древесные отходы (сучья, опилки, пни и др.), составляющие более 40 % от общего количества заготавливаемой древесины.

### 2.2.1.1. Состав и свойства древесины

Свежая древесина содержит до 60 % влаги; ее теплота сгорания в абсолютно сухом состоянии примерно 5000 ккал/кг (21 МДж/кг).

Химический состав древесины очень сложен и для разных пород дерева неодинаков. Поэтому при переработке древесины разнообразных хвойных и лиственных пород получают различные продукты. Элементарный же состав древесины почти одинаков и округленно может быть принят следующим (в %): углерод – 50, водород – 6, кислород – 43, азот – около 0,1.

Минеральные вещества, образующие золу, распределены в дереве неравномерно: собственно в древесине их содержится 0,3–0,7 %, в коре – до 3–3,5 %.

Действительная плотность древесины довольно постоянна и для всех пород дерева равна 1,51–1,56 т/м<sup>3</sup>. Кажущаяся плотность зависит от сорта древесины, ее возраста и влажности.

Основными веществами, составляющими растительную ткань, являются полисахариды – *целлюлоза* (клетчатка) и *гемицеллюлозы*, а также *лигнин*.

*Целлюлоза* имеет волокнистое строение, ее эмпирическая формула  $(C_6H_{10}O_5)_n$  или  $\{C_6H_7O_2(OH)_3\}_n$ . В сухой древесине содержится 30–50 % целлюлозы. Целлюлоза нерастворима в воде и органических растворителях. Под действием минеральных кислот целлюлоза гидролизуется в сахара. Наличие в каждом глюкозном остатке  $C_6H_{10}O_5$  трех гидроксильных групп позволяет получать сложные эфиры целлюлозы, используемые для производства искусственного волокна, лаков, взрывчатых и других веществ.

*Гемицеллюлозы* состоят из пентозанов  $(C_5H_8O_4)_n$ , преобладающих в лиственных породах древесины, и гексозанов  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , преобладающих в хвойных породах. Содержание гемицеллюлоз, в сухой древесине достигает 24–30 %; они менее химически стойки, чем целлюлоза, и легче гидролизуются кислотами.

*Лигнин* является важнейшей после целлюлозы составной частью древесины (содержание 25–30 %). Строение лигнина окончательно еще

не установлено. Известно, что он не является индивидуальным веществом, имеет ароматический характер и содержит метоксильные ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), гидроксильные ( $\text{OH}$ ), ацетильные ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) и другие группы.

Кроме перечисленных трех основных компонентов, на долю которых приходится около 96 % состава сухой древесины, она содержит также смолы (из них выделяют канифоль и скипидар), дубильные и некоторые другие вещества.

Для получения из хвойной древесины канифоли и скипидара используют смолу живого дерева (*живицу*) или смолу старых пней хвойных деревьев, в которых накапливается до 30 % смолистых веществ (так называемый *пневой осмол*). Для получения живицы на стволе дерева делают надрез (подсочка) и собирают вытекающую смолу. Смола из пневого осмола извлекается путем перегонки (смолокурение) или экстракцией бензином. После очистки смолу разделяют перегонкой на легкокипящий *скипидар* (смесь углеводородов, преимущественно моно- и бициклических терпенов – ненасыщенные углеводороды состава  $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ , где  $n > 2$ , часто их рассматривают как продукты полимеризации изопрена, хотя механизм их биосинтеза иной, выкипает 80–92 % при температуре 150–170 °С) и кубовый остаток – *канифоль* (насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты с кислотным числом 100–170 мг КОН / 1 г). Канифоль применяют в целлюлозной, лакокрасочной, мыловаренной, электротехнической и других отраслях промышленности. Скипидар употребляется как растворитель и для получения искусственной камфоры, используемой в производстве целлулоида и киноплёнки.

### 2.2.1.2. Способы переработки

#### *Сухая перегонка древесины*

Старейшим и наиболее распространенным способом химической переработки древесины является ее *сухая перегонка*. Она производится путем нагревания древесины в замкнутом пространстве без доступа воздуха. При этом древесина разлагается на древесный уголь, остающийся в камере перегонки и содержащий до 80 % углерода, и отгоняемые летучие продукты, состоящие из газов и паров, конденсирующихся при охлаждении. Образующийся конденсат разделяется на два слоя:

- водный (надсмольную или подсмольную воду), представляющий собой разбавленный раствор уксусной кислоты, метилового спирта, ацетона и других ценных продуктов;
- деготь (осадочную смолу).

Древесный уголь применяется при выплавке некоторых сортов чугуна, в кузницах и литейных. Путем специальной обработки паром может быть получен пористый древесный уголь, так называемый активированный уголь, обладающий хорошей поглотительной способностью и применяемый в качестве адсорбента.

Из *дегтя* лиственных пород древесины получают медицинский препарат – креозот, масла, применяемые для флотационного обогащения руд, вещества для пропитки древесины и др. Из смолы древесины хвойных пород получают скипидар, канифоль.

*Водный конденсат* содержит 4–9 % уксусной кислоты, 2–3 % метилового спирта. Их выделяют из конденсата экстракцией.

Качество древесного угля, а также состав и выход летучих продуктов зависят от породы перерабатываемой древесины (табл. 2) и условий сухой перегонки.

Таблица 2

*Основные продукты сухой перегонки хвойной и лиственной древесины*

Порода древесины	Состав продуктов, %					
	Древесный уголь	Газ	Деготь	Уксусная кислота	Метиловый спирт	Водный конденсат
Сосна	38	15	12	3,5	0,9	26
Береза	32	14	8	7	1,6	37

**Примечание.** Количество, недостающее до 100 %, приходится на долю растворимых смол (около 8 %) и других органических продуктов второстепенного значения.

Если целью сухой перегонки древесины является только получение древесного угля, процесс называется *углежжением*. Если же цель перегонки – только получение смолы и скипидара, процесс называют *смолокурением*. Собственно сухая перегонка древесины производится с улавливанием и использованием также летучих продуктов.

***Гидролиз древесины***

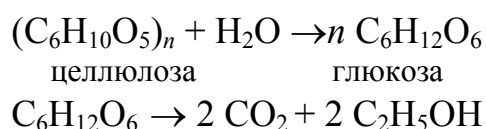
Гидролизная промышленность является отраслью лесохимии.

Гидролиз древесины производится для превращения содержащихся в ней полисахаридов (гемицеллюлоз и целлюлозы) в моносахариды (сахара). В дальнейшем сахара сбраживают для получения этанола, восстановлением превращают их в многоатомные

спирты, дегидратацией – в фурфурол, окислением – в моно- и дикарбоновые оксикислоты. Используя моносахариды как питательную среду, получают кормовые белково-витаминные дрожжи и антибиотики.

Лигнин, не разрушающийся при гидролизе, после сушки используют главным образом как топливо, а также применяют в качестве наполнителя в производстве пластических масс, для изготовления перевязочных материалов и бумаги для салфеток.

Полисахариды гидролизуются паром в кислой среде при температуре 160–180 °С и давлении до 1,2 МПа. Образовавшиеся сахара переходят в раствор и непрерывно выводятся через фильтр снизу автоклава. По окончании процесса гидролиза остающийся в автоклаве лигнин выдувается из него. Раствор сахаров поступает на сбраживание для получения этилового спирта:



В результате такой переработки из 1 т сухой древесины удается получить 150–180 л 95 %-го этилового спирта, до 120 кг жидкого диоксида углерода, 250–300 кг лигнина, до 40 кг белковых дрожжей и другие продукты.

Сбраживанию можно подвергать и сульфитные щелока – отходы производства целлюлозы.

### ***Получение целлюлозы***

Целлюлозно-бумажная промышленность вырабатывает целлюлозу для производства бумаги, искусственного волокна, взрывчатых и других веществ из древесины путем ее обработки реагентами, растворяющими все ее составные части, кроме целлюлозы. В зависимости от реагента, применяемого для такой обработки, различают два основных способа получения целлюлозы:

- *сульфитный* – обработка древесины при 130–150 °С разбавленным раствором бисульфита кальция  $Ca(HSO_3)_2$ , содержащим свободный  $SO_2$ ;

- *сульфатный* – обработка древесины при 150–180 °С раствором едкого натра и сульфида натрия  $Na_2S$ .

Наиболее распространен сульфитный способ, по которому вырабатывается до 3/4 мирового производства целлюлозы.



Процесс получения целлюлозы из древесины по любому способу состоит из стадий подготовки древесины (очистка, сортировка, измельчение), варки (обработка соответствующими реагентами), промывки целлюлозы, отбели (обработка хлором, хлорной водой, гипохлоритом натрия) с последующей промывкой. Если полученная целлюлоза является товарным продуктом и не перерабатывается на месте, а отправляется на другие предприятия (заводы искусственного волокна и т. д.), то ее высушивают при 100–110 °С.

Таким образом, основными методами химической переработки древесины являются сухая перегонка и гидролиз. Обработкой древесины соответствующими реагентами получают целлюлозу. Древесина используется также для получения горючего генераторного газа.

## 2.2.2. Торф

Торф является одним из распространенных и простых по способам добычи видов топлива (его добывают без подземных разработок). Недостатками торфа являются его малая плотность, высокая влажность и относительно низкая теплота сгорания. Поэтому перевозить торф нерационально и его обычно потребляют вблизи от места добычи (местное топливо). Запасы торфа велики, и он имеет существенное значение как сырье для промышленного производства.

### 2.2.2.1. Происхождение и состав торфа

По *составу* торф занимает промежуточное положение между древесиной, содержащей живую растительную ткань, и углем – полностью минерализованным горючим ископаемым.

*Местами залегания* торфа обычно являются торфяные болота, где остатки растений скапливаются под слоем воды, препятствующим полному истлеванию растительной ткани. Горючие продукты неполного разложения отмерших растительных остатков, из которых состоит торф, постепенно обогащаются углеродом и приобретают бурый или черный цвет; такие продукты носят название *перегноя*, или *гумуса*. Болота, в которых накопление торфа продолжается, называются *живыми*; торфяники, где этот процесс прекратился, являются *мертвыми*.

Торф *добывают* открытой разработкой. Массовая добыча торфа механизирована и производится специальными машинами. Торф используют в виде мелочи (мелкие куски) или размалывают и формуют из полученной массы кирпичи, которые далее сушат. Одним из наиболее длительных процессов при заготовке торфа является его

сушка. Сушка торфа на воздухе длится месяцами, искусственными приемами продолжительность его обезвоживания удается резко сократить. Эффективным способом добычи торфа является размывание его залежей сильной струей воды. Образующуюся пульпу перекачивают из торфяника насосами и разливают на поверхности земли слоем высотой 250–300 мм. После стекания воды и подсушки затвердевший слой разрезают на кирпичи, которые затем сушат. Такой торф получил название *гидроторфа*.

Торфяные болота делятся на *низинные, верховые и переходные*. *Низинные* торфы отличаются высокой зольностью. Зольность *верховых* торфов меньше и качество их лучше. Зольность торфов колеблется от 0,5 до 25 %.

*Влажность* сырого торфа достигает 80–96 % и может быть снижена путем подсушки только до 40–30 %.

Содержание *серы* в торфах не превышает 0,2–0,5 %.

В составе торфа содержится до 60 % *гуминовых кислот* (высокомолекулярные ароматические оксикарбоновые кислоты, могут содержать карбонильные и метоксильные группы).

Торф *используется* главным образом как местное топливо, как антисептический подстилочный материал на животноводческих и птицеводческих фермах, является компонентом удобрений, применяется для переработки.

#### **2.2.2.2. Химическая переработка торфа**

Большинство перечисленных ранее способов химической переработки твердых топлив может быть применено и к торфу. Основным из них является *газификация торфа*, позволяющая получать из него высококалорийный горючий газ. *Экстракцией* из торфа удается извлечь некоторые ценные вещества; *сухой перегонкой (полукоксованием)* могут быть получены торфяной кокс и летучие продукты; нерациональна только *гидрогенизация* торфа.

#### ***Экстракция***

Экстракционным методом из торфа извлекают битумы. Битум – это органические вещества, экстрагируемые из торфа низкокипящими малополярными органическими растворителями при температуре кипения последних, в составе торфа 8–15 % битумов. Из торфяных битумов затем выделяют воска до 50 % (воск состоит из сложных эфиров жирных кислот и одно- и двухатомных высших спиртов), широко применяемые в промышленности для приготовления

косметических средств, полировочных мастик, водоотталкивающих пропиток для тканей, красок, при выделке кожи, а также в медицине.

### ***Сухая перегонка торфа***

При сухой перегонке торфа, с выходом около 40 %, получается малозольный (но и малопрочный) бессернистый высокоактивный кокс, который используется в некоторых процессах выплавки особо чистых металлов. Летучие продукты сухой перегонки торфа состоят из *дегтя, газа и водных погонов, содержащих аммиак и органические кислоты*, преимущественно уксусную.

*Деготь*, выход которого составляет в среднем 10 %, представляет собой ценное химическое сырье, состоящее в основном из углеводородов (в том числе 3–8 % твердых парафинов), а также восков (4–8 %), фенолов (15–20 %) и др. Содержание азота в дегте (характеризует содержание в нем соединений азота) составляет 4 %; карбоновых кислот – 1,5–2 %. Асфальтены, вещества, нерастворимые в петролейном эфире, в дегте верховых торфов присутствуют в количестве 8–15 %, в дегте низинных торфов – в количестве 17–40 %. Фракция углеводородов, выкипающая в пределах 180–280 °С (бензино–керосиновая фракция), получается при перегонке дегтя в количестве 14–20 %.

*Газ* содержит метан, водород, оксид углерода и относительно много балласта ( $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ). Выход газа составляет около 20 % или примерно 200 м<sup>3</sup> на 1 т торфа.

### ***Газификация торфа***

Газификацией торфа получают генераторный газ с теплотой сгорания примерно 6,3 мДж/м<sup>3</sup>.

## **2.2.3. Уголь**

### **2.2.3.1. Состав углей**

В угле содержатся основные запасы энергии и органического химического сырья. Техника угледобычи более сложна и трудоемка, чем добыча нефти и газа, что заставляет сейчас отдавать предпочтение развитию нефтяной и газовой промышленности.

Ископаемые угли по степени их обуглероживания – так называемому условному возрасту – делятся на *бурые угли* («молодые»),

*каменные угли* и самые обуглероженные – *антрациты* («древние угли»).

Отличительной особенностью *бурых углей* является наличие в них гуминовых кислот (до 40 %), образовавшихся еще на торфяной стадии превращения. В *каменных* углях гуминовые кислоты превратились в глубоко минерализованные гуминовые вещества.

*Бурые* угли более гигроскопичны, чем *каменные* (рабочая влажность *бурых углей* достигает 30 %, *каменных* – 3,5 %), и не спекаются.

Самыми «молодыми» из *бурых углей* являются так называемые *лигниты*, еще сохранившие структуру древесины.

Отдельную группу твердых топлив составляют *горючие сланцы*, органические вещества которых образовались не из наземных растений, а из остатков низших организмов, ранее населявших водоемы. Сланцам родственны по происхождению менее распространенные *богхеды* и *сапропелиты*, содержащие повышенное количество летучих веществ.

*Балласт*, входящий в состав *бурых* и *каменных углей* (зола и влага), затрудняет использование их в качестве сырья для химической переработки. Избыточную *влагу* удаляют путем сушки угля. Значительно сложнее отделить от угля *золу*. Уголь содержит золу двух типов: внутреннюю и внешнюю. *Внутренняя зола* отлагалась одновременно с накоплением углистого материала и вошла в его состав; отделение ее очень затруднено, а подчас и невозможно. *Внешняя зола* представляет собой куски породы, находившейся в угле в виде прослоек, и может быть отделена от угля путем его мокрого или сухого обогащения.

При *сухом* обогащении разделение основано на разной степени сцепления угля и породы с поверхностью рифленого стола. Более широко распространено *мокрое* обогащение, основанное на отделении угля от породы вследствие различия их плотности (плотность угля 1,2–1,3 г/см<sup>3</sup>, породы – 1,4 г/см<sup>3</sup> и более). Для обогащения углей применяется также флотация.

### 2.2.3.2. Переработка угля

Часть углей добывается в виде мелочи, сжигание которой очень затруднено, особенно в небольших топках. Угольную мелочь превращают в кусковое топливо путем *брикетирования* – прессования в формах под давлением с добавлением к углю, в случае необходимости, связующего вещества.

## *Коксование*

Основная часть углей, поступающих на химическую переработку, употребляется на *коксование* – для получения металлургического кокса, коксового газа и различных химических продуктов. Коксование и полукоксование являются методами *термической* переработки углей и сланцев.

Процесс коксования заключается в сухой перегонке каменного угля при высоких температурах (выше 1000 °С). При этом из угля получают кокс для доменных печей (основной продукт), коксовый газ, обладающий высокой теплотой сгорания, и разнообразные химические продукты (аммиак, бензол, толуол, нафталин и др.).

Для получения кокса могут быть применены только угли, способные хорошо спекаться и при 350–500 °С переходить в пластическое состояние, образуя угольный «расплав» – так называемые коксовые угли.

Уголь выдерживают в коксовой печи 14–17 ч, т.е. до тех пор, пока он не спечется в сплошную массу, так называемый коксовый пирог. Выделение летучих почти прекращается при 800 °С, и при дальнейшем нагревании до 900–1000 °С происходит окончательный выжиг кокса.

Летучие продукты покидают камеру коксования при 700–800 °С в виде смеси паров и газов. Дальнейшая переработка этой парогазовой смеси заключается в ее охлаждении до 25–30 °С, выделении продуктов, конденсирующихся при этой температуре (смола и водный конденсат), и улавливании из газа оставшихся в нем аммиака, бензола, а часто и сероводорода. Очищенный таким образом коксовый газ называется обратным газом. В водном слое растворена часть аммиака коксового газа. *Состав летучих продуктов коксования* зависит от качества исходного угля и режима коксования.

*Коксовый газ*, очищенный от всех сопутствовавших ему продуктов, представляет собой смесь газов примерно следующего среднего состава (в объемн. %): водород – 57,0; метан – 26,0; оксид углерода – 6,0; непредельные углеводороды – 1,7; диоксид углерода – 2,0; азот – 7,0; кислород – 0,3.

Для дальнейшего использования и переработки охлажденный коксовый газ тщательно очищают от взвешенных в нем капелек конденсата в электрофильтрах, а также от *сероводорода*. Выделенный сероводород окисляют в элементарную серу или в серную кислоту. Коксовый газ является ценным газообразным топливом и химическим сырьем.

*Аммиак* коксового газа был единственным техническим источником получения  $\text{NH}_3$  до создания промышленного способа

синтеза аммиака. На коксохимических заводах аммиак улавливают преимущественно в виде сульфата аммония или концентрированной аммиачной воды. Оба эти продукта используются в качестве азотных удобрений.

Очищенный от аммиака газ направляется на улавливание *сырого бензола* соляровым или каменноугольным маслом в скрубберах. Далее сырой бензол разделяют на *легкий бензол* (температура кипения до 150 °С), содержащий преимущественно бензол, толуол, ксилолы, и *тяжелый бензол* (температура кипения выше 150 °С). Вещества, входящие в состав сырого бензола, широко используются в производстве полимеров, красителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ и многих других продуктов.

*Каменноугольная смола* содержит в основном также ароматические вещества, но кипящие при более высоких температурах, чем компоненты сырого бензола.

Смолу разделяют перегонкой на ряд кипящих в определенных пределах фракций, называемых *маслами*. Из масел выделяют индивидуальные вещества (фенол, нафталин, антрацен, фенантрен, карбазол), после чего масла поступают на дальнейшее использование. Например, тяжелое масло применяется на коксохимических заводах для улавливания бензола, антраценовое масло используется для пропитки древесины для предохранения ее от гниения и т. п.

### ***Полукоксование***

В отличие от процесса коксования *полукоксование* проводится при температурах, не превышающих 600 °С. Полукоксованию подвергают молодые каменные и бурые угли, горючие сланцы. В результате этого процесса получается полукокс, газ полукоксования, органические летучие продукты (первичный деготь и газовый бензин) и водный дистиллят.

*Полукокс* содержит больше летучих, менее прочен и более реакционноспособен (лучше загорается), чем кокс.

*Первичный деготь* отличается от смолы, получаемой при коксовании, меньшей плотностью и почти не содержит ароматических углеводородов, особенно высших. Зачастую первичный деготь содержит повышенное количество фенолов. Деготь перерабатывают на моторные топлива, по составу примерно соответствующие нефтепродуктам – бензину, керосину, дизельному топливу. Выход моторных топлив из первичных дегтей обычно невелик; кроме того, эти топлива отличаются высоким содержанием непредельных соединений и

потому мало стабильны. Для увеличения выхода ценных продуктов первичные дегти подвергают крекингу или гидрогенизации.

*Водный конденсат* является отходом процесса полукоксования. Он почти не содержит аммиака, из него обычно извлекают только растворенные фенолы, после чего конденсат сливают в промышленную канализацию.

*Газ* полукоксования содержит меньше водорода (20 %  $H_2$ ), чем коксовый газ (~57 %  $H_2$ ), но больше углеводородов и непредельных соединений и отличается повышенной теплотой сгорания (8000–9000 ккал/м<sup>3</sup>, коксовый газ – 5000 ккал/м<sup>3</sup>). Удельный выход газа полукоксования (на 1 т угля) в три раза меньше, чем коксового газа. Газ большей частью используется на месте как высококалорийное топливо.

Полукоксование применяется и как способ первичной подготовки угля к дальнейшему использованию, например для отделения от угля ценных летучих веществ перед его сжиганием.

Более сложными методами *термохимической* переработки углей являются *гидрогенизация* и *газификация*.

### ***Газификация***

Как указывалось, *газификация топлива* заключается в неполном его окислении. Процесс проводится при температуре выше 700 °С и протекает с выделением тепла. При этом происходит тепловое разложение органического вещества, взаимодействие кислорода и водяных паров с продуктами разложения и образование газообразных продуктов  $CO_2$ ,  $CO$  и  $H_2$ . Состав и свойства получаемых газов зависят от состава топлива, подвергаемого газификации, и от характера окислительной среды (воздух; воздух, обогащенный кислородом; смесь воздуха с водяным паром; водяной пар или просто воздушное дутье).

Газ, получаемый при воздушном дутье, называется *воздушным газом*. Он содержит около 33 % оксида углерода, остальное – азот. Если в генератор вместе с воздухом подводится пар, то наряду с воздушным газом образуется и *водяной газ*. Получается смесь газов, называемая *смешанным генераторным газом*. Теплота сгорания его выше, чем воздушного газа.

Для получения смешанного газа в газогенераторах стали применять парокислородное дутье вместо паровоздушного. Это позволило увеличить подачу пара в генератор (и, следовательно, повысить долю водяного газа в получаемом смешанном газе) и исключить из состава получаемого газа азот – балластную примесь, неизбежную при паровоздушном дутье. Переход на парокислородное

дутье дал также возможность резко повысить теплоту сгорания генераторного газа, увеличить на 5–8 % коэффициент полезного действия газогенераторной установки и проводить газификацию как непрерывный процесс благодаря одновременному протеканию эндотермических реакций, требующих подвода тепла, и экзотермических реакций, компенсирующих его расход.

Дальнейшее повышение теплоты сгорания газа возможно путем применения в процессе газификации парокислородного дутья, подаваемого под давлением до 2 МПа.

Особое место среди процессов газификации занимает способ превращения угля в газ под землей, на месте его залегания. При таком способе газификации шахтная добыча угля может быть заменена непосредственным превращением его в газ. Подземная газификация была задумана и впервые предложена Д. И. Менделеевым в 1888 г. Этот способ может значительно облегчить использование угольных богатств и дать возможность извлекать из-под земли только горючую часть топлива, оставляя там балласт. Подземную газификацию начали применять и как способ извлечения из пластов остающейся в них нефти. Основной недостаток существующих способов подземной газификации на воздушном дутье – низкое содержание водорода и оксида углерода и, следовательно, низкая теплота сгорания газа.

### *Гидрогенизация*

Гидрогенизация – это процесс обогащения тяжелого жидкого или твердого топлива водородом и превращения его в смесь легкокипящих углеводородов с более низкой молекулярной массой, чем для исходного сырья.

В процессе гидрогенизации углей получают важнейшие виды химического сырья – легкие ароматические углеводороды, пиридиновые основания и фенолы. В этом процессе в ароматическое сырье превращается почти вся органическая масса угля, при коксовании – примерно 1,5 % ее.

Расщепление молекул углеводорода при деструктивной гидрогенизации всегда сопровождается присоединением атомов водорода по месту разрыва цепи. Если в гидрируемом соединении имеются двойные связи, то в результате гидрогенизации сначала образуется насыщенное соединение. Гидрогенизация соединений ряда нафтендов начинается с разрыва кольца. При гидрогенизации ароматических циклов сначала присоединяется водород, т. е. происходит превращение ароматических соединений в нафтенды, а затем уже разрываются кольца. В многоядерных соединениях кольца



гидрируются, разрываются и отделяются обычно последовательно. При гидрогенизации гетероциклов, содержащих азот, серу, кислород, водород присоединяется по месту двойных связей. После чего происходит разрыв кольца и образование соответственно аммиака, сероводорода и воды. Эти же соединения образуются из перечисленных элементов на более ранних стадиях гидрирования, если азот, сера и кислород не входят в гетероцикл, а присутствуют в боковой цепи.

Все процессы гидрогенизации протекают со значительным уменьшением объема реакционной среды и потому интенсифицируются при повышении давления до 70 мПа и выше.

Применяемая *температура* должна быть такой, чтобы обеспечивалось расщепление гидрируемых веществ на активные осколки. В зависимости от условий процесса гидрогенизацию обычно проводят при температуре 350–500 °С. Ускорение процесса достигается в присутствии катализаторов.

*Сырье*, пригодное для гидрогенизации, должно содержать минимум золы и возможно меньше гетероатомов (кислорода, серы и азота), на связывание которых в процессе гидрогенизации расходуется водород. Соотношение концентраций водорода и углерода в сырье (100 Н : С) должно быть не менее 6,5. Поэтому лучшим сырьем для гидрогенизации являются молодые угли и угли сапропелевого происхождения. Бурые угли хотя и содержат довольно много водорода, но, вследствие высокого содержания кислорода и других балластных элементов, зачастую не пригодны для гидрогенизации.

### 2.3. Жидкое и газообразное топлива

Промышленность по добыче и переработке природного газа и нефти является одной из ведущих отраслей народного хозяйства. Она обеспечивает народное хозяйство топливом, смазочными материалами, сырьем для химической промышленности и др.

Природный газ, жидкая нефть и природные битумы представляют собой группу веществ, основной составной частью которых являются *углеводороды*.

Природные смеси легких углеводородов, газообразных в обычных условиях (метан, этан, пропан, бутан), получили название *природного газа*.

Природная смесь жидких углеводородов (от пентана до очень тяжелых, высококипящих), содержащая примеси органических соединений кислорода, серы, азота, называется *нефтью*.

Смеси высококипящих (воскообразных или твердых) углеводородов и некоторых других родственных им веществ получили

название *природных битумов*.

Все перечисленные углеводородные смеси, особенно нефть и газ, связаны общностью происхождения, условий залегания, методов их добычи и, в определенной мере, методов переработки.

Вопрос о происхождении нефти и газа имеет большое теоретическое и практическое значение. Зная, как образуются залежи того или иного полезного ископаемого, можно правильно организовать и вести его поиски, добычу и переработку. Существуют *два основных направления* в объяснении происхождения нефти и природного газа – неорганическое и органическое.

Согласно *первому* углеводородные смеси, встречающиеся в природе, образовались при взаимодействии воды или водных растворов солей натрия, магния и других металлов с карбидами металлов. *Органические теории* образования нефти и газа исходят из того, что горючие вещества являются продуктами разложения отмиравшей живой материи. Разница между отдельными органическими теориями заключается в том, какой *вид живой материи* принимается за материнский при образовании залежей. Наиболее вероятной теорией является теория *смешанного происхождения*: принимает за исходное вещество останки мелких простейших животных и водорослей. Отмирая, они образуют слои *ила-сапропеля*, при гниении которого образуются метан (болотный газ) и другие углеводороды.

Каким бы путем ни образовывались нефть и газ, во всех случаях, они, будучи текучими, способны перемещаться в пористых слоях земной коры. Как легкие вещества нефть и газ стремятся переместиться к поверхности земли. Если на их пути встречается куполообразно сложившаяся непроницаемая горная порода или выпуклая кверху складка земной коры (антиклиналь), нефть и газ скапливаются в таком куполе или складке, где зачастую находятся под очень высоким давлением. Такое скопление называется соответственно нефтяным или газовым месторождением.

### 2.3.1. Газ

Из горючих веществ органического происхождения газообразное топливо наиболее просто по составу.

На химическую переработку могут поступать различные нефтяные газы:

- *природный (сухой, тощий)* – газ чисто газовых месторождений, состоящий преимущественно из метана ( $\text{CH}_4$ );
- *попутный (жирный) газ*, получаемый из скважин попутно с нефтью и содержащий, кроме метана, различные количества

насыщенных углеводородов (от  $C_2$  и выше);

- *газы нефтепереработки (нефтезаводские газы)* – искусственные газы, получаемые в процессах переработки нефти, которые связаны с ее разложением. Состав нефтезаводских газов разнообразен, большей частью они содержат значительные количества непредельных углеводородов, являющихся ценным сырьем для промышленности органического синтеза.

*Методы переработки* газа зависят от *свойств и состава* перерабатываемого газа и от *назначения продуктов переработки*. Основными методами переработки газа являются:

- очистка от вредных примесей;
- улавливание легкокипящих углеводородов (газового бензина), содержащихся в газе в виде паров;
- разделение газа на индивидуальные компоненты или группы компонентов;
- химические превращения газового сырья;
- получение из газа сажи.

Если газ используется как *топливо*, его химическая обработка ограничивается очисткой и освобождением от паров газового бензина (если они присутствуют). Остальные процессы связаны с более глубокой химической переработкой газа.

Разделение смесей газообразных и легколетучих углеводородов используют также для выделения из них пропан-бутановой фракции, по составу занимающей промежуточное положение между сухим газом и газовым бензином. Эти углеводороды: пропан ( $C_3H_8$ ) и бутан ( $C_4H_{10}$ ) представляют собой легко сжижаемое газообразное топливо (под избыточным давлением – до 1,2 МПа) и имеют самостоятельное применение как химическое сырье.

### ***Осушка и очистка газов***

Перед использованием и подачей в газопроводы нефтяные газы должны быть освобождены от вредных примесей и балласта – *влаги, сероводорода и других сернистых соединений*.

*Водяные пары* являются не только балластом, снижающим теплоту сгорания газа, но и затрудняют его использование. При снижении температуры газа влага конденсируется и заливает трубы. При более низких температурах она замерзает, создавая ледяные пробки, например, ниже  $21,5^\circ C$  образуется твердый гидрат метана

$\text{CH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ниже  $15^\circ\text{C}$  – гидрат этана  $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Зачастую влага затрудняет использование газа в качестве химического сырья, так как вредно действует на катализаторы и другие вещества, участвующие в процессах переработки.

Осушка газа производится при помощи веществ, поглощающих влагу. Для этого используются *твердые* и *жидкие поглотители*.

В качестве твердых поглотителей применяют гранулированный хлористый кальций, плавленый едкий натр и др. Их употребляют, когда требуется полная осушка от остатков влаги при повышенном давлении газа (более 50 атм.). Установки для осушки газа твердыми поглотителями компактны, но эксплуатация их обходится дороже, чем жидкостных установок.

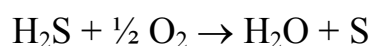
В качестве жидкого поглотителя для осушки газа чаще всего применяется диэтиленгликоль  $(\text{HOCH}_2\text{---CH}_2)_2\text{O}$ , хорошо поглощающий влагу. Можно применять также водный раствор  $\text{CaCl}_2$ . Осушка обычно проводится в поглотительных колоннах – абсорберах, в которых газ барботирует через несколько слоев поглотительного раствора. После насыщения влагой абсорбент регенерируется путем кипячения.

*Сероводород и другие сернистые соединения* являются крайне нежелательной примесью в газе. Сероводород вызывает коррозию аппаратуры. При сжигании газа присутствующие в нем серосодержащие соединения образуют сернистый ангидрид, вредно действующий на аппаратуру и приборы и загрязняющий воздух. При химической переработке газов сернистые соединения отравляют катализаторы.

Для очистки газа от сероводорода и других сернистых соединений, как и для осушки, можно применять *твердые* и *жидкие поглотители*.

В качестве *твердых* сорбентов используется специально подготовленный гидроксид железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , реже – активированный уголь. Очистка нефтяных газов твердыми поглотителями применяется редко.

При очистке *жидкими* поглотителями (мокрые методы очистки) различают два типа процессов – с превращением сероводорода в другие вещества и без его превращения. Первые из этих процессов обычно связаны с окислением сероводорода до элементарной серы:

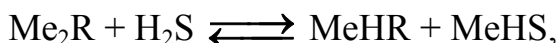


Такие методы чаще применяются для очистки искусственных газов, получаемых из твердого топлива (коксовый газ, генераторные газы).

Для очистки нефтяных газов наиболее широко используются жидкостные круговые процессы, в которых циркулирующий в поглотительной системе абсорбент образует с сероводородом легко разрушаемые соединения.

В качестве абсорбентов используются:

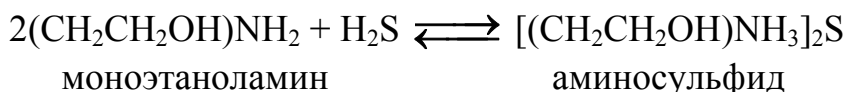
1. Соли сильных оснований и слабых кислот (карбонаты, фосфаты, феноляты натрия или калия):



где Me – щелочной металл; R – кислотный остаток.

При поглощении сероводорода (нормальная температура, целесообразно также повышенное давление) реакция идет слева направо, при регенерации (повышенная температура, целесообразен вакуум) – справа налево.

2. Слабые органические основания, из которых особенно широко используются, например этаноламины:



Аппаратура и технологическая схема всех круговых процессов похожи.

Очищаемый газ пропускают снизу вверх через абсорбер (скруббер), где противотоком ему движется абсорбент – раствор, промывающий газ. Насыщенный поглотительный раствор подается в регенератор (десорбер), где при повышенной температуре (а иногда при разрежении) из раствора отдувается сероводород. Устройство десорберов и абсорберов аналогично. Большею частью применяются тарельчатые десорберы.

Сероводород, получаемый в результате очистки газа, может быть использован для производства серной кислоты (сжигание  $\text{H}_2\text{S}$ ).

Степень очистки газа от серы зависит от направления его дальнейшего использования. Особенно трудно удаляются из газа органические соединения серы, для очистки от которых приходится применять более сложные методы, чем описанные здесь.

## *Улавливание газового бензина*

Улавливание из газа газового бензина (смесь низкокипящих углеводородов) является первичным грубым разделением газа на продукты:

- газообразные углеводороды ( $C_1$ – $C_3$ );
- парообразные углеводороды ( $C_4$  и выше).

*Газовый бензин* применяется в качестве компонента легкого моторного топлива. Из газового бензина выделяют также отдельные компоненты, например, пентан для химической переработки.

Основными методами улавливания газового бензина являются компрессия и охлаждение, абсорбция и адсорбция. Обычно эти процессы дополняются процессом *стабилизации* газового бензина, заключающимся в отделении от него пропана и частично бутана. Стабилизация производится методом ректификации под давлением с целью уменьшения летучести газового бензина и испарения его при хранении, предотвращения образования газовых пробок в топливопроводах двигателей внутреннего сгорания.

### *Компрессия и охлаждение*

Чаще применяется не самостоятельно, а в комбинации с другими методами. Для отделения газового бензина газ сжимают (компримируют) и охлаждают. В зависимости от применяемых давления и температуры соответствующая часть углеводородов переходит в жидкое состояние (конденсируется), и конденсат отделяется от газа. Чем выше давление сжатия и ниже температура охлаждения газа, тем больше выход конденсата. Описанным методом не достигается четкое разделение компонентов сырого газа, так как при его сжатии и охлаждении одновременно присутствуют все компоненты исходной парогазовой смеси и в газе, и в конденсате, но относительное содержание их в жидкой и газовой фазах будет различно.

### *Абсорбция и десорбция*

Эти процессы дают возможность более полно и четко отделить газовый бензин от газа. Процесс проводится по схеме кругового процесса аналогично очистке газа от сероводорода. В абсорбере происходит выделение (вымывание) из газа газового бензина, в десорбере (регенераторе) – отдувка острым водяным паром поглощенного газового бензина из поглотителя. Различие заключается лишь в том, что при сероочистке поглощаемый компонент ( $H_2S$ )

реагирует с поглотителем, а при улавливании газового бензина происходит его растворение в поглотителе.

Для улучшения улавливания компонентов газа надо понижать температуру и повышать давление. В процессе десорбции, наоборот, требуется повышение температуры и снижение давления. В качестве *поглотителей* обычно применяют жидкие нефтепродукты, кипящие при 100–200 °С.

При разделении газа абсорбционные установки зачастую применяют после компрессионных для дополнительного улавливания части бензина, оставшегося в газе. Абсорбционный процесс разделения протекает последовательно, в несколько этапов, при компрессии же происходит однократное разделение.

### *Адсорбция*

Адсорбция – процесс, основанный на способности *адсорбентов* поглощать вещества, с которыми соприкасается поверхность адсорбента.

Из смеси углеводородов адсорбент активнее извлекает вещества с более высокой молекулярной массой. Если адсорбент, ранее поглотивший низкомолекулярный углеводород, привести в соприкосновение с высокомолекулярным углеводородом, то последний вытеснит из адсорбента более легкий компонент. Этой особенностью процесса адсорбции пользуются для избирательного (селективного) поглощения отдельных углеводородов и разделения углеводородных смесей на компоненты. Поэтому адсорбция чаще применяется не для улавливания газового бензина, а для более тонкой переработки газов.

В качестве *адсорбентов* используют активированный уголь, силикагель, активированные глины.

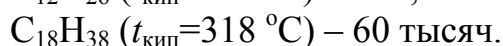
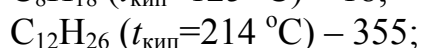
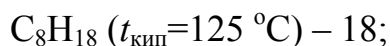
### *Получение газовой сажи*

Сажа – порошкообразный аморфный углерод (размеры частиц порядка 30–50 мкм). Главным потребителем сажи является резиновая промышленность, лакокрасочная, полиграфическая, электротехническая и другие отрасли промышленности. Одним из лучших видов сажи является газовая сажа, получаемая путем неполного сжигания газа при недостатке воздуха. Образующуюся сажу собирают, просеивают, размалывают или перетирают на вальцах и упаковывают в мешки.

## 2.3.2. Нефть

### 2.3.2.1. Состав и свойства нефти

Нефть представляет собой смесь большого числа разнообразных углеводородов. Чем выше температура кипения углеводорода нормального строения, тем больше число возможных изомеров. Например, углеводород  $C_4H_{10}$  с температурой кипения  $0,6^\circ C$  имеет 2 изомера,



Кроме углеводородов, нефть содержит примеси смолистых веществ, органических кислот, сернистых и азотистых органических соединений, а также минеральные примеси и воду.

Элементарный состав углеводородной части нефти:

82–88 % углерода;

12–18 % водорода.

По характеру углеводородной части нефти делятся на следующие классы (в названии класса углеводороды перечисляются в порядке их убывания в составе нефти):

- парафино-нафтеновые, наиболее богатые бензиновыми фракциями и содержащие твердый парафин;
- нафтенно-парафиновые;
- нафтенно-ароматические;
- парафино-нафтенно-ароматические (асфальтовые) – наиболее тяжелые из нефтей.

Для оценки качества нефти и выбора методов ее дальнейшей переработки большое значение имеет распределение содержащихся в ней углеводородов по температурам кипения. Особенно ценны нефти с преобладанием легкокипящих углеводородов, плотность таких нефтей ниже и они называются *легкими*. Чем больше высококипящих углеводородов содержит нефть, тем более тяжелой она считается. Температурные пределы выкипания нефтяных фракций следующие:

- бензиновая до  $170\text{--}200^\circ C$ ;
- лигроиновая  $160\text{--}200^\circ C$ ;
- керосиновая  $180\text{--}280 (300)^\circ C$ ;
- газойле-соляровая  $300\text{--}350^\circ C$ ;
- мазут – остаток после отгона перечисленных фракций.



Фракции нефти, из которых получают смазочные масла, имеют еще более высокую температуру кипения.

Если в нефти содержится не более 1,5 % парафина (парафин – смесь предельных углеводородов  $C_{18}-C_{35}$ ) и если из этой нефти можно без депарафинизации получить реактивное топливо (авиационный керосин) и зимнее дизельное топливо с пределами перегонки 240–350 °С и температурой застывания не ниже –45 °С, а также базовые масла, то такую нефть относят к *малопарафинистой*. Однако если какой-либо из указанных продуктов без депарафинизации получить нельзя, то нефть относят к *парафинистой* (из нее без депарафинизации должны вырабатываться реактивное и летнее дизельное топлива). Парафинистые нефти содержат 1,5–6 % парафина. *Высокопарафинистые* нефти содержат 6 % парафина (из них даже летнее дизельное топливо получают только после депарафинизации).

Кроме углеводородов, из остальных соединений, входящих в состав нефтей, наибольшая доля приходится на *кислородные соединения* – смолисто-асфальтовые вещества и органические кислоты. При большом содержании смолистых веществ переработка нефти сильно осложняется. Органические (как правило, нафтеновые) кислоты нефтей образуют со щелочами мазеобразные мыла – мылонафт.

Весьма вредной примесью нефти являются *сернистые соединения*. Их присутствие вызывают коррозию аппаратуры и отрицательно сказывается на качестве получаемых нефтепродуктов. Сера присутствует в нефти в виде сероводорода, меркаптанов  $RSH$ , сульфидов (тиоэфиров)  $RSR'$ , тиофена, его гидропроизводных и других соединений, в нефтях встречается и элементарная сера.

Содержание серы в нефтях колеблется в широких пределах:

- *малосернистые нефти* содержат не более 0,5 % серы (грозненские нефти содержат около 0,1 % серы);
- *нефть сернистая* содержит 0,51–2,0 % серы;
- *нефть высокосернистая* – более 2 % (волжские и башкирские – до 2,5–3,0 %).

Для переработки и использования нефти и нефтепродуктов большое значение имеют следующие свойства:

*Относительная плотность* при 20 °С –  $d_4^{20}$  (отнесенная к плотности воды при 4 °С) характеризует состав и качество нефти, легкость ее отстаивания от воды. Обычно относительная плотность нефти находится в пределах 0,80–0,95.

*Вязкость* определяет расход энергии при перекачивании нефти по трубопроводам. Вязкость нефти сильно различается и зависит от температуры, резко уменьшаясь при ее повышении.

*Температура застывания* характеризует условия, при которых нефть теряет текучесть; колеблется от  $-80$  до  $+20$  °С.

*Температура вспышки и воспламенения* является показателем степени огнеопасности нефтепродукта.

*Взрывоопасность* нефтепродуктов определяется верхним или нижним пределами концентраций газов или паров нефтепродукта в воздухе, при которых газо- или паровоздушная смесь взрывается при поднесении к ней пламени или проскоке электрической искры.

### 2.3.2.2. Подготовка нефти к переработке

Сырая нефть не может быть непосредственно направлена на переработку, так как содержит примеси, которые надо удалить.

От нефти отделяется *попутный газ*, являющийся ценным самостоятельным продуктом; к тому же, если он не отделен, то мешает переработке нефти и вызывает увеличение ее потерь при хранении, так как с газом будет улетучиваться часть бензиновых фракций. Предварительное (грубое) отделение газа производится в газоотделителях, окончательное (четкое) отделение – в стабилизационных установках, где газ отгоняется от нефти в специальных ректификационных колоннах.

Вредными примесями нефти являются *вода*, присутствующая в ней в виде крупных капель, *минеральные соли* ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и др.) и *механические примеси* (песок и глина).

Вода и механические примеси отделяются путем отстаивания, для облегчения которого зачастую применяется подогрев нефти. Если вода образует с нефтью трудно разделяемые эмульсии, содержащие 20–30 и даже до 60 % воды в виде мельчайших капелек (0,1–100 мк), приходится применять *деэмульгаторы* – поверхностно-активные вещества, способствующие разрушению пленок, которые окружают водные частицы эмульсии. Особенно активно разрушаются эмульсии при пропускании их между электродами, включенными в цепь переменного тока высокого напряжения (30 000–40 000 В).

Обработка нефти производится предварительно на промысле и окончательно на нефтеперерабатывающем заводе. Кроме того, на заводе проводится *сортировка и смешение нефтей* для получения более равномерного по составу сырья, поступающего на дальнейшую переработку, и *защелачивание нефти* (добавление растворов щелочей или аммиака для нейтрализации кислых и сернистых примесей,

вызывающих коррозию аппаратуры при переработке нефти).

### 2.3.2.3. Перегонка нефти

Сложность состава и разнообразие типов (классов) нефти обуславливают возможность получения большого числа различных продуктов и многообразие методов переработки нефти. Выбор метода переработки определяется *свойствами* нефти и *продуктами*, которые должны быть получены из нее.

Основным процессом переработки нефти является разделение ее *перегонкой* на фракции, выкипающие в определенных температурных пределах. *Простая перегонка* нефти не приводит к четкому разделению на фракции.

Для более четкого разделения многокомпонентных смесей используют метод *ректификации*, при этом между кипятильником, из которого отгоняются пары, и конденсатором паров устанавливают ректификационную колонну.

В зависимости от характера перегоняемого сырья и продуктов его разделения, которые должны быть получены, схемы промышленных ректификационных установок весьма разнообразны. Обогрев кипятильника может быть огневой или паровой в зависимости от требуемых условий перегонки. Перегонку высококипящих термочувствительных продуктов для снижения температуры ведут при разрежении или с подачей острого пара. Ректификацию углеводородных газов и легкокипящих жидкостей проводят под давлением, чтобы перегоняемые продукты оставались в ожиженном состоянии.

Переработка нефти методом перегонки в России возникла еще в 1745 г. Промышленник Ф. С. Прядунов организовал тогда в Ухте производство «белой нефти» (керосина), которую он продавал для освещения в Петербурге, Москве и других городах, завод просуществовал более 30 лет.

Большую роль в разработке процессов перегонки нефти сыграли русские ученые Д. И. Менделеев, В. Г. Шухов и др.

Перегонку нефти обычно ведут в две стадии.

Сначала на установке, работающей под атмосферным давлением, отгоняют более легкие нефтепродукты (от бензиновых до соляровых фракций). Оставшийся мазут (остаток первой стадии) перегоняют при разрежении (вакууме), чтобы предотвратить разложение отгоняемых масляных фракций при перегреве.

## ***Важнейшие нефтепродукты***

Многочисленные и разнообразные продукты, получаемые при переработке нефти, можно разделить на следующие группы:

- светлые продукты (бензин, лигроин, керосин);
- соляровые масла (газойль, дизельные топлива);
- смазочные масла;
- мази (масленочные смазки, вазелины и пр.), парафин;
- остаточные продукты (мазут и гудрон);
- нефтехимическое сырье – разнообразные продукты переработки нефти (газообразные и жидкие легкие углеводороды, парафин и др.), используемые в качестве исходных веществ в промышленности органического синтеза.

Области применения нефтепродуктов определяются их свойствами, которые регламентируются соответствующими стандартами и техническими условиями.

### *Светлые продукты*

Главным продуктом переработки нефти является *моторный бензин* (170–200 °С), используемый как горючее в карбюраторных двигателях внутреннего сгорания. В цилиндре такого двигателя горючая смесь бензина с воздухом сжимается, зажигается искрой и сгорает с большой скоростью. Газообразные продукты горения расширяются, приводя в движение поршень, а через него и вал двигателя. Чем выше степень сжатия горючей смеси, тем экономичнее, мощнее и компактнее двигатель. Некоторые из бензинов при повышении температуры смеси во время ее сжатия самовоспламеняются раньше, чем закончится сжатие, и *детонируют*, т. е. сгорают со скоростью взрыва. Такое неправильное сгорание рабочей смеси сопровождается резкими колебаниями давления в цилиндре и вызывает падение мощности и перегрев двигателя.

*Антидетонационные свойства*, относящиеся к основным показателям качества моторных бензинов, характеризуются *октановым числом*. Оно определяется путем сравнения антидетонационных свойств испытуемого образца бензина и стандартных смесей изооктана и *n*-гептана, взятых в различных соотношениях.

Октановое число гептана, который очень легко детонирует, принято за нуль. Изооктан (2,2,4-триметилпентан) обладает высокими антидетонационными свойствами, его октановое число принято за 100. Смешивая в различных отношениях эти два углеводорода, можно получить образцы моторного топлива, которые по детонационным

свойствам будут соответствовать разным сортам бензина.

*Процентное содержание изооктана в смеси, детонирующей при тех же условиях сжатия в цилиндре двигателя, что и испытуемый бензин, является мерой антидетонационных свойств бензина и называется его октановым числом.*

Обычно оно колеблется в пределах 70–96. Авиационные бензины имеют октановое число 100–125, т. е. менее способны к детонации, чем изооктан

Для повышения октанового числа бензинов их смешивают с продуктами, обладающими высоким октановым числом, или со специальными веществами, называемыми *антидетонаторами*. В качестве антидетонатора длительное время применялся тетраэтилсвинец.

*Испаряемость*, также являющаяся важным показателем качества бензина, характеризуется температурами, при которых испаряется 10, 50 и 90 объемн. % бензина. Для разных сортов бензина эти температуры различны.

Нефтепродукты, перегоняющиеся в интервале температур 180–280 °С (и даже до 315 °С), называются *керосинами*. Плотность керосинов 0,788–0,835 г/см<sup>3</sup>.

Промежуточное положение между керосином и бензином занимают *лигроины*.

Керосины применяются главным образом как моторное топливо для тракторов, но все больше используются и как сырье для химической переработки.

Показателем безопасности применения керосина является его *температура вспышки*, которая должна быть не ниже 28 °С (обычно 50–80 °С). Цвет керосина характеризует степень его очистки.

### *Соляровые масла*

Соляровые масла перегоняются при температуре выше 250 и примерно до 350 °С. Плотность их равна 0,87–0,88 г/см<sup>3</sup>, температура вспышки – около 130 °С, температура застывания –20 °С. Соляровые масла обладают значительной вязкостью. Они широко применяются в качестве топлива для дизельных двигателей, а в смеси с другими продуктами используются и как сырье в процессе крекинга. По аналогии с бензинами свойства дизельного топлива характеризуются *цетановым числом*.

Для этого вида моторных топлив важна способность самовоспламеняться при сжатии в цилиндре двигателя. В качестве эталонного легко самовоспламеняющегося углеводорода выбран цетан

– *n*-гексадекан ( $C_{16}H_{34}$ ), за углеводород, обладающий низкой (нулевой) способностью к самовоспламенению, принят  $\alpha$ -метилнафталин.

*Процентное содержание цетана в смеси с  $\alpha$ -метилнафталином, самовоспламеняющейся в аналогичных условиях с испытуемым образцом дизельного топлива, является его цетановым числом.*

Нормальную работу дизельного топлива обеспечивает цетановое число равное 40–45. Цетановое число топлива можно увеличить на 8–12 % введением изопропилнитрата (до 1 %). Цетановое число парафиновых углеводородов равняется 56–100, олефиновых – 40–90, ароматических – 5–30.

### *Смазочные масла*

Смазочные масла являются вторым по важности нефтепродуктом после бензинов. Нефтяные масла представляют собой *вязкие фракции нефти* (смесь высокомолекулярных углеводородов с небольшим количеством смолообразных веществ), очищенные от нежелательных примесей.

Кроме смазки всевозможных машин и механизмов, масла употребляются при обработке металлов резанием, в электротехнической промышленности, при флотационном обогащении руд и для многих других целей.

Основные показатели, по которым оценивается качество смазочных масел: температуры вспышки, воспламенения, застывания, вязкость, цвет, плотность, окисляемость, электропроводность, склонность к образованию стойких эмульсий.

Смазочные масла подразделяются на следующие основные группы:

- *индустриальные и трансмиссионные масла*, применяемые для смазывания станков и машин и не подвергающиеся непосредственному воздействию пара, горячего воздуха или газов; трансмиссионные масла особо вязкие;
- *масла для двигателей внутреннего сгорания*, применяемые для смазки цилиндро-поршневой группы двигателей;
- *масла для турбин, паровых машин и компрессоров*, работающих в особо жестких условиях;
- *специальные масла.*

### *Мази, вазелин, парафин*

К этой группе нефтепродуктов относятся густые консистентные смазки, вазелины, используемые в производстве медицинских и парфюмерных препаратов, и парафин.

*Консистентные смазки* – это нефтяные масла, загущенные каким-либо загустителем: церезин (углеводородная смазка), соли жирных кислот (мыльная смазка), сажа, силикагель (неорганические смазки), краситель (органическая смазка).

*Вазелин* – это нефтяное масло, загущенное церезином (число углеродных атомов равно 36–55) или парафином.

*Парафин* выделяется из нефтяных фракций путем вымораживания. В состав парафина входят углеводороды, содержащие в молекуле более 16 (16–35) углеродных атомов. Хорошо очищенный парафин широко употребляется в электротехнической, бумажной, текстильной и других отраслях промышленности, для изготовления свечей и все шире применяется как сырье в промышленности органического синтеза. При окислении парафина получают высокомолекулярные спирты и кислоты, используемые для синтеза моющих веществ, искусственных жиров и др.

### *Остаточные продукты*

К остаточным продуктам относятся мазут, гудрон, нефтяные битумы, кокс. Среди них наибольшее значение имеют *мазуты*, широко применяемые в качестве топлива и исходного продукта для получения смазочных масел. Основными показателями качества мазута являются его вязкость, а также плотность ( $0,9–1,0 \text{ г/см}^3$ ) и температура вспышки ( $80–95 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Остаток после отгонки масел из мазута, называемый *гудроном*, используется непосредственно или после соответствующей обработки в качестве нефтяного битума различных марок. Из гудрона могут быть получены также смазочные масла с высокой температурой вспышки.

*Нефтяные битумы* представляют собой высокоплавкие вещества буро-черного цвета, нерастворимые в воде, содержатся в остатках от перегонки смолистой нефти. Они используются в дорожном строительстве (асфальтирование), в производстве кровельных материалов (толь, рубероид и др.), некоторых дешевых пластических масс и др. Природные битумы обладают лучшими свойствами, чем нефтяные.

Коксованием остаточных продуктов нефтепереработки в специальных кубах или печах получают *нефтяной кокс*. Кокс состоит

из высокомолекулярных высокоароматизированных углеводородов. Благодаря почти полному отсутствию золы (беззольный кокс) он употребляется при изготовлении электродов для электрических печей, различных изделий для электропромышленности, а также искусственных графитовых изделий.

### ***Очистка нефтепродуктов***

При получении нефтепродуктов в их состав переходят вредные примеси, содержащиеся в сырой нефти или образовавшиеся при ее переработке. Примеси *сернистых соединений* вызывают коррозию аппаратуры, образуют при сгорании диоксид серы, отравляют катализаторы при химической переработке нефтепродуктов; *органические кислоты* также оказывают коррозионное действие; *смолистые примеси* образуют осадки и затрудняют сгорание топлив; *непредельные соединения* снижают химическую стабильность нефтепродуктов. Чтобы товарный нефтепродукт был пригоден для использования, транспортирования и хранения, из него надо удалить вредные примеси. Это достигается путем очистки нефтепродуктов, методы которой весьма разнообразны.

В зависимости от того, в каком состоянии продукт подвергается очистке, различают *жидкофазные и парофазные процессы очистки*. Применяемый для очистки реагент может обладать универсальным действием и удалять многие примеси или действовать избирательно (селективная очистка). При очистке зачастую последовательно применяют несколько различных способов удаления примесей из нефтепродуктов.

*Щелочная очистка* является наиболее распространенным способом обработки светлых нефтепродуктов для удаления *сероводорода, меркаптанов, фенолов, нафтеновых кислот*, а также для нейтрализации, например, после очистки нефтепродукта серной кислотой. При небольшом содержании в нефтепродукте других примесей, например непредельных соединений, можно ограничиться только щелочной очисткой. Вредное действие непредельных соединений (смолообразование) предотвращают в этом случае добавлением *антиокислителей* (ингибиторов), препятствующих воздействию кислорода воздуха на непредельные соединения. Наиболее простой формой щелочной очистки является *защелачивание* высокосернистых нефтепродуктов (непосредственно при их получении) для удаления сероводорода, который далее может окислиться до трудно удаляемой элементарной серы.



*Очистка адсорбентами* широко используется для удаления примесей из светлых нефтепродуктов и масел. Наиболее распространенными адсорбентами являются природные отбеливающие земли и глины, активированный уголь, силикагель, алюмосиликаты и т. д.. Адсорбенты обладают весьма развитой активной поверхностью; так, например, 1 г силикагеля имеет поверхность около 500 м<sup>2</sup>. На такой поверхности адсорбируются *смолистые вещества, непредельные соединения* и другие примеси нефтепродукта. Ненасыщенные соединения могут полимеризоваться на поверхности адсорбента, сернистые примеси разрушаются. Очистка бензинов и других легких нефтепродуктов проводится в паровой фазе. Очистка высококипящих масел адсорбентами ведется в жидкой фазе. Можно производить очистку также фильтрованием продукта через слой адсорбента (перколяция).

*Сернокислотная очистка* – один из первых методов очистки нефтепродуктов, получивший распространение еще в конце XIX в. При обработке нефтепродукта серной кислотой удаляются *смолистые примеси*; разрушаются *сероводород и меркаптаны*; *сульфиды (RSR')* и *дисульфиды (RSSR')* растворяются в серной кислоте; *непредельные соединения* тоже образуют растворимые в кислоте алкилсерные кислоты (RSO<sub>2</sub>OH).

В качестве отхода сернокислотной очистки получается *кислый гудрон*, в который переходят удаляемые примеси. После отделения кислого гудрона нефтепродукт промывают водой и нейтрализуют щелочью.

В зависимости от условий очистки применяется кислота различной концентрации (до 96 %-й) и олеум. Расход кислоты при очистке светлых нефтепродуктов составляет 0,5–5 % от их веса, при очистке обычных масел – 1,5–6 %, специальных масел – до 10 %, медицинских и так называемых белых масел – до 50 % и более.

Из-за больших потерь нефтепродуктов при сернокислотной очистке, дороговизны кислоты и образования обременительных отходов использование этого метода сокращается. Он сохраняет значение лишь для очистки масел.

*Очистка избирательными растворителями*, получившая распространение в последние годы, применяется в основном для обработки масел и светлых нефтепродуктов. Селективные растворители не смешиваются с нефтепродуктом, но растворяют примеси *смолистых, сернистых, непредельных соединений, нафтеновых кислот* и др.,

извлекая их таким образом из очищаемого нефтепродукта. В качестве таких растворителей применяются фурфурол, фенолы, жидкий сернистый ангидрид, нитробензол и другие вещества. Растворитель должен легко регенерироваться и не теряться с нефтепродуктом. Однократной обработкой растворителем полностью очистить нефтепродукт от примесей нельзя.

Применяется также *гидроочистка* – ограниченная гидрогенизация нефтепродукта с превращением *непредельных примесей* в насыщенные соединения и *сернистых* в легко удаляемый сероводород.

С процессами очистки связаны также освобождение масел от твердого парафина (*депарафинизация*) и от асфальтовых веществ (*деасфальтизация*).

#### **2.3.2.4. Термохимическая переработка нефтепродуктов**

Спрос на нефтехимическое сырье не удастся обеспечить за счет тех веществ, которые входят в состав сырой нефти и получаются простым фракционированием и очисткой.

Отсюда возникает необходимость путем искусственного преобразования углеводородов нефти *увеличить выход наиболее ценных легких углеводородов* и придать им требуемые свойства путем изменения их химической структуры.

Простейшим промышленным приемом преобразования тяжелых углеводородов нефти в легкие является *термический крекинг* [*krack* (англ.) – давать трещину, раскалываться, расщепляться] – разрыв (расщепление) больших молекул этих углеводородов под действием тепла и образование меньших молекул более легких углеводородов.

Термический процесс, проводимый при температуре ниже 600 °С с целью увеличения выхода бензина, называется *крекингом*.

Расщепление молекул в процессе крекинга протекает хаотически и не может быть проведено направленно с получением углеводородов заданного строения. Частично это достигается при ведении процесса в присутствии специально подобранных катализаторов, т. е. при *каталитическом крекинге*. Если для ускорения крекинга применяют катализатор, то процесс называется *каталитическим крекингом*.

Термический процесс, проводимый при температурах выше 700 °С для получения ароматических соединений (бензола, толуола и др.) и непредельных углеводородов, называется *пиролизом*.

Крекинг в присутствии водорода, гидрирующего продукты расщепления нефтяного сырья, называется *гидрогенизационным крекингом*.

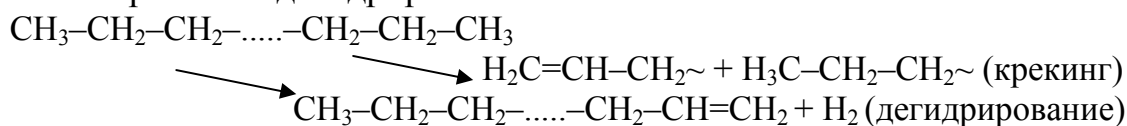
Обработка нефтяных остатков водородом, связанная с более глубоким расщеплением молекул, для превращения этих веществ в легкие продукты называется *деструктивной гидрогенизацией*.

Дальнейшее преобразование строения углеводородов, полученных в результате крекинга, осуществляется в процессах *риформинга* – изомеризации, алкилирования, дегидроциклизации и др.

Схемы процессов крекинга и риформинга углеводородов нефти приведены ниже:

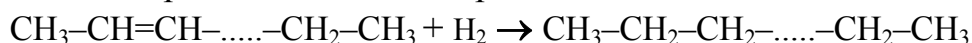
### *Крекинг*

Крекинг и дегидрирование

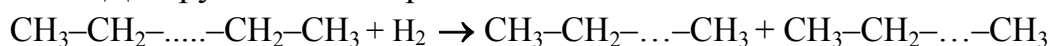


### *Гидрокрекинг*

Гидрогенизационный крекинг

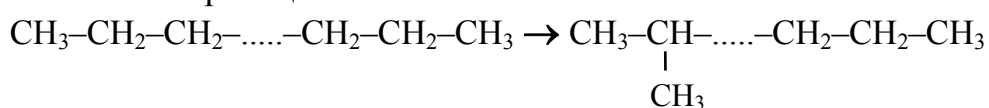


Деструктивная гидрогенизация



### *Риформинг*

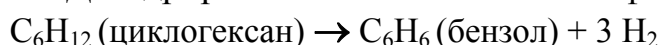
Изомеризация



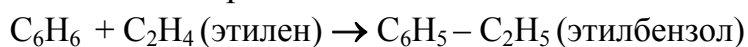
Дегидроциклизация

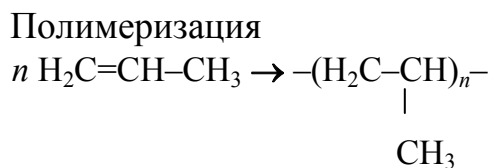


Дегидрирование шестичленных нафтенов



Алкилирование





Как следует из приведенных схем, в процессах *крекинга* изменяется в основном количество атомов углерода в молекулах углеводородов нефтепродукта, процессы *риформинга* приводят к изменениям химического строения углеводородных молекул.

Последний из приведенных выше процессов применяется для получения полимеризационного бензина из непредельных газообразных углеводородов, содержащихся в газах нефтепереработки, и является каталитическим процессом, как бы обратным крекингу. Таким способом эти углеводороды могут быть использованы для получения дополнительного количества высококачественных легких моторных топлив. Но, по-видимому, более перспективно непредельные углеводороды газов нефтепереработки после соответствующей подготовки направлять на синтез полимеров (полиэтилена, полипропилена и др.).

### ***Термический крекинг***

Расщепление углеводородов нефти под действием тепла было известно давно. Широкое же промышленное использование этого процесса для увеличения выхода бензина при переработке нефти началось в 20–30-е годы XX в.. В настоящее время установки термического крекинга входят в состав почти каждого крупного нефтеперерабатывающего завода. Свыше 60 % получаемого бензина производится этим способом.

В настоящее время обычный термический крекинг как процесс получения моторных бензинов постепенно вытесняется каталитическим крекингом и применяется преимущественно для получения из тяжелых нефтяных остатков широкой фракции – сырья для каталитического крекинга. Разновидностями процесса термического расщепления нефтепродуктов являются:

- собственно *крекинг* на бензин, проводимый под высоким давлением;
- *коксование* нефтяных остатков под низким давлением, направленное на получение широкой фракции нефтепродуктов и нефтяного кокса;
- *пиролиз*.

Общая закономерность поведения углеводородов в этих процессах: *чем больше атомов углерода в молекуле, тем легче углеводороды подвергаются крекингу*. В остальном различные классы углеводородов при термическом расщеплении ведут себя по-разному.

1. *Парафины* подвергаются крекингу наиболее легко. Разрыв цепи нормальных углеводородов обычно происходит в середине с образованием насыщенного и ненасыщенного углеводородов, параллельно может происходить дегидрирование. Бензины, получаемые из парафинового сырья, по качеству хуже других.

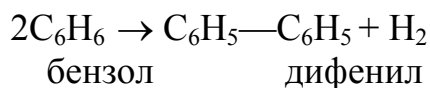
2. *Нафтенy* (цикланы) в рассматриваемом процессе дегидрируются, отщепляют боковые цепочки и даже претерпевают разрыв кольца. Бензины из цикланового сырья лучше, чем из парафинового.

3. *Олефины*, образующиеся в процессе крекинга, могут в соответствующих условиях полимеризоваться или отщеплять мелкие молекулы более высокой непредельности:



а также образовывать ароматические соединения и конденсироваться с ними.

4. *Ароматические углеводороды* наиболее термоустойчивы, они подвергаются уплотнению



образуют конденсированные ароматические соединения (нафталин и др.), отщепляют боковые цепи. По мере углубления процесса крекинга в образующихся продуктах накапливаются ароматические соединения, конечные продукты пиролиза состоят почти нацело из этих соединений.

5. *Сернистые примеси* под действием нагрева в процессе крекинга разлагаются. Их разложение начинается раньше разложения углеводородов (уже около 200 °С), при этом образуются сероводород и элементарная сера, вызывающие коррозию оборудования. Крекинг-газы, полученные при термическом расщеплении сернистого сырья, богаты сероводородом, а бензин обычно содержит значительно меньше сернистых соединений, чем исходное сырье.

Важнейшими факторами, влияющими на протекание термического крекинга, являются *температура* и *продолжительность*

процесса.

Скорость реакций крекинга, определяющая продолжительность выдерживания крекируемого сырья в данных условиях, необходимая для достижения требуемой глубины его преобразования, сильно зависит от температуры. Скорость реакции примерно удваивается при повышении температуры на 10 °С. Существенную роль в процессе крекинга играет также *давление*. Применяемое давление определяет выбор процесса обработки сырья – парофазный или жидкофазный процесс. От этого, в свою очередь, зависят размеры аппаратуры, в которой проводится крекинг. Кроме того, давление сильно сказывается на реакциях конденсации и уплотнения, протекающих в паровой фазе. При повышенном давлении уменьшаются выход газа и содержание нежелательных непредельных углеводородов в бензине.

*Коксование нефтяных остатков* используется для более глубокого термического разложения тяжелого сырья, крекинг которого под давлением дает небольшие выходы бензина. В процессе коксования не получается жидкого тяжелого остатка, разложение сырья идет до образования кокса. При этом получается в среднем 20 % кокса, 10 % газа, содержащего много непредельных соединений, 15 % бензина, 55 % широкой фракции углеводородов, которая поступает на каталитический крекинг для получения дополнительных количеств бензина. Получаемый при коксовании остатков беззольный нефтяной кокс самостоятельно используется как сырье для производства угольных электродов.

*Пиролиз нефтяного сырья* является наиболее жесткой формой термического крекинга. Этот процесс проводится при 650–750 °С и атмосферном давлении. Целью процесса пиролиза является получение ароматических углеводородов и газа с высоким содержанием непредельных соединений (30–40 %).

В связи с внедрением каталитических методов ароматизации нефтепродуктов значение процесса пиролиза как источника получения ароматических соединений уменьшается, но возрастает его значение как способа получения непредельных газообразных углеводородов. Последовательность превращений углеводородов в процессе пиролиза может быть представлена следующей схемой:

*Парафины → Олефины → Диолефины → Нафтены → Ароматические углеводороды*

Раньше для получения ароматических углеводородов методом пиролиза ориентировались на относительно легкое нефтяное сырье – керосин, в настоящее время в качестве сырья в этом процессе используют более тяжелые нефтяные продукты.

Из жидких продуктов пиролиза на ректификационных установках получают бензол, толуол, ксилол, зеленое масло (применяется в производстве сажи), нафталиновое масло, из которого выделяется нафталин, и пек – ценное сырье для получения беззольного кокса.

### ***Каталитический крекинг***

Увеличение выхода и улучшение качества крекинг-бензина может быть достигнуто при крекинге нефтяного сырья в присутствии катализаторов. Бензины каталитического крекинга содержат меньше непредельных соединений и потому более стабильны. Октановые числа таких бензинов выше, так как они богаче углеводородами разветвленного строения и ароматическими соединениями (см. табл. 3).

Улучшенные свойства бензина каталитического крекинга вызваны тем, что формирование составляющих его углеводородов происходит в присутствии активного алюмосиликатного катализатора, вызывающего изомеризацию углеводородов и подавляющего образование непредельных соединений и газов крекинга.

Большую роль в разработке методов каталитического крекинга сыграли советские ученые академики Н. Д. Зелинский, С. В. Лебедев, С. С. Наметкин.

Процесс каталитического крекинга проводится при температуре около 480 °С и небольшом давлении. Глубина крекинга зависит от температуры и длительности контакта сырья с катализатором.

Сырье в процессе крекинга распадается на *газ, бензин, остаток (газойль) и кокс*. Пары бензина и газойля вместе с газом отводятся на ректификацию, кокс отлагается на катализаторе, вследствие чего его активность постепенно снижается. Для регенерации катализатора к нему подводят воздух и выжигают кокс. Во избежание порчи катализатора необходимо строго соблюдать температурный режим регенерации. Крекинг можно также проводить с кусковым и мелко измельченным катализатором, в последнем случае в реакторе образуется кипящий слой.

## Состав различных бензинов

Бензины	Октано- вое число	Содержание углеводородов, %			
		Пара- фины	Непре- дельные	Нафтены	Аромати- ческие
<i>Прямой гонки</i>					
– из парафинового сырья;	20–60	65	–	30	5
– из нафтенового сырья	20–60	35	–	55	10
<i>Термического крекинга</i>					
– из парафинового сырья;	–	37	39	16	8
– из нафтенового сырья.	65–80	30	30	25	15
<i>Каталитического крекинга</i>					
– из парафинового сырья,	–	46	16	23	15
– из нафтенового сырья.	74–82	33	13	32	22

**Способы повышения качества бензинов**

Улучшение свойств бензина как моторного топлива в основном сводится к уменьшению содержания в нем предельных углеводородов нормального строения, обладающих крайне низким октановым числом, и снижению количества непредельных соединений, присутствие которых при хранении и окислении бензина является причиной образования смол. Однако улучшение свойств бензина надо вести без его потерь (в виде газа или тяжелого остатка), иначе улучшение его качества сведется на нет из-за общего уменьшения количества бензина. Поэтому для повышения качества бензина используются *способы прямого преобразования строения молекул его компонентов без существенного изменения их молекулярной массы – риформинг* – в результате реакций изомеризации, дегидроциклизации, дегидрирования нафтенов, гидрирования непредельных углеводородов без разрыва молекул совместно с изомеризацией и др. (схемы реакций приведены выше).

Частично эти процессы протекают и при каталитическом крекинге, что способствует улучшению качества получаемого бензина. В промышленности они осуществляются и как самостоятельные процессы.

Наиболее распространены из них процессы *гидроформинга*, при которых одновременно протекают все перечисленные реакции. На практике они проводятся двояким способом:

- в кипящем слое молибденового катализатора с циркуляцией водорода;



- на неподвижном слое платинового катализатора (платформинг) с циркуляцией водорода.

Температура в обоих способах порядка 450–530 °С, давление 1,4–5,6 МПа. Для гидрирования непредельных углеводородов используется водород, выделяющийся в реакциях дегидроциклизации парафинов и дегидрирования нафтенев.

Особенностью метода гидроформинга в кипящем слое является повышенное коксообразование и необходимость регенерации катализатора, но молибденовый катализатор не чувствителен к сере, присутствующей в сырье, и к фракционному составу сырья. Следовательно, на таком катализаторе можно подвергать риформингу различное сырье с более широкими пределами температур кипения.

Платиновый катализатор более экономичен, отличается длительным сроком службы (кокс практически не образуется), но для платформинга требуется сырье лучшего качества и содержащее не более 0,1 % серы.

Все описанные процессы преобразования углеводородов, входящих в состав нефтепродуктов, осуществляются на нефтеперерабатывающих предприятиях применительно к многокомпонентным смесям углеводородов различных классов. При этом одновременно протекают разнообразные реакции, и конечный результат процесса определяется выбранными условиями и целевым направлением переработки нефтепродукта.

## ГЛАВА 3

### СЫРЬЕ И ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Ассортимент химических продуктов промышленности органического синтеза разнообразен: мономеры и на их основе синтетические смолы, каучуки, волокна, пластмассы, клеи, красители и большое количество различных лакокрасочных и смазочных материалов, растворителей, поверхностно-активных веществ, ядохимикатов, флотореагентов, антифризов и антидетонаторов, взрывчатых и лекарственных препаратов, фотореактивов, душистых соединений и т. д.

В настоящее время почти весь органический синтез базируется на ископаемом органическом сырье: *нефти и природных газах, каменном угле, сланцах*. В процессах физико-химических превращений этих веществ получают *пять групп исходных веществ*, используемых для синтеза (см. рис. 1):

- парафиновые углеводороды (от  $\text{CH}_4$  до смесей  $\text{C}_{15}$ – $\text{C}_{40}$ );
- олефины (главным образом  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ );
- ацетилен;
- оксид углерода и синтез-газ;
- ароматические соединения (бензол, толуол, нафталин и др.).

Кроме того, в органической технологии в больших количествах используют и *неорганические соединения*: кислоты, щелочи, соду, хлор и др., без которых невозможно осуществление многих процессов.

Термин «основной» органический синтез охватывает производство многотоннажных органических веществ, служащих базой для всей остальной органической технологии.

Для производства продуктов органического синтеза используются типичные реакции органической химии: окисления и восстановления, гидрирования и дегидрирования, гидратации и дегидратации, гидролиза, алкилирования, конденсации, полимеризации, этерификации, нитрования, галогенирования, сульфирования и т. п. В зависимости от параметров технологического режима (температуры, давления, концентрации реагирующих веществ, применяемых катализаторов, степени перемешивания) из одного и того же сырья могут быть получены различные продукты. В процессах органического синтеза, как правило, протекает не одна химическая реакция, а несколько параллельных и последовательных реакций. В результате

кроме целевого продукта получают еще побочные продукты и отходы производства. Селективность процесса по целевому продукту определяется соотношением констант скоростей целевых и побочных реакций. Поэтому для интенсификации процессов органического синтеза применяют селективные катализаторы, ускоряющие лишь основную реакцию. В газовых реакциях окисления, хлорирования, гидрирования скорость процесса увеличивают, варьируя температуру и давление, смещая тем самым равновесие в сторону целевого продукта.

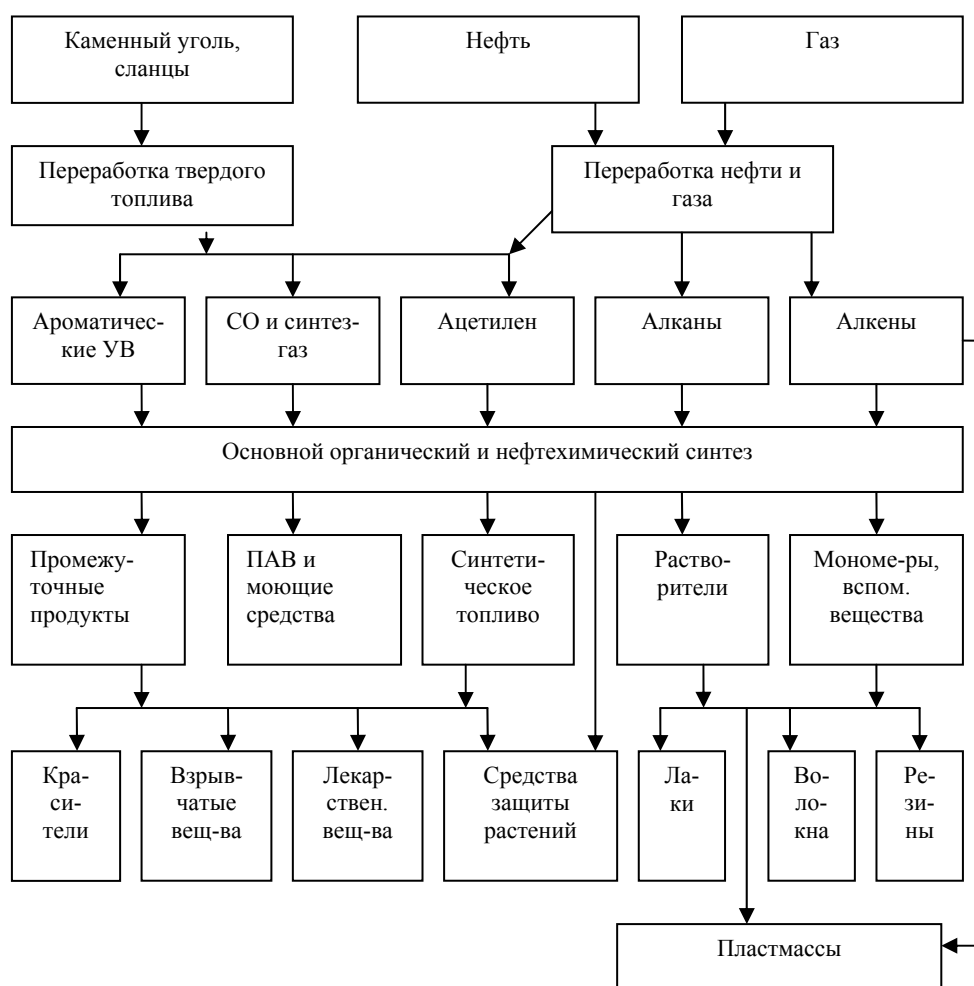


Рис. 1. Использование сырья в основном органическом и нефтехимическом синтезе

Применение различных средств интенсификации нередко ограничивается стойкостью органических соединений, их экономической эффективностью, степенью влияния на окружающую среду.

Первоочередными задачами являются снижение материальных, энергетических и других затрат на производство продукта,

квалифицированное использование побочных продуктов и отходов, ликвидация сточных вод и вредных выбросов в атмосферу или же их эффективная очистка до установленных санитарных норм.

В связи с тем, что производства органического синтеза многочисленны и разнообразны, ниже рассмотрены лишь примеры типичных производств, имеющих большое значение.

### 3.1. Синтезы на основе оксида углерода

Смесь оксида углерода и водорода, известная под названием *синтез-газ*, используется для получения многих продуктов в промышленных масштабах.

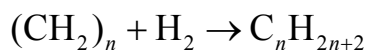
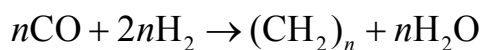
Изменяя условия синтеза можно получить метиловый и высшие спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, органические кислоты, предельные и непредельные углеводороды любой длины цепи вплоть до твердых парафинов, но преимущественно неразветвленной структуры

Очень важным фактором является *соотношение оксида углерода и водорода*, обычно соотношения берутся в пределах от 1:1 до 1:3. Повышение содержания CO ведет к замедлению скорости реакции и увеличению выхода олефинов. При избытке H<sub>2</sub> реакция ускоряется и возрастает выход метана и парафина. Но колебания в составе исходной смеси по сравнению с наиболее оптимальным соотношением для данного катализатора и в том и в другом случае ведет к снижению выхода углеводородов.

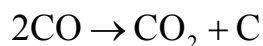
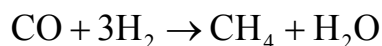
Исключительное влияние на выход и характер получаемых продуктов оказывают *катализаторы*. Для этой цели в настоящее время нашли применение металлы: Fe, Co, Ni, Ru, Cu и оксиды ThO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. или смеси двух и более активных составных частей с добавками активаторов.

Большое распространение для синтеза углеводородов получили дешевые железные катализаторы, обеспечивающие выход продуктов с высоким содержанием (до 80 %) олефинов.

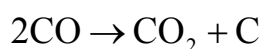
Суммарные уравнения:



Могут идти и побочные реакции, которые можно свести до минимума подбором соответствующих условий процесса и катализатора:



Значительное воздействие оказывает *температура синтеза*. Чем активнее катализатор, тем ниже присущая ему оптимальная температура. В настоящее время в промышленности эти гетерогенно-каталитические процессы проводятся в интервале температур от 150 до 500 °С. Тепло, выделяющееся в процессе синтеза, очень значительно, и в случае плохого отвода тепла происходит сильный разогрев катализатора, выход углеводородов снижается и идет образование сажи по реакции



Процесс синтеза углеводородов ведут при *небольших объемных скоростях*. Применение высоких скоростей и, следовательно, уменьшение времени контакта дает снижение выхода углеводородов.

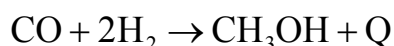
Изменяя *давление*, можно обеспечить получение продуктов строго заданного состава. Так, при 1,5 атм. образуется только синтетический бензин, при 5 атм. – преимущественно маслообразные продукты и при 15 атм. – твердый парафин высокой чистоты.

### ***Производство метилового спирта***

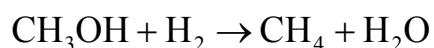
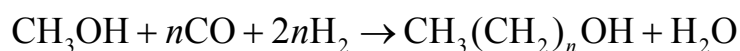
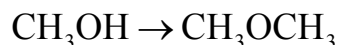
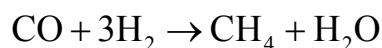
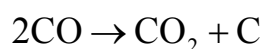
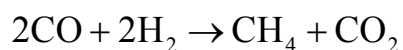
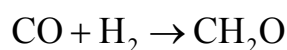
Метилловый спирт является важным видом сырья для получения формальдегида, диметилсульфата, антидетонационных смесей, ингибиторов, антифризов, метиламина, метилового эфира акриловой кислоты, лаков, красителей и других продуктов. В чистом виде применяется как добавка к моторному топливу и в качестве растворителя.

Для синтеза метанола берут смесь газов при соотношении CO и H<sub>2</sub> от 1:2 до 1:4. Процесс ведут при температуре 375–400 °С и давлении 200–300 атм. в присутствии смешанного цинк-хромового катализатора (8ZnO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Основная реакция процесса –



Одновременно, особенно при уменьшении давления или увеличении температуры сверх оптимальной, могут идти и следующие побочные реакции:



Но по сравнению со всеми побочными процессами получение метилового спирта идет с максимальным уменьшением объема, поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье повышение давления способствует сдвигу равновесия в сторону образования метилового спирта. *Таким образом, высокие давления ускоряют основную реакцию и подавляют побочные.*

Так как процесс экзотермичен, то при повышении температуры равновесие сдвигается влево и степень превращения синтез-газа в метиловый спирт уменьшается. В то же время при недостаточно высоких температурах скорость процесса чрезвычайно мала. Поэтому в промышленности *процесс ведут при 375–400 °С.*

Применение *селективных катализаторов* тоже способствует направлению процесса в сторону образования метилового спирта.

Степень превращения исходной смеси в конечный продукт за один проход колеблется от 5 до 20 %. Поэтому после выделения спирта непрореагировавшую газовую смесь с добавкой свежей смеси направляют в контактный аппарат, т. е. *процесс идет циклически.*

Процесс синтеза осуществляется при *больших объемных скоростях* (10 000–30 000 л/л катализатора в час). При увеличении объемной скорости степень превращения исходной смеси за один проход уменьшается, но при циклической схеме с рециркуляцией газов количество полученного метилового спирта возрастает, так как степень превращения снижается медленнее, чем увеличивается объемная скорость.

В связи с тем, что в циркулирующей газовой смеси скапливаются различные продукты побочных реакций (метан, азот, диоксид углерода и др.), ее периодически обновляют, сжигая часть возвращаемого газа.

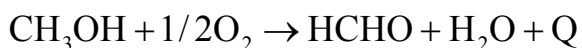
При синтезе оксид углерода реагирует со стенками колонны, образуя пентакарбонил железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , который, разлагаясь на катализаторе, покрывает его слоем дисперсного железа, усиливающего

побочные реакции образования метана. Поэтому циркулирующий газ очищают от этой вредной примеси активированным углем, а стенки колонны футеруются медью или выполняют из высоколегированной стали. Полученный сырец подвергают многократной ректификации, которая в сочетании со специальной очисткой позволяет получить чистый метиловый спирт.

### *Производство формальдегида*

Большая часть метилового спирта используется для производства формальдегида, который применяется для дезинфекции и дезинсекции, для получения смол и пластмасс на их основе, получения уротропина, пентаэритрита, оксиальдегидов, оксикетонов и других соединений. Чаще всего формальдегид используется в виде 33–40 %-го водного раствора, известного под названием *формалин*.

Формальдегид получают частичным окислением метана или каталитическим окислением метанола. Процесс проводится при температуре 650–700 °С на *серебряном катализаторе* в виде сеток, крупных кристаллов или металлического серебра, осажденного на пемзе или другом инертном высокопористом носителе. Серебряный катализатор, обладая большой активностью, в 4–5 раз производительнее ранее применявшегося медного. Образование формальдегида можно представить следующими двумя реакциями:



Особое внимание обращается на взрывоопасность исходной смеси. В зависимости от температуры пределы воспламенения лежат от 6–7 до 25–37 % объемных  $\text{CH}_3\text{OH}$  в воздухе.

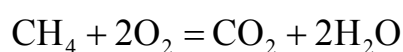
Строгие требования предъявляются и к чистоте исходных продуктов и катализатора. Примеси железа и его оксидов вызывают побочные реакции образования оксида углерода и водорода и резко снижают активность катализатора.

### 3.2. Синтезы на основе предельных углеводородов

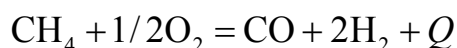
При использовании в качестве сырья предельных углеводородов могут применяться следующие методы переработки: окисление, хлорирование, сульфохлорирование, дегидрирование как в отдельности, так и в сочетании между собой.

#### *Окисление предельных углеводородов*

При полном окислении метана и его гомологов получается углекислый газ, вода и другие соединения, содержащие кислород:



При частичном окислении образуется синтез-газ, используемый для производства синтетического бензина, моющих средств, водорода, метанола и других синтезов:



Этим же путем можно получить различные ценные кислородсодержащие продукты: спирты, кислоты и альдегиды. Уже в первый момент процесс окисления связан со значительным тепловым эффектом, который затем нарастает таким образом, что прервать процесс на промежуточной стадии оказалось очень трудной задачей.

Окисление предельных углеводородов проводят как без катализаторов в газовой фазе ( $P = 7-10$  атм. и  $T = 330-370$  °C), так и в присутствии различных катализаторов. По одной из схем для получения метанола из природного газа берут соотношение метана и кислорода, в исходной смеси равное 9 : 1, и в качестве катализатора – гранулированную электролитическую медь. Температуру в реакторе поддерживают около 475 °C и давление – 180 атм. Каталитическое окисление дает возможность более точно регулировать состав получаемых продуктов.

Окисление углеводородов более высокой молекулярной массы (этана, пропана, бутана и пентана) позволяет получить многие ценные соединения: ацетальдегид, формальдегид, метанол, ацетон и смешанный растворитель. Весьма интересно и перспективно получение этилового спирта и других ценных продуктов (метанола, ацетальдегида) окислением этана.



В последнее время большинство установок переводят на окисление чистым кислородом, что значительно увеличивает выход продуктов.

Окисление углеводов с длиной цепи в 18–30 углеродных атомов (парафин) получило развитие для синтеза жирных кислот, высших спиртов, которые широко используются для получения моющих и поверхностно-активных веществ.

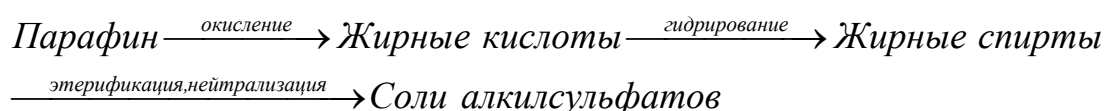
Моющие средства применяются в быту и самых различных отраслях народного хозяйства: в текстильной промышленности, в машиностроении, для обогащения руд и при бурении горных пород.

Синтетические моющие средства могут быть в основном сведены к четырем основным классам:

- 1) алкилсульфаты (сульфоэфиры);
- 2) алкиларилсульфонаты (преимущественно соли алкилбензолсульфокислот);
- 3) алкилсульфонаты (соли жирных сульфокислот);
- 4) неионогенные моющие средства (продукты взаимодействия оксида этилена с гидрофильными органическими веществами, обладающими активным водородом, например, с высшими спиртами, фенолами и их производными).

В отличие от жирового мыла синтетические моющие средства эффективно моют в нейтральной и в кислой среде, быстро и полно удаляют загрязнения, легко отмываются от ткани, не влияют на качество окраски и не разрушают ткань.

Первичные алкилсульфаты  $R-CH_2-OSO_3Na$  получают по такой схеме:



Алкиларилсульфонаты  $R-C_6H_4-SO_3Na$  можно получить алкилированием бензола тетрамерами пропилен с последующим сульфированием серной кислотой и нейтрализацией едким натром.

Алкилсульфонаты  $R-SO_3Na$  получают сульфохлорированием насыщенных (жирных) углеводов (см. ниже).

Неионогенные моющие средства получают конденсацией оксида этилена, оксида пропилен, эпоксидов и др. с соединениями, содержащими активный водород (алкилфенолы, жирные спирты, жирные кислоты).

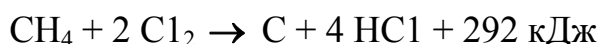
## ***Хлорирование***

Хлорирование парафиновых углеводородов осуществляют фотохимическим, каталитическим и термическим способами.

Для гомогенного хлорирования используют хлористый сульфурил, пары гексахлорэтана, смеси сернистого газа с хлором и др., а для проведения процесса в гетерогенной фазе используют металлы – Cu, Sn, Bi, Ti, Al, их хлориды – CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>5</sub>, активированный уголь и т. п.).

При хлорировании метана последовательным замещением его водородных атомов получается смесь четырех хлорпроизводных: хлористый метил CH<sub>3</sub>Cl, хлористый метилен CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, хлороформ CHCl<sub>3</sub>, четыреххлористый углерод CCl<sub>4</sub>.

Изменяя условия процесса, соотношение исходных продуктов, режим хлорирования, можно направить реакцию в сторону образования того или иного хлорпроизводного. Так, хлористые метил и метилен получаются при большом избытке метана (отношение к хлору 3–8 : 1) при температуре 400–450 °С. Дальнейшее повышение температуры до 500–550 °С может привести к взрыву, в результате которого образуется углерод и хлористый водород:

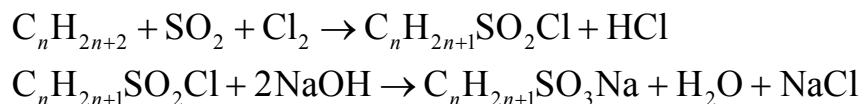


Хлорпроизводные метана известны как растворители жиров, воска, парафина, смол, каучука. Все они огнеустойчивы и широко применяются в промышленности. Четыреххлористый углерод используется для выпуска прочного синтетического волокна «энант». Большое значение имеют производные метана и этана, известные под названием фреоны. Важнейшим из них является дихлордифторметан CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – не горючий, мало ядовитый газ, не корродирующий металлы и потому широко применяемый в различных установках как хладоагент.

## ***Сульфохлорирование***

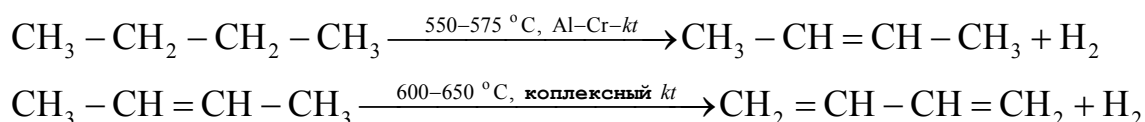
Для получения *алкилсульфонатов* строения R–SO<sub>3</sub>Na используются насыщенные (жирные) углеводороды, имеющие в цепи 12–18 углеродных атомов, которые подвергаются сульфохлорированию при облучении ультрафиолетовым светом (типичная цепная реакция).

Образование моносульфохлоридов из предельных углеводородов идет по реакциям



### *Дегидрирование*

Данная реакция лежит в основе получения из нефтяного сырья (предельные углеводороды C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>) непредельных соединений – мономеров для получения каучуков:



Сдвигу равновесия в сторону продуктов реакции способствует высокая температура и низкое давление.

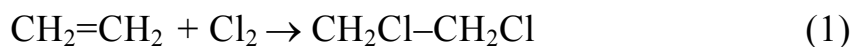
### **3.3. Синтезы на основе непредельных углеводородов**

Этилен CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, пропилен CH<sub>3</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, бутилен CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, бутадиен (дивинил) CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH<sub>2</sub>, будучи очень реакционноспособными соединениями, играют важную роль в промышленности органического синтеза. Наибольшее практическое значение имеют процессы полимеризации (глава 4), хлорирования, окисления, гидратации и некоторые другие.

### *Хлорирование*

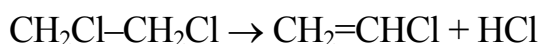
Хлорирование олефинов осуществляется присоединением хлора по месту двойной связи (1) и методом замещения, при котором в молекуле полученного хлорпроизводного сохраняется двойная связь (2).

При хлорировании этилена, кроме дихлорэтана образуются трихлорэтан, тетрахлорэтан и высшие полихлориды. Реакция идет в среде жидкого дихлорэтана, который растворяет как хлор, так и этилен и обеспечивает лучший отвод тепла из зоны реакции. Повышение температуры способствует ускорению реакций более высокого замещения.



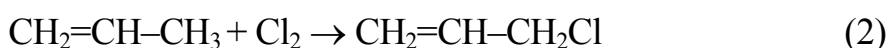
Дихлорэтан – дешевый хороший растворитель для жиров, воска, смол и каучука, обладающий малой летучестью и сравнительно безопасный в пожарном отношении, а также ценный полупродукт в производстве каучука и пластмасс. Применяется для борьбы с сельскохозяйственными вредителями (насекомыми, грибами, бактериями) окуриванием (фумигацией). При работе следует учитывать его высокую токсичность.

Дихлорэтан является сырьем для получения мономера – винилхлорида. Отщеплением хлористого водорода над активным углем при 480 – 520 °С (каталитический пиролиз) или дегидрохлорированием дихлорэтана спиртовым раствором щелочи ( $t=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) получают хлористый винил:



Производство этого важного для промышленности пластических масс мономера осуществляется и другими методами: гидрохлорированием ацетилена ( $t=150-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и хлорированием этилена ( $t=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Из хлористого винила получают полихлорвиниловую смолу и на ее основе пластмассы, кожзаменители и волокна.

Хлорирование пропилена является первой стадией производства глицерина. Оно осуществляется при 500–530 °С и 5–7 - кратном избытке пропилена. При этом преимущественно образуется продукт замещения одного из атомов водорода хлором (хлористый аллил) без насыщения двойной связи:

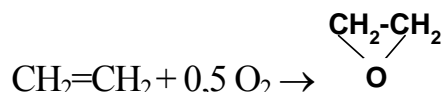


Далее хлористый аллил подвергается гидролизу раствором щелочи, полученный аллиловый спирт  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$  действием хлорноватистой кислоты превращается в моно- и дихлоргидрин глицерина ( $\text{ClCH}_2-\text{CHON}-\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{ClCH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$ ), которые при действии избытка бикарбоната натрия гидролизуются до глицерина.

Ранее производство глицерина было основано на гидролизе жиров, поэтому синтетический способ получения глицерина позволяет сэкономить тысячи тонн пищевых жиров.

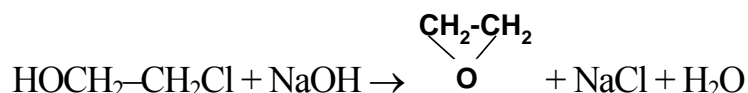
## Окисление

Продуктом окисления этилена на серебряных катализаторах является оксид этилена, которая, в свою очередь, дает начало большому количеству ценных продуктов. Это этиленгликоль, этаноламины, галоидгидрин, диоксан, акрилонитрил, ацетальдегид, ядохимикаты, моющие средства, растворители и пр.:



Наряду с основной реакцией идет экзотермическая реакция полного окисления этилена до углекислого газа и воды

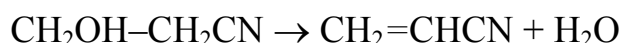
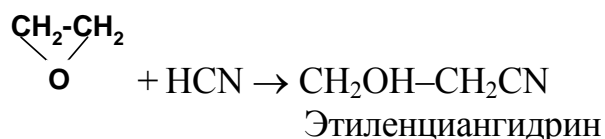
Производство оксида этилена осуществляется также взаимодействием этиленхлоргидрина со щелочью:



Действием аммиака на оксид этилена получают этаноламины, применяемые для очистки газов, получения акрилонитрила, эмульгаторов, пластификаторов, моющих средств и пр.

Гидратацией оксида этилена получают этиленгликоль, используемый для выпуска пластификаторов, алкидных смол, тормозных жидкостей, волокна лавсан и др.

Получение акрилонитрила из оксида этилена можно изобразить следующими реакциями:



Каталитическим окислением пропилена кислородом воздуха получается акролеин, обладающий высокой реакционной способностью, что позволяет его использовать в промышленном органическом синтезе:



## *Гидратация*

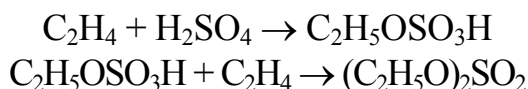
Широкое распространение получили процессы гидратации олефиновых углеводородов. Таким способом получают этиловый, изопропиловый и др. спирты.

Синтетический этиловый спирт применяется для получения синтетического каучука, целлулоида, искусственного шелка, лекарственных соединений, душистых веществ, а также в качестве растворителя и как исходное соединение для дальнейших разнообразных синтезов.

Гидратация этилена осуществляется двумя методами: при помощи серной кислоты (сернокислотная гидратация) и непосредственным взаимодействием газообразного этилена с водяным паром в присутствии катализаторов (парофазная каталитическая гидратация).

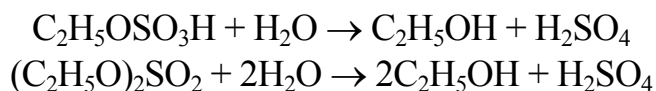
*Сернокислотный способ*, открытый А. М. Бутлеровым, состоит из четырех операций.

1. *Абсорбция этилена* серной кислотой с образованием алкилсульфатов по уравнениям



При абсорбции этилена серной кислотой выделяется большое количество тепла, которое непрерывно отводится таким образом, чтобы температура в абсорбере не превышала 80–90 °С. Взаимодействие между этиленом и серной кислотой идет в две стадии: первая – физическое растворение этилена в серной кислоте и вторая – взаимодействие обоих компонентов с образованием этилсульфатов. Первая стадия идет гораздо медленнее, чем вторая, и определяет скорость всего процесса, поэтому для полного растворения этилена в серной кислоте необходимо увеличить поверхность раздела и время соприкосновения.

2. *Гидролиз* этил- и диэтилсульфата по уравнениям



Сернокислотный раствор разбавляется водой (до концентрации 50 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в гидролизере, где температура поддерживается в пределах 70–90 °С. Такая температура обеспечивает

при сравнительно небольшом разбавлении водой нужную скорость и достаточно полное омыление этилсульфатов.

### 3. Выделение спирта и его ректификация.

Полученные пары спирта и воды, содержащие небольшое количество серной кислоты, нейтрализуются щелочным раствором и после конденсации подаются в ректификационную колонну для очистки спирта от примесей.

### 4. Концентрирование серной кислоты.

Слабая серная кислота из гидролизера отводится на очистку от смолистых примесей и концентрирование упариванием воды, после чего снова подается в абсорбер.

Для получения 1 т спирта на абсорбцию идет около 2 т концентрированной серной кислоты, а затем приходится упаривать уже 4 т кислоты. Такой кислотооборот осложняет производство и вызывает значительные трудности из-за сильной коррозии и тяжелых условий труда.

В настоящее время все большее распространение получает *парофазная каталитическая гидратация*:



Для сдвига равновесия в сторону продуктов реакции необходимо понижение температуры и повышение давления, но при температурах ниже 280 °С скорость гидратации очень мала, а применение давления свыше 80 атм. нерентабельно. Катализатор работает без регенерации 500–550 часов, после чего он должен подпитываться фосфорной кислотой, концентрация фосфорной кислоты в пленке катализатора – не ниже 83 %.

Парофазная каталитическая гидратация этилена, несмотря на необходимость в сложном узле теплообмена, является более перспективной, чем сернокислотная.

Если принять трудовые затраты на производство синтетического каучука (основной потребитель спирта) на основе спирта из пищевого сырья за 100 %, то из гидролизного спирта они будут составлять 20 %, из синтетического спирта на основе этилена – 12 %, а на основе ацетилена из углеводородов – 11 %.

### 3.4. Синтезы на основе ароматических углеводородов

Методы получения полупродуктов из ароматических углеводородов можно свести в следующие группы.

*Методы*, с помощью которых в молекулу исходного соединения вводится какой-либо элемент или группа элементов, так называемые реакции замещения: а) сульфирование (введение сульфогруппы – SO<sub>3</sub>H и др.; б) галогенирование (введение хлора и др.); в) нитрование (введение нитрогруппы – NO<sub>2</sub>).

*Методы*, в результате которых превращается группа, уже имеющаяся в молекуле: а) восстановление (превращение нитробензола в анилин); б) замена имеющейся группы другой (гидроксилирование).

С развитием промышленности органического синтеза были разработаны новые методы: алкилирование, гидрирование.

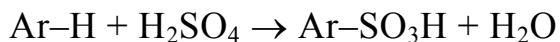
#### *Процессы, основанные на реакциях замещения водорода*

*Сульфированием* называется процесс замещения водорода в молекуле органического вещества сульфогруппой SO<sub>3</sub>H с образованием соединений, называемых органическими сульфокислотами, в которых атом серы непосредственно соединен с атомом углерода.

Введение сульфогруппы повышает растворимость в воде, моющую способность растворов, усиливает кислотность красителей и т. д.

Сульфирование производится концентрированной серной кислотой, моногидратом, олеумом и серным ангидридом.

Общее уравнение процесса может быть представлено в виде обратимой реакции

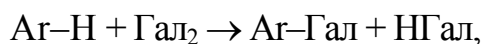


Скорость сульфирования и состав конечных продуктов определяются концентрацией сульфорирующего агента и температурой процесса. Обычно процесс ведут при повышенной температуре (80–125 °С).

После введения одной сульфогруппы в органическое соединение скорость сульфирования (введение последующих сульфогрупп) резко снижается. Это обстоятельство позволяет в строго установленных условиях процесса получать сульфокислоты определенной степени сульфирования.



Реакции *галогенирования* могут быть выражены следующим уравнением:



где: Гал – Cl, Br, реже I, F. Замещение может идти и в ядре, и в боковой цепи.

В качестве хлорирующих средств применяются газообразный хлор, гипохлориты (преимущественно гипохлориты натрия NaOCl или кальция Ca(OCl)<sub>2</sub>), хлористый сульфурил SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, а также органические соединения, легко отдающие хлор.

Реакция хлорирования сопровождается выделением значительного количества тепла, поэтому процесс проводят при температуре 20–30 °С при интенсивном охлаждении. В качестве катализаторов применяют железо, алюминий и их хлористые соли.

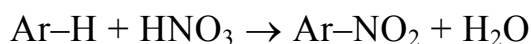
#### *Производство ядохимикатов*

Применение химических средств борьбы с вредителями и болезнями растений является важным условием повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Средние потери урожая от вредных насекомых и болезней растений только в США составляют 4–5 млрд. долларов в год.

Для уничтожения вредных насекомых предложено большое количество инсектицидов, в том числе *хлорорганических*, из которых наиболее широкое применение нашли гексахлорциклогексан и дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ).

Получение технического гексахлорциклогексана (гексахлоран) проводят в жидкой фазе (бензол и хлор) при облучении ультрафиолетовыми лучами. Технический ДДТ, являющийся сложной смесью изомеров, получают конденсацией хлораля (трихлорацетальдегид) с монохлорбензолом в присутствии конденсирующих средств (серная кислота, олеум, фтористый водород и др.).

Сущность реакции *нитрования* состоит в замещении атомов водорода нитрогруппой NO<sub>2</sub> при действии на ароматические соединения азотной кислоты или оксидов азота:

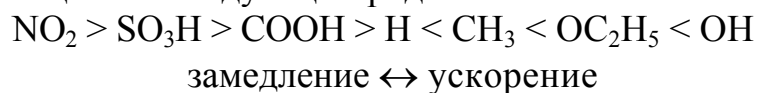


При нитровании азотной кислотой выделяющаяся вода постепенно разбавляет реакционную массу. Это вызывает уменьшение скорости реакции и может наступить момент, когда нитрование прекращается совсем. Поэтому обычно при нитровании применяют

нитрующую смесь (нитросмесь), которая состоит из азотной и серной кислот (на 1 моль азотной кислоты концентрации 50–80 % берут 3–4 моля концентрированной серной кислоты).

Серная кислота в нитросмеси, связывая выделяющуюся в ходе реакции воду, тем самым поддерживает концентрацию азотной кислоты на необходимом уровне. При использовании же разбавленной азотной кислоты становится заметным ее окислительное действие.

В качестве нитрующих агентов применяют также соли азотной кислоты и оксиды азота (в основном диоксид азота). Реакция нитрования практически необратима, и скорость ее велика, причем скорость нитрования производных бензола (как и сульфирования) зависит от имеющихся в бензольном ядре заместителей, которые могут быть размещены в следующий ряд:



Введение нитрогруппы в ароматическое соединение уменьшает константу скорости дальнейшего нитрования в  $10^5$ – $10^7$  раз.

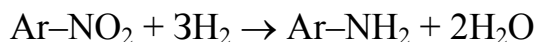
Весьма важным фактором процесса является температура реакционной массы: с повышением температуры на 10 °С константа скорости примерно утраивается.

Полинитросоединения ароматических углеводородов, наряду с нитратами и эфирами азотной кислоты, составляют основную массу бризантных и метательных взрывчатых веществ. В 1881 г. стали известны бризантные свойства тринитрофенола (пикриновая кислота, или мелинит), применявшегося ранее (с 1783 г.) как желтый краситель. Затем было получено более стойкое вещество – тринитротолуол (тол, или тротил), а позже появились тетранитрометиланилин (тетрил), циклотриметилентринитрамин (гексоген), тетранитрат пентаэритрита (пентрит, ТЭН) и другие взрывчатые вещества.

Взрывчатые вещества (ВВ) используются как мощные источники энергии для производства различной механической работы: строительства каналов, углубления дна рек, создания насыпей, туннелей, в горнорудной промышленности, а также для получения боеприпасов. Сочетание весьма ценных для техники свойств таких, как большая стойкость, малая чувствительность к внешним воздействиям чистого тринитротолуола, негигроскопичность, нерастворимость в воде, низкая температура плавления и достаточная мощность при сравнительной дешевизне, сделало тринитротолуол одним из основных взрывчатых веществ.

## *Процессы, основанные на превращении производных углеводов*

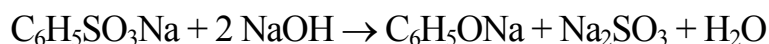
Для восстановления нитросоединений используется или молекулярный водород (в каталитических процессах), или восстановители: железо, цинк, сульфиды и т. д.:



Реакция восстановления нитробензола до анилина экзотермическая; выход анилина близок к стехиометрическому.

*Гидроксилированием* называется процесс введения в молекулу органического вещества группы OH (гидроксила). Полученные при этом соединения носят общее название оксисоединений.

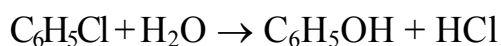
Наибольшее значение имеют фенолы, получающиеся несколькими методами. По одному из методов нагревают натриевую соль бензосульфокислоты с расплавленной едкой щелочью или с ее концентрированным раствором:



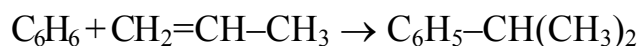
После испарения воды температуру повышают до 320–330 °С и проводят щелочное плавление. Готовый плав через нижний боковой штуцер переводят в «гаситель», в который предварительно залит сульфит натрия. Фенолят натрия при этом переходит в раствор, а труднорастворимый сульфит натрия при охлаждении раствора выпадает в виде мелких кристаллов в осадок. Для разложения фенолята фильтрат подкисляется серной кислотой или сернистым газом:



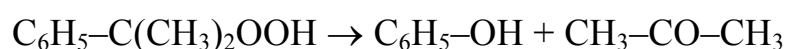
По другому способу фенол получают парофазным каталитическим гидролизом хлорбензола, который проводится при атмосферном давлении взаимодействием паров хлорбензола с перегретым водяным паром при 550–600 °С на катализаторе (хлористый магний активированный медью, нанесенный на силикагель):



В последние годы все большее распространение получает совместное производство фенола и ацетона из гидроперекиси изопропилбензола, известное под названием кумольного метода получения фенола. Исходным сырьем, как во всех предыдущих способах, служит бензол, который алкилированием пропиленом превращается в изопропилбензол (кумол):



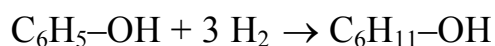
Полученная затем гидроперекись в присутствии небольшого количества кислоты осторожно расщепляется на фенол и ацетон:



Под реакцией *алкилирования* понимают замену одного или нескольких атомов водорода в ароматическом ядре на алкильную группу. Этот процесс осуществляется взаимодействием ароматических углеводородов с олефинами (этиленом, пропиленом, бутиленом и др.), хлористыми алкилами (хлористым метилом, бромистым этилом) или спиртами в присутствии таких катализаторов, как безводный  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и др. При алкилировании бензола высшими олефинами (нониленом, додециленом) получают продукты, используемые после сульфирования в качестве синтетических моющих средств.

Широкое применение получил процесс *гидрирования* ароматических углеводородов, протекающий обычно в паровой фазе под давлением с применением высокой температуры (до  $1350^\circ\text{C}$ ) и различных катализаторов (металлический никель, осажденный на оксиде алюминия).

Так, гидрированием фенола осуществляют производство циклогексанола:



Большое промышленное значение получило *окисление* нафталина во фталевый ангидрид кислородом воздуха в присутствии катализаторов (пятиоксида ванадия, нанесенного на оксид кремния), сопровождающееся изменением углеродного скелета. При этом один из нафталиновых циклов разрывается и частично окисляется.

## ГЛАВА 4

### ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

#### 4.1. Понятие о полимерах, классификация и основные методы получения

К высокомолекулярным соединениям (ВМС) относятся вещества сложного химического строения с высокой молекулярной массой. Подавляющую часть ВМС составляют полимеры, хотя высокую молекулярную массу могут иметь и молекулы веществ неполимерной природы. Основную массу полимеров составляют органические вещества, однако известно большое число неорганических и элементарноорганических полимеров.

Простейшим органическим ВМС является полиэтилен – продукт полимеризации этилена. Исходное вещество – этилен – называется *мономером*, при соединении двух молекул образуется *димер*, при соединении трех молекул – *тример*,  $n$  – молекул – *полимер*. В молекуле полимера химически связаны и закономерно повторяются  $n$  остатков мономера.

*Полимер – это ВМС, молекулы которого (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок.*

Большая молекула, составленная из остатков мономеров, называется *макромолекулой* (или *полимерной цепью*), а сами остатки – *звеньями*. Число звеньев в цепи называется *степенью полимеризации* ( $n$ ). Макромолекулы с высокой степенью полимеризации (десятки и сотни тысяч) называются *полимерами*, а молекулы с низкой степенью полимеризации – *олигомерами*.

В процессе синтеза полимера практически невозможно получить совершенно одинаковые по размеру макромолекулы, а поэтому понятие молекулярной массы для полимеров является средним. В этом заключается важное отличие полимера от низкомолекулярного вещества, так как последнее характеризуется совершенно определенным значением молекулярной массы.

Соединение большого числа одинаковых или разных низкомолекулярных молекул в процессе химической реакции приводит к появлению у полимера целого комплекса новых физико-механических свойств: высокой упругости, эластичности, способности к пленко- и волокнообразованию.

## ***Классификация***

В основе классификации ВМС лежат различные признаки: происхождение, химический состав, структура макромолекул, метод получения, отношение к нагреванию и др.

*По происхождению* различают природные (получены в процессе биосинтеза в клетках живых и растительных организмов), искусственные (выделены из природных материалов) и синтетические полимеры (получены в результате синтеза из низкомолекулярных соединений).

*По химическому строению основной цепи* полимеры классифицируют следующим образом. Если цепь макромолекулы состоит из атомов углерода, то полимер называют *органическим*. Если цепь составлена атомами кремния, фосфора и др., к которым присоединены углеродные атомы или группы, то такие полимеры называют *элементорганическими*. Наконец, если в цепи и в боковых группах атомы углерода отсутствуют, то полимер называют *неорганическим*.

Наиболее широко распространены и более полно изучены органические полимеры, которые, в свою очередь, классифицируются по типу образующих их химических элементов. Если основная цепь макромолекул таких полимеров содержит только атомы углерода, то полимеры называются *карбоцепными*, при этом в составе боковых групп могут находиться атомы водорода, кислорода, азота, серы (полиэтилен, поливинилхлорид, полиметилакрилат и др.). Если основная цепь полимера состоит из атомов углерода и гетероатома (кислорода, азота и серы), то такие полимеры называются *гетероцепными* (полиэфир, полиамиды, полисульфиды и др.).

*По строению макромолекул* различают *линейные, разветвленные* (имеются боковые ответвления от основной цепи) и *шитые, или сетчатые полимеры*, (несколько макромолекул соединены между собой химическими связями).

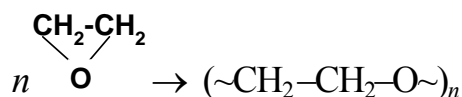
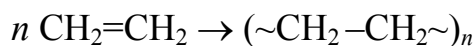
*По отношению к нагреванию* полимеры подразделяют на *термопластичные* (могут неоднократно размягчаться и затвердевать) и *терморезистивные* (при нагревании плавятся, образуя неплавкий, нерастворимый полимер).

По методу получения полимеры подразделяют в зависимости от того, какая реакция лежит в основе их получения.

Синтетические полимеры получают в результате реакций многократного соединения мономерных структурных единиц (звеньев) в одну большую макромолекулу. Реакции их получения по своему характеру подразделяются на *цепные* и *ступенчатые*.

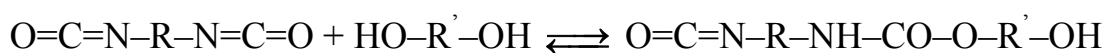
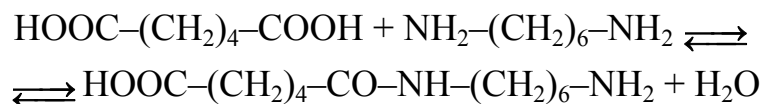
*Цепная полимеризация* включает свободнорадикальные и ионные (катионные, анионные и ионнокоординационные) реакции.

Цепная полимеризация – это реакция соединения друг с другом большого числа мономеров за счет раскрытия кратных связей или циклов в линейные или разветвленные цепи или сетчатые структуры. Элементный состав исходных мономеров и образовавшихся полимеров одинаков, т. е. в результате реакции не происходит выделения каких-либо побочных продуктов:



*Ступенчатый синтез* включает реакции поликонденсации и ступенчатой полимеризации (полиприсоединения).

Ступенчатый синтез представляет собой реакции соединения друг с другом большого числа мономерных или олигомерных молекул путем взаимодействия их функциональных групп с образованием линейных, разветвленных или сетчатых структур. Каждый акт взаимодействия функциональных групп сопровождается выделением низкомолекулярного продукта (поликонденсация) или в них происходит перестройка атомов и групп атомов в одну устойчивую молекулярную структуру без выделения такого продукта реакции (ступенчатая полимеризация):



## ***Основные методы получения полимеров***

*Радикальная полимеризация* протекает под влиянием свободных радикалов, образующихся в начале процесса и реагирующих далее с нейтральными молекулами с образованием новых реакционноспособных радикалов. Радикальная полимеризация имеет три характерные для цепных реакций стадии: инициирование, рост и обрыв цепи.

На стадии *инициирования* в системе генерируются свободные радикалы под действием тепла (*термическое инициирование*), света (*фотоинициирование*), радиоактивного облучения (*радиационное инициирование*), в результате распада химических инициаторов (*химическое радикальное инициирование*) и др.

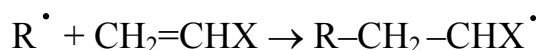
*Термическое инициирование* применяется редко, так как связано с большими затратами энергии, и при этом плохо поддаются регулированию как сам процесс реакции, так и свойства готового полимера.

*Фотоинициирование* заключается в возбуждении молекулы мономера при поглощении кванта света и образовании свободных радикалов. В отличие от термической полимеризации скорость фотополимеризации не зависит от температуры, так как энергия активации ее значительно ниже. Скорость реакции растет с увеличением интенсивности облучения.

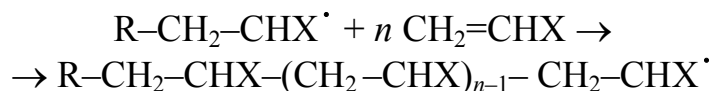
*Радиационная полимеризация* аналогична фотополимеризации. Скорость ее также растет с увеличением интенсивности облучения и не зависит от температуры. Скорость радиационной и фотополимеризации может быть увеличена добавлением веществ, которые легко распадаются под действием радиационного излучения или света (так называемые сенсibilизаторы полимеризации), например полигалогениды  $CCl_4$ ,  $C_2Cl_6$ .

Термический, фото- и радиационный способы инициирования цепной реакции полимеризации либо малоэффективны, либо сопровождаются протеканием побочных явлений (разветвление, деструкция цепей и т. д.). Поэтому чаще всего применяется *химическое инициирование*, которое осуществляется за счет *инициаторов* – специально вводимых в систему веществ, легко распадающихся при нагревании на радикалы ( $R^*$ ). Наиболее распространенными инициаторами являются перекиси, азо- и diaзосоединения. Образующиеся радикалы реагируют с молекулой мономера, которая далее становится свободным радикалом и реагирует со следующей молекулой мономера:





Стадия *роста цепи* представляет собой последовательное взаимодействие растущих свободных радикалов с молекулами мономера, что приводит в итоге к образованию макромолекулы полимера:



Нейтральная молекула образуется в результате *обрыва цепи* в результате столкновения двух растущих макрорадикалов (рекомбинация). Возможно также диспропорционирование таких радикалов с образованием двух нейтральных молекул. Причиной обрыва цепи может быть также присоединение к макрорадикалу низкомолекулярных веществ, присутствующих в системе (инициаторы, ингибиторы и др.).

Реакцию, в которой рост цепи макромолекулы проходит под влиянием ионов, называют *ионной полимеризацией*; а вещества, инициирующие полимеризацию мономеров по ионному механизму, называются *катализаторами*.

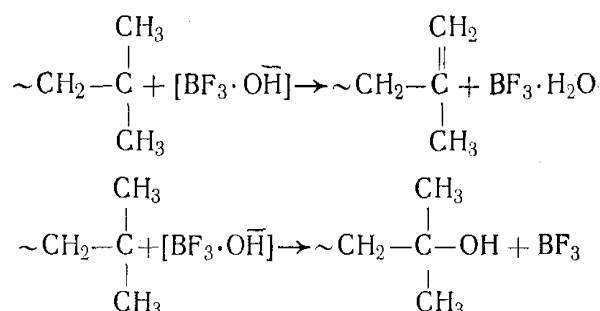
Если каталитическое инициирование приводит к росту цепи под действием карбониевого положительно заряженного иона (карбокатиона), то имеет место *катионная полимеризация*, если рост цепи вызывается отрицательно заряженным углеродным ионом (карбанионом), то происходит *анионная полимеризация*.

Полимеризация под влиянием ионных катализаторов обычно происходит с большими скоростями и приводит к получению полимера большей молекулярной массы, чем радикальные процессы.

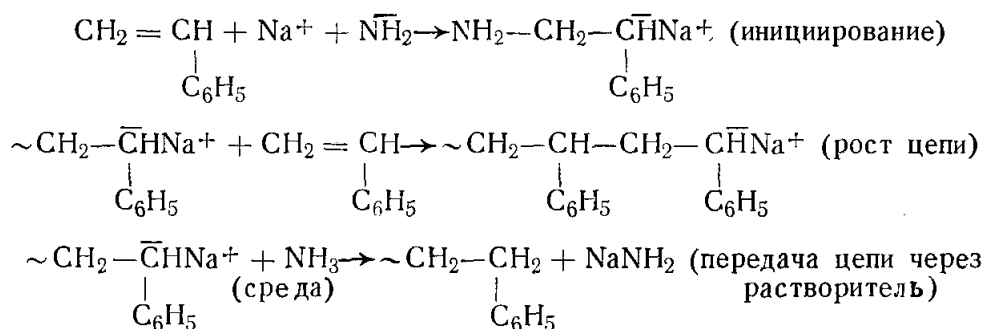
Обычно катализаторами *катионной полимеризации* являются катализаторы Фриделя–Крафтса:  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ , т. е. сильные электроноакцепторные вещества. Они проявляют свою активность в присутствии небольших количеств сокатализатора (например, следов  $H_2O$ ).

На конце растущей цепи всегда находится карбокатион с противоионом. Благодаря поляризации молекулы мономера обеспечивается регулярное присоединение звеньев. Обрыв цепи путем рекомбинации одноименно заряженных ионов невозможен и происходит благодаря перестройке ионной пары, при этом образуется нейтральная молекула полимера с двойной связью на конце и регенерируется исходный комплекс катализатор–сокатализатор.

Возможно также соединение сокатализатора с растущей цепью с образованием ковалентной связи и регенерацией катализатора:



*Анионная полимеризация* является одним из самых ранних освоенных в промышленности методов ионной полимеризации. Так, еще в 1932 г. в СССР впервые в мире был осуществлен промышленный синтез полибутадиенового каучука анионной полимеризацией бутадиена с металлическим натрием. Наиболее активны в реакциях анионной полимеризации мономеры с электроноакцепторными заместителями, например акрилонитрил  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ . Катализаторами при этом являются вещества, легко отдающие электроны: щелочные металлы, их алкилы, гидриды, амиды, а также различные основания. Полимеризация стирола в среде жидкого аммиака в присутствии амида натрия протекает по следующей схеме:

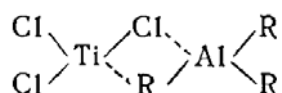


Отрицательный заряд карбаниона и положительно заряженный противоион перемещаются вдоль цепи, а каждая молекула мономера внедряется между этими зарядами. В результате получается макромолекула с регулярным чередованием звеньев. Обрыв цепи при анионной полимеризации происходит обычно путем ее передачи на растворитель или мономер.

Анионная полимеризация дает возможность получения «живущих» полимеров, которые сохраняют на концах анионы в течение длительного времени и способны инициировать полимеризацию при дальнейшем добавлении мономера. При этом происходит выравнивание

размеров отдельных макромолекул и образование монодисперсных полимеров.

*Ионнокоординационную полимеризацию* обеспечивает применение комплексных катализаторов Циглера – Натта, которые называются стереоспецифическими катализаторами. Их широкое практическое использование началось после осуществления полимеризации пропилена и других  $\alpha$ -замещенных олефинов. Стереоспецифические катализаторы представляют собой комплексы, образующиеся при взаимодействии алкилов металлов I - III группы Периодической системы Д. И. Менделеева с галогенидами переходных металлов IV - VIII группы. Типичным катализатором является комплекс триалкилалюминия и хлорида титана:



Координационный механизм полимеризации включает в качестве первой стадии образование  $\pi$ -комплекса между мономером и титаном, что обеспечивает определенное расположение мономера. Внедрение каждого следующего мономерного звена происходит в указанный комплекс, и, таким образом, растущая цепь полимера как бы отодвигается от катализатора, чего не наблюдается в радикальной или других видах ионной полимеризации. Поэтому при координационной полимеризации происходит не только химически регулярное соединение звеньев, но и одновременно обеспечивается правильно чередующееся в пространстве расположение заместителей при атомах углерода основной цепи полимера.

Все рассмотренные случаи полимеризации осуществлялись по механизмам цепных реакций. Практически они реализуются разными способами: полимеризацией в блоке или массе газообразного, жидкого или твердого мономера, в растворе мономера, эмульсии или суспензии мономера. Тип технического осуществления полимеризации оказывает существенное влияние на свойства получающихся полимеров и изделий из них.

Другой категорией реакций получения полимеров являются ступенчатые процессы, к которым относятся поликонденсация и ступенчатая полимеризация.

В этих реакциях растущие цепи полимеров после каждого акта присоединения являются устойчивыми частицами, процесс образования

полимера протекает ступенями, молекулярная масса нарастает постепенно. Исходные и полученные в результате поликонденсации молекулы устойчивы и могут быть выделены. Однако они содержат на концах реакционноспособные группы и могут участвовать в дальнейших реакциях конденсации друг с другом или с другими мономерами.

При линейной поликонденсации двух мономеров для получения максимально возможной высокой молекулярной массы полимера необходимо соблюдать равенство концентраций исходных компонентов. Увеличение концентрации одного из них резко снижает степень поликонденсации, так как функциональные группы избыточного мономера действуют как ингибиторы и останавливают реакцию на ранних стадиях, т. е. до образования полимера.

Ступенчатая (или миграционная) полимеризация по своим основным закономерностям и структуре образующегося полимера сходна с линейной поликонденсацией. Присоединение каждого последующего мономера к растущей цепи, которая тоже является устойчивой частицей, осуществляется путем перемещения (миграции) водорода.

## **4.2. Важнейшие полимерные материалы**

Важное значение в промышленности имеют природные и синтетические высокомолекулярные органические соединения, химические волокна, пластмассы, каучуки, резина, лаки, клеи и др. Они обладают совокупностью свойств: высокой прочностью при малом удельном весе, эластичностью, тепло- и звукоизоляцией, коррозионной и химической стойкостью и др. Подобная универсальность свойств наряду с легкой обрабатываемостью позволяет изготавливать детали и разнообразные конструкции любой формы, величины и окраски. Без синтетических материалов сейчас немислим технический прогресс в самолето-, машино-, судостроении, радио- и электротехнике, атомной промышленности и др.

### **4.2.1. Химические волокна**

Химические волокна делятся на *искусственные*, получаемые химической переработкой природных полимеров (целлюлозы, белков), и *синтетические*, вырабатываемые из высокомолекулярных соединений, синтезируемых из мономеров. Почти до начала XX в. для изготовления волокна и тканей на его основе использовались только природные волокнистые материалы: хлопок, шерсть, лен,

натуральный шелк, конопля, джут и пр., однако они не всегда удовлетворяют предъявляемым требованиям как по количеству, так и по качеству.

Химические волокна используются для получения товаров бытового назначения (ткани, трикотаж, заменители кожи и пр.) и высококачественных технических материалов (корд, транспортерные ленты, фильтрующие, ионообменные спецткани и др.).

В производстве различных типов химических волокон имеется много общего, хотя каждый метод одновременно обладает своими характерными особенностями. Принципиально процесс производства химических волокон, вне зависимости от исходного сырья, можно разделить на следующие 4 стадии.

### ***Получение исходного материала (полупродукта)***

Если сырьем являются природные высокомолекулярные соединения, то их предварительно необходимо очистить от примесей. Для получения синтетических волокон необходимо синтезировать полимеры. Исходные полимеры должны обладать следующими свойствами: линейным строением молекул, ограниченной молекулярной массой (обычно  $\sim 15\,000\text{--}300\,000$ ), отсутствием примесей, снижающих прочность волокна.

### ***Приготовление прядильной массы***

Прядильный раствор определенной концентрации (7–25 %) и вязкости готовят растворением полимера в растворителе (щелочь, ацетон, спирт и пр.); прядильный расплав получают нагреванием до температуры плавления полимера, плавящегося без разложения (полиамиды и полиэфиры). Перевод полимера в растворенное или расплавленное состояние обеспечивает при последующем формовании ориентирование молекул вдоль оси образующихся волокон. Растворы и расплавы тщательно очищают фильтрованием от механических примесей и пузырьков воздуха и затем подают на формование. На этой стадии добавляют различные соединения, придающие волокну окраску, матовость и т. д.

### ***Формование волокон***

Формование волокон производится продавливанием прядильной массы (раствора или расплава) через фильеру – нитеобразователь, представляющий собой металлический колпачок, в доньшке которого

имеется множество мельчайших отверстий. Каждая струйка, выходящая из отверстия фильеры, затвердевает с образованием элементарного волокна.

Различают *три способа формования* (прядения): мокрое прядение из раствора; сухое прядение из раствора и из расплава. В процессе мокрого прядения отверждение струек происходит в осадительной ванне (раствор электролитов) вследствие коагуляции полимера. Сухое прядение из раствора характеризуется отверждением струек в токе теплого воздуха вследствие удаления растворителя из прядильного раствора. Сухое прядение из расплава производится в токе холодного воздуха или инертного газа; при охлаждении происходит отверждение струек полимера.

Дальнейший процесс формования, независимо от способа отверждения струек, осуществляют *вытягиванием* элементарных волокон при помощи наматывающих приспособлений (бобины, ролика, центрифуги). При формовании и вытягивании происходит ориентация линейных цепей макромолекул вдоль оси волокна, что и обуславливает прочностные свойства волокна (рис. 2).

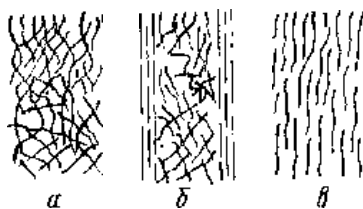


Рис. 2. Ориентация линейных макромолекул при формовании волокна:  
*а* – беспорядочное расположение молекул;  
*б* – частично ориентированное;  
*в* – ориентированное

Сформованные пучки элементарных волокон скручиваются в непрерывную нить или режутся на короткие отрезки (30 – 150 мм), образуя штапельное волокно, из которого затем прядут нити так же, как из хлопка.

### **Отделка волокна**

Эта операция включает удаление примесей тщательной промывкой, отбелку, окрашивание, сушку и некоторую текстильную подготовку (замасливание, кручение, перематывание).

#### 4.2.2. Пластические массы

*Пластическими массами* называют материалы, содержащие в качестве основного компонента высокомолекулярные смолы, способные при повышенных температурах и давлении переходить в пластическое состояние, формоваться под действием внешних сил и сохранять форму при эксплуатации.

Многие пластмассы представляют собой композиционные материалы, в состав которых кроме связующей смолы (или смол) входят наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, смазывающие вещества, пигменты и красители, отверждающие добавки. Каждый из этих компонентов придает пластмассе определенные свойства.

*Связующая смола*, обладающая в процессе переработки текучестью и вязкостью, обуславливает сцепление компонентов в способную формоваться массу, переходящую через короткий промежуток времени в твердое состояние. Содержание смолы в композиции обычно составляет 40–50 %. Многие полимеризационные пластмассы состоят почти целиком из смолы и не содержат наполнителей.

*Наполнители* придают пластмассе ценные эксплуатационные свойства: прочность, термостойкость и пр., а также снижают стоимость пластмассовых изделий.

В качестве наполнителей обычно применяют дешевые, доступные органические и неорганические материалы в виде порошков, волокон, слоистых материалов: древесную муку, сажу, целлюлозу, текстильные очесы, стекловолокно, бумагу, асбест, графит, слюду. Волокнообразные наполнители (стеклянное волокно) обеспечивают высокие прочностные свойства; графит повышает антифрикционные свойства; асбест и слюда обуславливают повышенную термостойкость. Наполнители составляют до 60 % в составе пластмасс.

*Пластификаторы* – вещества, совмещающиеся со смолой (совместимость – это способность смолы растворяться в пластификаторе), снижающие температуру перехода смолы в текучее пластическое состояние и тем самым облегчающие переработку в изделия. Пластификаторы также влияют на механические свойства материалов и повышают долговечность изделий из пластмасс. Увеличение количества пластификатора понижает прочность полимера на растяжение и сжатие, но при этом резко повышается прочность на удар и способность к растяжению. В качестве пластификаторов применяют высококипящие жидкости (реже, низкоплавкие твердые вещества), такие, как фталаты, алкил- и арилфосфаты и др.

*Смазывающие вещества* вводят в композицию для облегчения переработки (выталкивание готовых изделий из пресс-формы). В качестве смазывающих веществ используют соли стеариновой кислоты, воски.

*Отверждающие вещества* способствуют переходу смолы в неплавкое и нерастворимое состояние. Сущность отверждения заключается в сшивке линейных цепей макромолекулы в трехмерную форму с поперечными связями. В качестве отвердителей применяют полиамины и другие вещества, в зависимости от природы исходной смолы.

Пластические массы представляют собой материалы с комплексом ценных свойств, позволяющих решать и сложные задачи современной техники, и обеспечение обилия товаров бытового назначения. Пластмассы сочетают в себе низкую плотность (900–1900 кг/м<sup>3</sup>, а у пенопластов – до 10 кг/м<sup>3</sup>) с высокой механической прочностью; они также прекрасные диэлектрики, устойчивы к действию агрессивных сред, имеют низкую тепло- и звукопроводность. Имеются пластмассы, обладающие малым коэффициентом трения (антифрикционные материалы), и пластмассы с высокими фрикционными свойствами. Существенное достоинство пластмасс – это простота переработки их в изделия с высоким коэффициентом использования материала (до 0,90–0,95, для металлов 0,5–0,6).

Однако пластмассы имеют некоторые специфические недостатки, ограничивающие области их применения. Наиболее существенный недостаток – низкая термостойкость. У большинства пластмасс рабочая температура 60–150 °С, выше которой они деформируются, теряют прочностные свойства. Потеря прочности связана также с их склонностью к старению под действием света, окислителей, агрессивных сред.

К важнейшим *полимеризационным пластмассам* относятся полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, фторопласты и др.

Важную для промышленности группу полимеров составляют *поликонденсационные смолы*, к которым относят фенолоальдегидные, полиамидные, полиэфирные, эпоксидные и др.

### 4.2.3. Каучук и резина

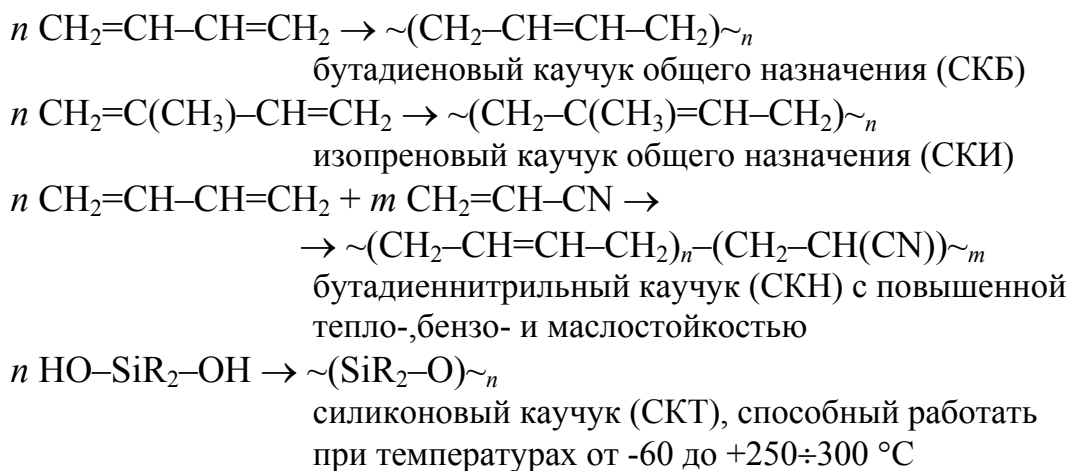
К *каучукам* относят эластичные высокомолекулярные соединения, способные под влиянием внешних сил значительно деформироваться и быстро возвращаться в исходное состояние после снятия нагрузки.



Сохранение упругих свойств в широком интервале температур объясняется тем, что молекулы таких соединений, имеющие линейное строение, в обычном состоянии изогнуты и закручены, но легко вытягиваются и способны обратимо перемещаться друг относительно друга, восстанавливая после снятия усилия свои прежние формы и длину. В настоящее время каучуки подразделяются на натуральные и синтетические.

В течение долгих лет каучук получали только из млечного сока тропического дерева гевеи, называемого *латексом*. Он состоит из частичек каучука – глобул (до 30 %), взвешенных в воде ( $\approx 60$  %), смол, белковых и сахаристых веществ. Непрерывно возрастающий спрос на каучук поставил перед учеными проблему получения синтетического каучука. В 1928 г. эту задачу независимо друг от друга решили советские ученые С. В. Лебедев и Б. В. Бызов. В основу промышленного производства синтетического каучука (СК) был принят метод С. В. Лебедева, осуществившего получение исходного продукта – бутадиена (дивинила) из этилового спирта, который затем в присутствии металлического натрия полимеризуется в каучук.

В зависимости от применения синтетические каучуки и резины на их основе можно условно разбить на две группы: каучуки *общего назначения*, используемые для изготовления шин и большинства других резиновых изделий, и каучуки *специального назначения*. Последние обладают специфическими свойствами, позволяющими их использовать для выпуска резиновых изделий, работающих в более тяжелых условиях, такими, как термостойкость (до  $+250$  °С и даже выше), морозостойкость (до  $-60$  °С и ниже), токопроводимость, химическая стойкость против действия кислот, щелочей, окислителей, органических растворителей, жидких топлив, масел, газов и т. п.:



Изделия из каучука и резины, являющейся продуктом вулканизации каучука, стали незаменимыми в промышленных и бытовых условиях. Это объясняется свойствами, которые присущи резине. Высокая прочность и эластичность обеспечивают смягчение ударов, гашение механических колебаний, что вместе с хорошим сопротивлением истиранию позволяет изготавливать различного рода шины, камеры и резиновую обувь.

**Производство резиновых изделий** состоит из трех основных стадий: приготовление сырой резиновой смеси, формование изделия и его вулканизация.

### ***Получение сырой резиновой смеси***

Главной составной частью сырой резиновой смеси, определяющей свойство будущей резины, является *каучук*. Кроме него в состав смеси вводятся *вулканизирующие* вещества (сера и органические перекиси); *ускорители* процесса вулканизации (дифенилгуанидин  $(C_6H_5NH)_2C=NH$ , тетраметилтиурамдисульфид  $[(CH_3)_2NC(=S)S-]_2$ ); *пластификаторы*, или *мягчители* (дибутилфталат, жирные кислоты, вазелин, сосновая смола, парафин); *противостарители* (фенолы, воск); *активные наполнители* (сажа, диоксид кремния, цинковые белила, каолин); *неактивные наполнители* (мел, тальк, сернокислый барий, ткани, хлопчатобумажный, вязкозный и капроновый корд); *красители*. С увеличением силы сцепления каучука с частицами активного наполнителя возрастает прочность резиновых изделий. Неактивные наполнители, как правило, позволяют снизить стоимость резиновой смеси. *Пластификаторы* способствуют лучшему совмещению каучука с остальными ингредиентами, а также облегчают формование изделий. *Противостарители* вступают во взаимодействие с кислородом, вызывающим старение резины, с большей скоростью, чем каучук, образуя стойкие соединения.

Таким образом, ингредиенты способствуют улучшению технологических свойств резиновых смесей и повышению качества получаемых изделий. Вводя в определенные виды каучука те или иные компоненты и изменяя их количественные соотношения, можно получить резину с заранее заданными свойствами.

### ***Формование***

Для изготовления *деталей, заготовок*, а также некоторых профилированных *изделий* применяются *червячные прессы*. Они

предназначены для выпуска трубок, шнуров, полос, обкладки кабеля и металлических изделий и т. п. Некоторые детали получают раскроем листов резиновой смеси или прорезиненной ткани на специальных машинах.

### ***Вулканизация***

Для закрепления приданной формы все изделия должны быть подвергнуты вулканизации, после чего они приобретают свойства резины. В процессе вулканизации при повышенной температуре (130–160 °С) и давлении в 3–6 атм. сера химически присоединяется к линейным молекулам каучука, «сшивая» их в трехмерную структуру. Вулканизация может быть осуществлена и без давления, с помощью токов высокой частоты или радиоактивного излучения. Варьированием количества серы можно изменить свойства вулканизатов, получая либо мягкую резину, либо эбонит. В результате вулканизации механическая прочность, эластичность и упругость резко увеличиваются, возрастает водо- и газонепроницаемость и стойкость к органическим растворителям и другим химическим соединениям. Карбоксил-содержащие каучуки вулканизируют нагреванием с оксидом цинка, а силиконовые – с перекисью бензоила.

Резина в больших количествах используется для гуммирования (обкладки) с целью защиты металлической поверхности аппаратуры от воздействия кислот, щелочей, растворов солей и других агрессивных сред. После тщательной очистки изделия покрываются двумя слоями клея, а затем наносится резиновая смесь, после чего изделие подвергается вулканизации.

#### **4.2.4. Лаки и клеи**

Одним из самых экономичных и простых способов защиты металлических, деревянных и других изделий от коррозии и разрушений является покрытие их *лакокрасочными материалами*. Кроме того, их используют для получения декоративных и электроизоляционных покрытий на изделиях из металлов и неметаллических материалов (дерево, пластмассы и т. п.).

*Лакокрасочные материалы* – многокомпонентные составы, способные при нанесении тонким слоем на поверхность изделий высыхать с образованием пленки, удерживаемой силами адгезии.

В качестве сырья (исходных материалов) в производстве лаков и красок применяют *пленкообразующие вещества, пигменты,*

*наполнители, пластификаторы, растворители и сиккативы*, а также добавки вспомогательных веществ (стабилизаторы, диспергаторы и др.).

К *пленкообразующим* веществам относятся растительные масла, жирные кислоты растительных масел и синтетические жирные кислоты, битумы, природные и синтетические смолы.

Большинство пленкообразующих веществ (природных и синтетических), применяемых в лакокрасочной промышленности, представляет собой высокомолекулярные полимерные соединения или же превращается в них в процессе пленкообразования. Свойства таких соединений определяются их молекулярной массой, химическим составом и строением молекул, а также типом функциональных групп.

По способу формирования покрытий пленкообразующие вещества подразделяют на превращаемые и непревращаемые. Превращаемые пленкообразователи – это термореактивные полимеры, которые образуют неплавкие и нерастворимые покрытия, приобретая пространственную структуру и переходя в твердое состояние при нагревании, введении катализатора или окислении на воздухе (при высушивании натуральных олиф).

Непревращаемые пленкообразователи образуют плавкие, растворимые покрытия в результате испарения органических растворителей (нитроцеллюлозные, перхлорвиниловые) или воды (водоэмульсионные), а также при нагревании (термопластичные полимеры).

Пленкообразующие вещества, применяемые в производстве лаков и красок, должны обладать следующими свойствами: хорошей растворимостью в органических растворителях (и в воде для водоразбавляемых красок), совместимостью с пластификаторами, наполнителями и другими добавками, способностью к образованию покрытий с заданными защитными и декоративными свойствами.

*Пигменты* – сухие нерастворимые красящие вещества, неорганические или органические, диспергируемые в пленкообразующих веществах для придания краскам, эмалям, грунтовкам и шпатлевкам цвета и непрозрачности. Пигмент сообщает лакокрасочному покрытию определенные механические свойства, устойчивость к действию воды, света и атмосферных влияний.

*Наполнители* – сухие, нерастворимые неорганические продукты со слабой укрывистостью, добавляемые к пигментам при изготовлении непрозрачных лакокрасочных материалов для их удешевления, а также для придания покрытиям требуемых свойств: термостойкости, матовости и противокоррозионности. Наиболее распространены следующие наполнители: барит, или тяжелый шпат ( $\text{BaSO}_4$ ), каолин

( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), тальк ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), мел ( $\text{CaCO}_3$ ), доломит ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), искусственный кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ).

*Пластификаторы* – органические продукты, придающие лакокрасочным пленкам (покрытиям) необходимую эластичность, повышенную стойкость к действию света, теплоты или холода. К пластификаторам предъявляют следующие требования: низкая летучесть, бесцветность, отсутствие запаха, хорошая совместимость со смолами, растворителями, нейтральность. В производстве лаков и эмалей чаще всего применяют дибутилфталат, диоктилфталат, трикрезилфосфат и др.

*Растворители и разбавители* – летучие органические жидкости, применяемые для растворения пленкообразующих веществ, а также для разбавления лакокрасочных материалов до рабочей вязкости перед нанесением на окрашиваемую поверхность. В лакокрасочной промышленности используются алифатические углеводороды, ароматические углеводороды, спирты, кетоны, эфиры простые и сложные, хлорзамещенные углеводороды. Кроме того, существует широкий ассортимент составных промышленных растворителей в виде смесей различных соединений.

*Сиккативы* – соединения некоторых металлов в виде оксидов или органических солей в органических растворителях. Сиккативы служат катализаторами, ускоряющими процесс высыхания олиф, лаков, эмалей, красок, грунтовок и шпатлевок.

*Красители* – органические соединения, растворимые в связующих веществах и растворителях и придающие образующейся пленке цвет с сохранением, как правило, прозрачности.

*Натуральная олифа* получается при длительной варке (при  $120\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$  высыхающих растительных масел (льняное, тунговое), в которые (при этой температуре) вводятся сиккативы. Для получения масляных красок тщательно перетирают смесь пигмента и олифы до получения однородной смеси. *Лаками* называют растворы синтетических смол или высыхающих масел в легколетучих растворителях. При смешении лаков с пигментами получают *эмали*. Природные и синтетические смолы, входящие в состав лаков и эмалей, не только способствуют прилипанию пленки к поверхности, но и повышают ее твердость, блеск, влагостойкость и газонепроницаемость.

За последние годы сильно расширен ассортимент лакокрасочных материалов за счет использования синтетических смол и растворителей, что позволило значительно снизить расход растительных масел.

*Клеи* – химические соединения (однородные и комбинированные), которые при нанесении тонким слоем в определенных условиях склеивают между собой две поверхности.

Склеивание дает возможность без заклепок, болтов и сварки получать без специального оборудования надежные коррозионностойкие соединения разнообразных материалов: металлов, пластмасс, резины, стекла и керамики, пористых материалов, ткани, кожи как между собой, так и в комбинации с другими материалами.

По *составу* клеи делятся на клеи животного происхождения; клеи растительного происхождения и клеи синтетические;

Синтетические клеи, в свою очередь, подразделяются на клеи на основе поликонденсационных смол; на основе полимеризационных смол и смешанные.

К склеивающим веществам предъявляют целый ряд требований, из которых следует отметить эластичность, влагонепроницаемость, сохранение своих механических и физико–химических свойств длительное время при изменении температур и воздействии различных сред.

Клеи отличаются друг от друга не только по своему происхождению и прочности клеевого шва, но и по области применения. К универсальным клеям можно отнести клей БФ (спиртовой раствор фенолоформальдегидной смолы и поливинилбутираля), полиуретановый клей ПУ-2, эпоксидные клеи ВК-32-ЭМ и Л-4 и др. Кроме того, клеи подразделяются на однокомпонентные и многокомпонентные. Составные части последних необходимо смешивать перед самым применением.

Выбор того или иного клея и его применение для склеивания определенного материала должен быть сделан с учетом физико-химических свойств клея, а также свойств материала и вида нагрузки, которой будет подвергаться клеевое соединение во время эксплуатации. Клеевые соединения хорошо выдерживают усилие на сдвиг, но значительно хуже на отрыв. Из преимуществ клеевых соединений необходимо отметить их сравнительно низкую стоимость, отсутствие заклепок, царапин и более равномерное распределение напряжений в силовых конструкциях.

Клеи применяют в производстве фанеры, слоистых пластиков, в ремонтной технике. В авиационной, электро- и радиотехнической промышленности, в ракетостроении все большее распространение находят конструкционные клеи, которые обеспечивают при склеивании металлов прочный клеевой шов, выдерживающий значительные напряжения.

## ГЛАВА 5

### СЫРЬЕ И ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

#### 5.1. Методы фиксации атмосферного азота

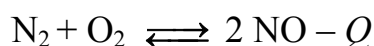
Под *связанным азотом* понимают азот, находящийся в виде различных соединений: аммиака, азотной кислоты и ее солей, карбамида, аминов, аминокислот, белков и т. д.

Азот – один из четырех элементов, без которых невозможно существование живой клетки. Соединения азота играют весьма значительную роль в промышленности. Производства красителей, некоторых пластических масс, химических волокон, взрывчатых веществ и порохов, медикаментов и других продуктов потребляют соединения азота.

Источников связанного азота, имеющих промышленное значение, в природе крайне мало. В Чили и Южной Африке имеются крупные запасы натриевой селитры, истощающиеся в результате интенсивной добычи. Основным же практически неисчерпаемым источником азота служит атмосферный воздух, содержащий примерно  $10^{18}$  т азота. Это количество во много раз превосходит потребности сельского хозяйства для восполнения потерь азота с урожаем различных сельскохозяйственных культур. Однако сами растения или почвенные микроорганизмы, за исключением некоторых бактерий в корнях бобовых, не в состоянии усваивать непосредственно азот атмосферы.

Вследствие большой инертности азота долгое время не удавалось найти способы фиксации его. Лишь в начале XX в. были найдены три метода синтеза соединений из молекулярного азота: дуговой, цианамидный и аммиачный.

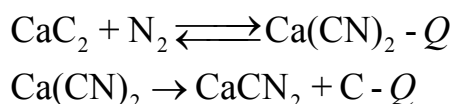
*Дуговой метод* основан на соединении азота с кислородом при высокой температуре (в пламени электрической дуги). В основе этого метода лежит эндотермическая обратимая реакция взаимодействия азота и кислорода, протекающая без изменения газового объема:



Высокая инертность азота приводит к тому, что эта реакция с заметной скоростью начинает протекать лишь при температуре более 1500 К. При повышении температуры увеличивается выход оксида азота (2+), тем не менее при температуре электрической дуги (3000–

4000 °С) выход NO достигает лишь нескольких процентов (4–9 %) . Поэтому дуговой метод, являясь слишком энергоемким, не нашел большого практического применения.

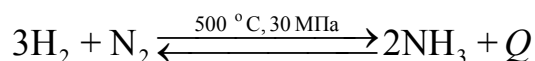
*Цианамидный метод* основан на способности тонкоизмельченного карбида кальция при температуре около 1000 °С взаимодействовать с азотом с образованием цианида кальция, который далее разлагается до цианамида.



Процесс синтеза  $\text{CaCN}_2$  автокаталитичен – наличие цианамида кальция ускоряет процесс его получения и позволяет снизить температуру процесса. Примерно так же, как  $\text{CaCN}_2$ , действуют  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ .

Для азотирования карбида кальция применяют преимущественно периодические ретортные печи. Высокая энергоемкость процесса и общая отсталость производства привели к тому, что теперь доля выпуска связанного азота цианамидным методом весьма незначительна.

*Аммиачный метод* фиксации азота заключается в соединении азота и водорода с получением аммиака по уравнению реакции



Этот метод имеет экономическое и технологическое преимущество перед остальными способами связывания элементного азота. Первый завод по производству синтетического аммиака был построен в 1913 г., и за короткий период (15–20 лет) аммиачный метод практически полностью вытеснил все остальные способы. Мировое производство синтетического аммиака постоянно увеличивается.

## 5.2. Физико-химические основы синтеза аммиака

Производство аммиака состоит из нескольких стадий: получения азотоводородной смеси; ее очистки; синтеза аммиака; отделения аммиака от непрореагировавшей азотоводородной смеси и т. п.



## *Получение азотоводородной смеси*

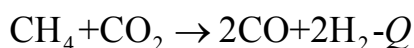
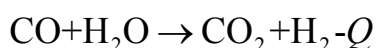
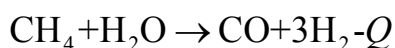
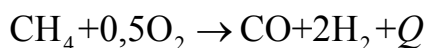
Азот для приготовления азотоводородной смеси получают методом сжижения воздуха с последующей ректификацией, осуществление которой возможно благодаря различной температуре кипения отдельных компонентов. Под атмосферным давлением азот кипит при минус 195,8 °С, кислород – при минус 183 °С. Разница в 12,8 °С вполне достаточна, чтобы жидкий воздух разделить ректификацией на технически чистые азот и кислород.

Водород для синтеза аммиака может быть получен:

- конверсией метана (или его газообразных гомологов) с водяным паром;
- конверсией оксида углерода с водяным паром;
- крекингом метана;
- электролизом воды;
- разделением коксового газа.

Основное значение имеют методы конверсии метана и оксида углерода.

Полученные газы (азот и водород) смешиваются в определенном соотношении и подаются на синтез аммиака. Однако чаще всего процесс синтеза аммиака ведут не из азота и водорода, полученных отдельно, а из азотоводородной смеси, которую обычно готовят конверсией метана и оксида углерода с водяным паром и кислородом воздуха. Полученный таким способом газ носит название *синтез-аза*. Синтез-газ, получаемый из углеводородного сырья, в настоящее время является основным источником получения аммиака и метанола. Производство синтез-газа может осуществляться разными способами, например, высокотемпературной кислородной конверсией или каталитической парокислородной конверсией природного газа. При этом протекают следующие основные реакции:

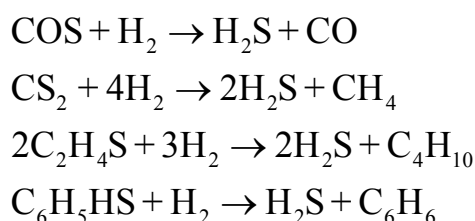


Конвертированный газ имеет следующий примерный состав (объемные %):  $\text{H}_2 \sim 62,0$ ;  $\text{N}_2 \sim 20,0$ ;  $\text{CO} \sim 0,5$ ;  $\text{CO}_2 \sim 17,0$ ;  $\text{CH}_4 \sim 0,3$ .

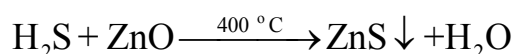
## *Очистка природного и конвертированного газа*

Катализаторы получения синтез-газа отравляются соединениями серы, присутствующими в исходном сырье ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{HS}$  и др.). А катализаторы синтеза аммиака кроме соединений серы отравляются еще оксидом и диоксидом углерода ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Поэтому природные газы, идущие на производство синтез-газа, должны быть тщательно очищены от соединений серы, а конвертированный газ (синтез-газ) необходимо полностью освободить еще и от  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ .

*Очистка природного газа от сернистых соединений* осуществляется в две стадии. Первой стадией является каталитическое гидрирование сернистых соединений на алюмокобальт-молибденовом или алюмоникель-молибденовом катализаторах при  $350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении около 3 МПа. При этом происходит образование сероводорода:



На второй стадии происходит хемосорбционное поглощение сероводорода специальным поглотителем, содержащим оксид цинка:



Этот метод обеспечивает высокую степень очистки. При повышенном содержании сернистых соединений в природном газе применяют дополнительно адсорбционную очистку с использованием синтетических цеолитов (молекулярных сит), таких, например, как NaX. Сорбция производится при комнатной температуре, а регенерация сорбента (десорбция) при нагревании до  $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ .

*Очистку конвертированного газа* осуществляют различными методами:

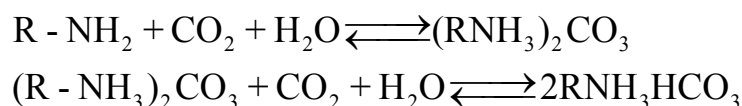
- адсорбцией примесей твердыми сорбентами (применяется в промышленной практике редко);
- абсорбцией жидкими сорбентами;
- конденсацией примесей глубоким охлаждением (используется при получении азотоводородной смеси из коксового газа);

- каталитическим гидрированием (применяется как завершающая стадия очистки для удаления небольших количеств CO, CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>).

Основным методом в промышленной практике является *метод очистки жидкими сорбентами*, в основе которого лежат типичные абсорбционно-десорбционные процессы.

*Очистка от CO<sub>2</sub>* осуществляется преимущественно двумя способами – поглощением растворами моноэтаноламина и горячими активированными растворами поташа (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

В основе абсорбционной очистки моноэтаноламином (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, или для краткости R–NH<sub>2</sub>) лежит способность его образовывать с CO<sub>2</sub> карбонаты и гидрокарбонаты:

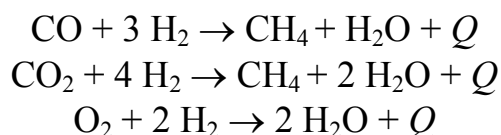


На практике обычно применяют 20 %-й раствор моноэтаноламина, который обладает высокой поглотительной способностью к CO<sub>2</sub>. Если очистку ведут при атмосферном давлении, то степень карбонизации моноэтаноламина не превышает 50 %, а под давлением 2,5–3,0 МПа доходит до 75 %. Отработанные растворы подвергаются нагреву, в результате которого происходит регенерация моноэтаноламина и отдувается диоксид углерода, которая используется, например, в производстве мочевины.

Содержание CO<sub>2</sub> после очистки не превышает 0,1 %. Последующая тонкая очистка газа осуществляется каталитическим гидрированием (метанированием). После этого газ поступает на очистку от оксида углерода.

*Очистка от CO* осуществляется промывкой газа жидким азотом и каталитическим гидрированием. При промывке одновременно с оксидом углерода жидкий азот растворяет метан, аргон, кислород, оставшийся диоксид углерода. После такой очистки содержание CO в газе не превышает 0,002 %. Дальнейшая тонкая очистка газа от CO<sub>2</sub> и CO осуществляется метанированием.

*Метанирование* представляет собой каталитическое гидрирование CO<sub>2</sub> и CO, в основе которого лежат следующие реакции:



Процесс гидрирования осуществляют при температурах  $\sim 300^\circ\text{C}$  и давлении  $\sim 2,8$  МПа на восстановленном таблетированном никель-алюминиевом катализаторе.

### *Синтез аммиака*

В основе процесса синтеза аммиака лежит обратимая экзотермическая реакция, протекающая с уменьшением газового объема. Равновесие этой реакции в соответствии с принципом Ле-Шателье может быть смещено вправо снижением температуры и повышением давления.

Для получения примерно 97 % превращения азота и водорода в аммиак при  $400^\circ\text{C}$  необходимо применять *давление* выше 350 МПа. Но влияние давления на фактический выход аммиака характеризуется затухающей кривой. Поэтому применять очень высокие давления экономически невыгодно.

С понижением *температуры* равновесный выход также увеличивается. Однако при этом падает скорость процесса катализа и, следовательно, общая производительность. Даже при сравнительно высоких температурах активационный энергетический барьер молекул азота слишком велик, и образование аммиака протекает крайне медленно. Для снижения энергии активации процесс синтеза ведут на твердых катализаторах при  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ .

*Катализаторами* синтеза выступают многие металлы, имеющие не полностью застроенные *d*- и *f*-ячейки, – марганец, железо, родий, вольфрам, рений, осмий, платина, уран и др. Высокую активность проявляют железо, осмий, рений и уран. Однако осмий, рений и уран дороги и опасны в работе.

В промышленности используют железный катализатор, промотированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ , который достаточно активен и стоек к местным перегревам. Соединения серы отравляют катализатор необратимо, а кислород и некоторые его соединения (особенно  $\text{CO}$ ) – обратимо, но очень быстро и даже в ничтожно малых концентрациях.

Механизм действия катализатора в процессе синтеза аммиака может быть представлен как ряд элементарных актов:

- диффузия азота и водорода из газового объема к поверхности зерна катализатора и в его поры;
- активированная адсорбция азота поверхностью катализатора;
- адсорбция водорода на адсорбированном азоте, обуславливающая химическое взаимодействие азота и водорода через промежуточные соединения их с катализатором. В соответствии с представлениями электронной теории катализа водород передает свои электроны катализатору, а азот воспринимает их от катализатора, восстанавливая электронное равновесие. Перегруппировка поверхностных соединений проходит последовательно через низшие соединения азота с водородом: имид NH, амид NH<sub>2</sub> и, наконец, аммиак NH<sub>3</sub>;
- десорбция аммиака с поверхности катализатора;
- диффузия газообразного аммиака в общий газовый объем.

Многочисленными исследованиями установлено, что лимитирующей стадией является активированная адсорбция азота.

На выход аммиака оказывает влияние и *объемная скорость*. Для каждого значения объемной скорости имеется оптимальная температура, которой соответствует максимальный выход аммиака, причем с увеличением объемной скорости выход аммиака уменьшается.

Между объемной скоростью ( $V$ ) и выходом аммиака существует определенная связь через производительность катализатора ( $G$ ), под которой понимается съём аммиака (кг) с 1 м<sup>3</sup> контактной массы в течение 1 ч:

$$G = 0,77 \cdot V \cdot N_{\text{NH}_3},$$

где 0,77 – масса 1 м<sup>3</sup> аммиака при нормальных условиях;  $N_{\text{NH}_3}$  – молярная доля аммиака в газе после катализа.

Увеличение объемной скорости от 15000 до 120000 ч.<sup>-1</sup>, т. е. в 8 раз, снижает максимальный выход аммиака менее чем в 2 раза. При этом производительность катализатора увеличивается, так как произведение  $V \cdot N_{\text{NH}_3}$  возрастает. Таким образом, увеличение объемной скорости газа приводит к росту производительности всей установки в целом, но к некоторому уменьшению выхода аммиака за один цикл. Это характерно для многих процессов, при осуществлении которых используют циклические схемы производства.

Синтез аммиака является типичным циклическим процессом, позволяющим непрореагировавшую азотоводородную смесь снова возвращать в производство после выделения из нее образовавшегося

аммиака. Поэтому в таком процессе возможно значительное увеличение объемной скорости.

Выбор объемной скорости решается с учетом экономических соображений. С увеличением объемной скорости производительность в целом возрастает, но при этом возрастает и объем непрореагировавших газов, которые необходимо возвращать в цикл, что вызывает увеличение расхода электроэнергии на транспортировку газов, их нагревание, охлаждение, увеличение размеров трубопроводов и реакционной аппаратуры. Другим серьезным препятствием к увеличению объемной скорости является нарушение автотермичности процесса синтеза: при больших объемных скоростях газа в реакцию вступает меньшая доля азота и водорода и теплоты реакции оказывается недостаточно для поддержания необходимой температуры в колонне синтеза.

*Промышленные способы синтеза аммиака* в зависимости от применяемого давления можно разделить на три группы: под низким давлением до 10 МПа; средним до 20–30 МПа; высоким давлением до 75–100 МПа.

В настоящее время большая часть синтетического аммиака производится в системах среднего давления.

В современных агрегатах синтеза аммиака процесс ведут на плавленных железных катализаторах при 420–500 °С и давлении ~ 32 МПа, объемной скорости 15–25 тыс. ч.<sup>-1</sup>; производительность 1 м<sup>3</sup> контактной массы составляет 20–40 т/сут. Современные аммиачные производства представляют собой комплексы из нескольких систем большой единичной мощности. Это позволяет снизить капиталовложения, наиболее полно утилизировать низко- и высокопотенциальную теплоту процесса и тем самым снизить себестоимость готовой продукции.

Высокопотенциальная теплота топочных и конвертированного газов используется для получения пара высокого давления, применяемого в турбинах, служащих приводом компрессоров. Низкопотенциальная теплота используется для получения технологического пара низкого давления, подогрева воды, получения холода и т. п. В новых системах широко применяют аппараты воздушного охлаждения, позволяющие сократить расходы воды.

Можно выделить следующие основные направления в развитии аммиачного производства:

1) кооперирование азотной промышленности с промышленностью основного органического синтеза на базе

использования природного газа и газов нефтепереработки в качестве сырья;

2) укрупнение как всего производства в целом, так и отдельных систем;

3) стремление понизить применяемые давления за счет повышения активности катализатора;

4) применение колонн синтеза с кипящим слоем катализатора;

5) использование теплоты реакции для получения пара.

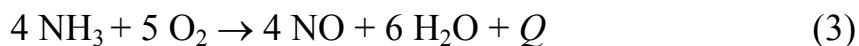
### 5.3. Физико-химические основы производства азотной кислоты

Чистая азотная кислота  $\text{HNO}_3$  при нормальной температуре – бесцветная жидкость, замерзающая при минус  $41\text{ }^\circ\text{C}$ , кипящая при  $86\text{ }^\circ\text{C}$ . Максимальную температуру кипения  $121,9\text{ }^\circ\text{C}$  имеет раствор, содержащий  $68,4\%$   $\text{HNO}_3$ , представляющий собой азеотропную смесь. Азотная кислота – очень сильный окислитель. Многие органические вещества (в том числе животные и растительные ткани) при действии азотной кислоты разрушаются, а некоторые способны воспламеняться. Особенно сильна как окислитель разбавленная  $\text{HNO}_3$ . Концентрированная кислота пассивирует такие металлы, как железо, на этом и основано использование стали как конструкционного материала в производстве азотной кислоты.

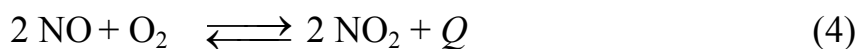
Промышленность выпускает азотную кислоту двух видов: разбавленную с содержанием  $50\text{--}60\%$   $\text{HNO}_3$  и концентрированную, содержащую  $96\text{--}98\%$   $\text{HNO}_3$ . Разбавленная кислота используется в основном для производства азотосодержащих минеральных удобрений, концентрированная азотная кислота – для производства взрывчатых веществ, красителей, пластических масс, нитролаков, киноплёнки и других важнейших продуктов.

Производство разбавленной азотной кислоты из аммиака складывается из следующих стадий:

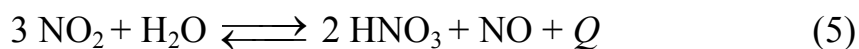
- *контактное окисление аммиака до оксида азота (2+):*



- *окисление NO до  $\text{NO}_2$ :*



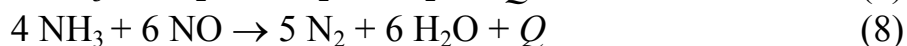
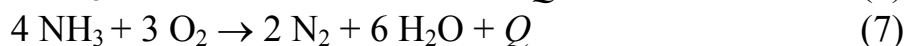
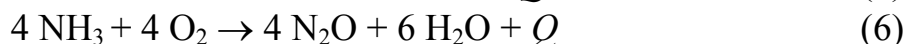
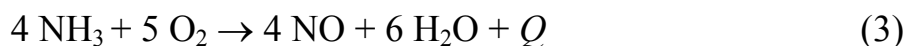
- абсорбция оксида азота (4+) водой с образованием разбавленной азотной кислоты:



Выделяющаяся при этом оксид азота (2+) окисляется до двуоксида и снова абсорбируется.

### ***Контактное окисление аммиака***

При окислении аммиака кроме основной реакции (3) могут протекать и другие процессы, которые приводят к непроизводительному расходованию аммиака.



Равновесие реакций окисления аммиака (3), (6), (7) в условиях производства полностью смещено вправо. Вычисленные для реакции (3) и (7) константы равновесия при 750 °С имеют ничтожно малые значения:

$$K_{(3)} = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 p_{\text{O}_2}^5}{p_{\text{NO}}^4 p_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-60};$$

$$K_{(7)} = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 p_{\text{O}_2}^3}{p_{\text{N}_2}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-76}.$$

Следовательно, превращение аммиака в конечные продукты при 750 °С может достигать почти 100 %. Общая скорость процесса определяется соотношением скоростей реакций (3–8). В отсутствие катализатора наиболее быстрой является реакция окисления до молекулярного азота. Естественно, что в азотнокислотном производстве процесс окисления производят на катализаторах, обладающих избирательностью действия, т. е. на таких катализаторах, которые резко ускоряют реакцию получения NO по сравнению с прочими реакциями окисления аммиака.



В азотнокислотной промышленности в основном применяют *платиновые катализаторы*. Процесс окисления аммиака на платиновом катализаторе относится к числу наиболее быстрых каталитических реакций, известных в настоящее время. В производственных условиях практически полное окисление аммиака достигается за  $(1-2) \cdot 10^{-4}$  с.

Скорость каталитического окисления аммиака зависит от технологического режима процесса и конструкции контактного аппарата. На высокоактивных платиноидных катализаторах процесс протекает в диффузионной области. На менее активных *оксидных катализаторах* при пониженных температурах скорость окисления аммиака определяется скоростью каталитических актов, т. е. протекает в кинетической области.

*Повышение температуры* – эффективное средство увеличения скорости процесса окисления, протекающего как в кинетической, так и в диффузионной области. Однако повышение температуры катализа выше  $\sim 850$  °С снижает выход NO и повышает выход молекулярного азота за счет реакции (7) и других побочных реакций.

На платиновом катализаторе поддерживают температуру от 800 °С при атмосферном давлении до 900 °С при повышенном давлении, при котором время контакта сильно уменьшается и побочные реакции практически не успевают протекать.

На низкоактивных неплатиновых оксидных катализаторах время соприкосновения необходимо увеличивать в десятки раз по сравнению с платиновым, поэтому оптимальной является температура 700–750 °С.

*Повышение давления* ускоряет процесс окисления  $\text{NH}_3$ , так как увеличиваются концентрации реагирующих компонентов в реакционном объеме, уменьшается объем газовой смеси.

Однако при повышенном давлении существенно возрастает унос мельчайших частичек платины с газами, что удорожает товарную кислоту, поскольку платина имеет высокую стоимость, а процесс улавливания микроскопических частичек платины из нитрозных газов после контактного аппарата весьма сложен и не обеспечивает полного устранения потерь платины. Повышение давления требует увеличения толщины стенок оборудования, в результате чего возрастает его стоимость. Поэтому применяют избыточное давление 0,2–1 МПа.

*Состав газовой смеси* влияет на температурный режим и общую скорость процесса, особенно если лимитирует не диффузия, а химическая реакция между  $\text{NH}_3$  и  $\text{O}_2$ . По уравнению реакции (3) на 1 моль  $\text{NH}_3$  расходуется 1,25 моль  $\text{O}_2$ , однако при таком соотношении

компонентов выход оксида азота (2+) не превышает 65 %. Для увеличения степени окисления аммиака на практике применяют соотношение  $O_2 : NH_3 = 1,8 \div 2,0$ ; что соответствует содержанию аммиака в аммиачно-воздушной смеси 9,5–10,5 (об. %). Следует учитывать, что при обычной температуре смесь аммиака с воздухом взрывоопасна в интервале 16–27 %  $NH_3$ . При повышении температуры границы взрывоопасности расширяются.

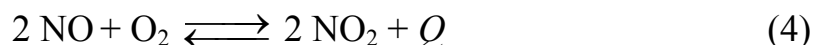
*Промышленные катализаторы процесса окисления аммиака* представляют собой сплав платины с 4 % Pd и 3 % Rh. Платиноидные катализаторы выполняют в виде сеток из тонкой проволоки. На 1 м<sup>2</sup> активной поверхности контактной сетки под атмосферным давлением можно окислить до 600 кг, а при давлении 0,8 МПа – до 3000 кг аммиака в сутки. Однако при работе под давлением 0,8 МПа и более платиновый катализатор разрушается быстрее.

Разрушению катализатора способствуют и многие контактные яды (соединения серы, фосфин и др.), которые, помимо отравления катализатора, снижают его механическую прочность. Примеси (пыль, ржавчина, смазочное масло и т. п.), содержащиеся в газе, также снижают активность и прочность катализатора. Для восстановления активности катализатора его промывают разбавленным раствором соляной кислоты. Все это приводит к тому, что в процессе окисления аммиака катализатор становится рыхлым и мельчайшие частицы его уносятся с потоком газа. Если под атмосферным давлением унос платины на 1 т азотной кислоты составляет 0,04–0,06 г, то при повышенном он достигает уже 0,15–0,20 г. Часть платины улавливается и регенерируется, но и при этом расходы платины составляют значительную часть себестоимости азотной кислоты.

С целью экономии платины применяют двухстадийное контактирование, при котором аммиак частично окисляется на платиноидных сетках, а затем доокисляется в слое зернистого катализатора на основе различных композиций оксидов железа или хрома или солей кобальта.

### ***Окисление оксида азота (2+) до оксида азота (4+)***

Нитрозные газы, полученные при окислении аммиака, содержат кроме оксида азота (2+) и другие оксиды азота, кислород, азот и пары воды. Для получения азотной кислоты оксид азота (2+) необходимо окислить до оксида азота (4+). В соответствии с принципом Ле-Шателье равновесие этого процесса сдвигается вправо при повышении давления и снижении температуры.

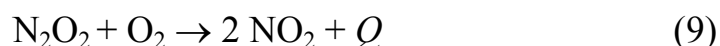


Оксид азота (2+) образуется при температуре ниже 700 °С, а при температуре ниже 100 °С равновесие почти полностью сдвинуто вправо.

Константа скорости процесса увеличивается с понижением температуры, что иногда рассматривают как нарушение закона Аррениуса. В действительности это явление можно объяснить тем, что процесс по уравнению (4) протекает в две стадии. Сначала происходит быстрая обратимая экзотермическая реакция димеризации оксида азота:



Затем окисление димера по экзотермической, практически необратимой (при температуре ниже 100 °С) реакции:



При повышении *температуры* равновесие реакции (8) смещается влево, концентрация димера  $\text{N}_2\text{O}_2$  сильно снижается. Соответственно снижается скорость реакции (9) и общая скорость процесса. Поэтому для увеличения скорости превращения  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  реакционную смесь энергично охлаждают.

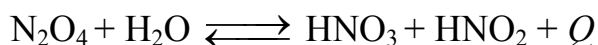
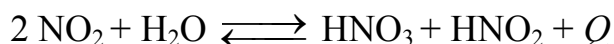
Повышение *давления* способствует сдвигу равновесия по реакции (8) в сторону димера и увеличению скорости реакции (9). Повышается и степень абсорбции  $\text{NO}_2$  (5). Поэтому в последние годы в производстве азотной кислоты перешли от установок под атмосферным давлением к повышенному давлению до 1 МПа.

При окислении оксида азота возможна реакция ассоциации  $\text{NO}_2$  с образованием димера  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Скорость этой реакции очень велика, а равновесие с повышением давления и уменьшением температуры сдвигается в правую сторону.

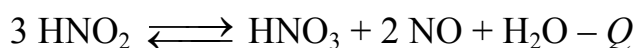
Таким образом, в нитрозных газах, поступающих на абсорбцию, содержатся  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{O}_2$ , пары воды и др.

### ***Абсорбция оксида азота (4+) и ее димера***

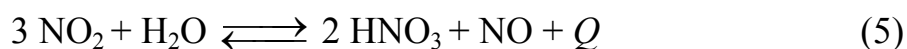
Абсорбция (типичный хемосорбционный процесс в системе газ – жидкость) протекает по уравнениям



Получающаяся при этом азотистая кислота неустойчива и разлагается:



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



В производстве необходимо получать кислоту возможно большей концентрации. Для сдвига равновесия в сторону образования  $\text{HNO}_3$  необходимо снижать температуру, а также повышать давление. При абсорбции оксидов азота используют принцип противотока, т. е. наиболее концентрированный газ встречается с концентрированной кислотой, а в конце абсорбции остатки  $\text{NO}_2$  поглощаются наиболее слабой кислотой.

Вследствие экзотермичности процесса абсорбции температура вытекающей продукционной кислоты обычно составляет не менее  $50^\circ\text{C}$ , поэтому в установках, работающих под атмосферным давлением, получается кислота, содержащая лишь около 50 %  $\text{HNO}_3$ . В установках, работающих под давлением 0,6–0,8 МПа, можно получить 58–60 %-ю кислоту. Поднимая давление до 5 МПа, в установках прямого синтеза  $\text{HNO}_3$  из оксидов азота и кислорода получают кислоту концентрацией 98 %  $\text{HNO}_3$ .

### ***Производство азотной кислоты***

Для получения разбавленной азотной кислоты из аммиака в промышленности до недавнего времени использовали три системы: под атмосферным давлением; под повышенным давлением; комбинированные, в которых окисление аммиака происходит под атмосферным давлением, а окисление оксида азота (2+) и абсорбция  $\text{NO}_2$  водой – под повышенным.

Несмотря на меньшие расходы платины, системы производства кислоты под атмосферным давлением не применяются из-за малой производительности, громоздкости аппаратуры и соответственно

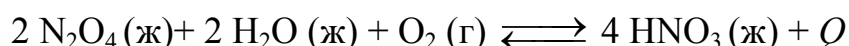
больших капитальных вложений, существенных потерь аммиака и необходимости применения дорогостоящей и не слишком эффективной щелочной очистки отходящих газов от оксидов азота.

Современные установки, работающие под повышенным давлением (от 0,2 до 1 МПа), и комбинированные установки разработаны по принципу энерготехнологических систем, в которых энергия отходящих газов (связанная с их высокой температурой и давлением) и теплота реакции окисления аммиака используются для сжатия воздуха и нитрозных газов, а также получения технологического пара. Этими же схемами предусмотрено более полное использование низко-потенциальной теплоты.

Указанные системы позволяют получить лишь разбавленную азотную кислоту. Для производства взрывчатых веществ, некоторых пластических масс, красителей требуется концентрированная кислота (98 %). Азотную кислоту такой концентрации можно получить или концентрированием разбавленной азотной кислоты, или прямым синтезом.

Отгонкой воды из разбавленной азотной кислоты можно получить лишь 68 %-й раствор, поскольку именно такая концентрация отвечает азеотропной смеси  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Поэтому концентрирование проводят с применением водоотнимающих средств, таких, например, как 92–94 %-я  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В настоящее время значительное применение находит прямой синтез концентрированной азотной кислоты, который протекает по уравнению реакции



В действительности поглощение димера оксида осуществляется разбавленной азотной кислотой, содержащей около 45 % воды. Эта операция осуществляется в автоклаве при 90 °С и 5 МПа. В автоклаве получается так называемый нитроолеум  $\text{HNO}_3 \cdot n \text{NO}_2$ , содержащий до 25 %  $\text{NO}_2$ . После отдувки  $\text{NO}_2$  и получается 97–98 %-я азотная кислота.

#### **5.4. Минеральные соли и удобрения**

##### ***Применение минеральных солей и удобрений***

Минеральные соли – наиболее крупнотоннажный вид химической продукции, потребляемой сельским хозяйством, промышленностью, медициной и в быту. Современное интенсивное

сельское хозяйство невозможно без внесения в почву различных минеральных удобрений, содержащих все элементы, которые в недостаточном количестве имеются в почве для роста растений и плодов. Почти все почвы требуют внесения фосфора, азота и калия и небольших количеств солей Zn, Mn, Cu, B, Mo.

Таким образом, основной потребитель минеральных солей – сельское хозяйство, которое помимо удобрений в больших количествах расходует различные соли, необходимые как средства защиты растений от сорняков, грызунов, насекомых и грибковых заболеваний.

Огромные количества минеральных солей используются и в химической промышленности. Так, поваренная соль служит ценнейшим сырьем в производстве соды, хлора, едкого натра, соляной кислоты, металлического натрия. Сульфат натрия используется для приготовления сульфида натрия, целлюлозы, бумаги, в стекловарении. Многие соли натрия (сульфиты, сульфиды, дихроматы, фториды, фосфаты и т. п.) широко используются в производстве синтетических волокон, красителей и пластических масс, различных химических реактивов, катализаторов, моющих средств и средств обработки кожи, а также в целом ряде других производств.

Металлургическая промышленность применяет некоторые минеральные соли в качестве присадок и плавней при выплавке металла, при обогащении и гидрометаллургической переработке руд.

В производстве строительных материалов соли также являются одним из основных видов сырья. Так, в производстве стекла в огромных количествах расходуются сульфат натрия и сода, соли и оксиды свинца, цинка и бора. Производство цемента основано на использовании известняка – карбоната кальция. В больших количествах расходует карбонат кальция, карбонат магния и некоторые соли хрома огнеупорная промышленность. Разнообразные минеральные соли потребляют также горнорудная, целлюлозно-бумажная, текстильная, кожевенная и фармацевтическая промышленность.

### ***Способы получения солей***

Способы получения солей обычно условно подразделяют на два вида:

1) *добычу природных солей*, основанную на физических методах переработки материалов (растворении, гидросепарации, выпаривании, кристаллизации, флотации и т. п.);

2) *получение солей* из природного минерального сырья, полупродуктов или отходов других производств.

*Добыча природных минеральных солей* заключается

- в извлечении их из природных естественных растворов (рассолов), которые образуют соляные озера (наземные или подземные);
- в горной разработке твердых солевых отложений в коях ;
- в их подземном выщелачивании.

*Извлечение минеральных солей из естественных солевых растворов* основано на различии в растворимости отдельных солей, образующих этот раствор. Во многих случаях процесс получения соли заключается в кристаллизации соли в естественных условиях или в добыче при помощи искусственных плоских бассейнов, в которых за счет испарения воды происходит садка солей.

*Выемку соли в коях* ведут открытым или подземным способом, в зависимости от глубины залегания пласта. Таким путем добывают каменную соль, сульфат натрия, соли калия (сильвинит) и магния (карналлит) и т. п.

*Подземное выщелачивание* основано на добыче соли в виде искусственно приготовленного рассола. Таким путем добывают поваренную соль.

*Технологические схемы производства* почти всех солей содержат типовые процессы, общие для солевой технологии.

К *подготовительным операциям* относятся дробление, обогащение, сушка сырья, растворение и т. п.

*Завершающие стадии* процесса включают растворение, фильтрацию, отстаивание, выпаривание, кристаллизацию, сушку готового продукта и т. п.

Собственно же *образование* минеральных солей происходит при химических процессах: обжиге, выщелачивании, обменном разложении, реакциях нейтрализации и т. п.

Основные технологические приемы интенсификации процессов: энергичное перемешивание фаз, тонкое измельчение и обогащение твердого минерального сырья, использование высоких температур и т. п. Характерная особенность солевой технологии – практически полное отсутствие каталитических процессов.

*Сырьем для производства солей*, помимо различных природных минералов, служат полупродукты химической промышленности и различные промышленные отходы.

В основе производства солей из полупродуктов химической промышленности лежат реакции нейтрализации. Таким путем получают большинство азотных удобрений из кислот и щелочей (сульфат аммония, нитраты аммония, натрия и калия). Многие соли образуются в

качестве побочных продуктов других производств. Так, при получении глинозема из нефелина в качестве побочных продуктов выделяются сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и поташ ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Нитрат натрия или кальция получают, улавливая содой или известковым молоком нитрозные газы в производстве азотной кислоты.

### ***Классификация минеральных удобрений***

*Минеральными удобрениями называют соли, содержащие в своем составе элементы, необходимые для питания, развития и роста растений и вносимые в почву для получения высоких урожаев.*

Минеральные удобрения классифицируют по их агрохимическому значению, количеству и видам питательных веществ, растворимости в почвенных водах, физиологическому действию на удобряемые почвы и т. п.

*По агрохимическому значению* минеральные удобрения делят на прямые и косвенные. *Прямыми* называются удобрения, содержащие питательные элементы в виде соединений, непосредственно усваиваемых растениями. *Косвенные* удобрения служат для мобилизации питательных веществ, уже имеющихся в почве, путем улучшения ее физических, химических и биологических свойств. Так, внося молотый известняк или доломит, уменьшают кислотность почвы, а, используя гипс, улучшают свойства солончаковых почв и т. п.

Прямые минеральные удобрения могут содержать одно или несколько питательных веществ. В наибольших количествах под посев вносятся три главных питательных вещества: азот, фосфор и калий. По содержанию этих элементов минеральные удобрения подразделяют на простые и комплексные. В состав простых удобрений входит один из главных питательных элементов. Удобрения, содержащие два или три элемента (комплексные удобрения), называются соответственно двойными и тройными. Последние называются также и полными, поскольку содержат все главные питательные элементы.

В особую группу выделяют *микроудобрения*, содержащие элементы Zn, Cu, Mn, B и др., в очень малых количествах расходуемые растениями.

*По степени растворимости* в почвенных водах удобрения можно подразделить на *водорастворимые* и *растворимые в почвенных кислотах*. В воде растворимы все азотные и калийные удобрения. Эти удобрения наиболее легко усваиваются растениями, но зато и быстрее вымываются из почвы почвенными



водами. К удобрениям, растворимым в почвенных кислотах, относится большинство фосфатов. Они гораздо медленнее переводятся в растворимое состояние, но зато и долго сохраняются в почве.

*По физиологическому действию на удобряемую почву все удобрения делятся на кислые, щелочные и нейтральные. Последние не изменяют рН почвы.*

*По форме удобрения подразделяют на обычные и гранулированные. Гранулированные удобрения менее гигроскопичны, не слеживаются при хранении, не выветриваются при внесении в почву и долго не вымываются дождевой влагой.*

Все производимые химической промышленностью удобрения по содержанию главных питательных веществ делят на *азотные, фосфорные и калийные.*

### ***Фосфорные удобрения***

К фосфорным удобрениям относятся *простой и двойной суперфосфат*, принадлежащий к классу водорастворимых удобрений.

*Сырьем* для производства элементарного фосфора, фосфорной кислоты, фосфорных удобрений и других соединений фосфора служат природные фосфаты: апатиты и фосфориты, содержащие фосфор в нерастворимой форме, главным образом в виде фторапатита  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  или трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

*Апатит* – минерал, входящий в состав изверженных пород. На Кольском полуострове имеются крупнейшие залежи апатито-нефелиновой породы. Апатито-нефелиновую породу, содержащую до 70 % апатита и до 25 % нефелина (нефелин  $(\text{K},\text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – сырье алюминиевой промышленности), разделяют флотацией на апатитовый концентрат, в состав которого входит до 40 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , и нефелиновую фракцию, которая после повторного обогащения содержит до 30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

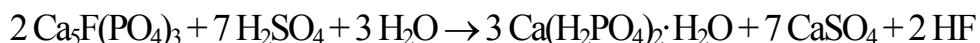
*Фосфориты* – породы осадочного происхождения. Содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфоритах колеблется от 20 до 30 %. Некоторая часть фосфоритов в виде так называемой фосфоритной муки используется в качестве удобрения для кислых подзолистых почв.

Для получения усваиваемых растениями удобрений, применяемых на любых почвах, нужно перевести нерастворимые природные фосфаты в водорастворимые или легко усваиваемые соли. Растворимость фосфатных солей повышается с увеличением их кислотности: средняя соль  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  растворима лишь в сильных минеральных кислотах,  $\text{CaHPO}_4$  растворяется уже в органических кислотах почвы, а наиболее кислая соль (монокальций фосфат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) растворима в воде. Перевод нерастворимых природных солей в растворимые осуществляется разложением их кислотами или нагреванием (например, термическая возгонка фосфора).

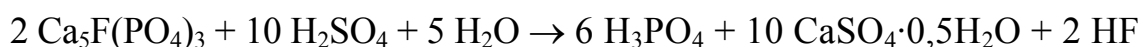
### *Производство суперфосфата*

Химическая промышленность выпускает простой суперфосфат, представляющий собой смесь монокальций-фосфата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и гипса  $\text{CaSO}_4$ , а также двойной суперфосфат – гидратированный монофосфат кальция  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Сущность производства простого суперфосфата заключается в сернокислотном разложении фторапатита, которое представляет собой сложный, многофазный гетерогенный процесс, осуществляемый согласно общему уравнению реакции



В действительности процесс разложения протекает в две стадии. Первая стадия – это реакция обменного разложения, которая идет на поверхности твердых частиц фосфата при избытке серной кислоты, в результате чего образуется свободная фосфорная кислота:



После полного израсходования серной кислоты протекает вторая стадия процесса – разложение оставшегося фосфата накопившейся фосфорной кислотой по уравнению реакции



Образующийся монокальцийфосфат находится сначала в растворе, при перенасыщении которого начинает кристаллизоваться. Вторая стадия процесса, называемая созреванием суперфосфата, протекает очень медленно. Скорость ее зависит от применяемого сырья и

условий процесса (температуры и концентрации серной кислоты) и может продолжаться от 6 до 25 суток.

При разложении фосфатов серной кислотой выделяется большое количество фтороводорода и тетрафторида кремния, при взаимодействии которых образуется кремнефтористоводородная кислота  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Выделившиеся газы направляются на водную абсорбцию или на производство кремнефторида натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

Основным недостатком простого суперфосфата является относительно низкое содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в удобрении. Для получения более концентрированного фосфорного удобрения разложение природных фосфатов производят 70 %-й фосфорной кислотой по уравнению реакции



При этом образуется так называемый *двойной суперфосфат*, который содержит 40–50 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  и относится к более ценным безбалластным удобрениям.

### ***Азотные удобрения***

Азотные удобрения подразделяются на *аммиачные*, содержащие азот в виде катиона  $\text{NH}_4^+$ ; *нитратные*, содержащие азот в виде аниона  $\text{NO}_3^-$ ; *аммиачно-нитратные*, содержащие оба иона, и *амидные*, содержащие азот в форме  $\text{NH}_2$ . Все аммиачные и нитратные соли водорастворимы и хорошо усваиваются растениями, но легко уносятся вглубь почвы при обильных дождях или орошении.

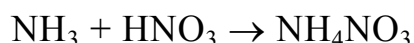
Большинство азотных удобрений получают нейтрализацией кислот щелочами. В качестве примера можно рассмотреть производство основных азотных удобрений – аммиачной селитры и карбамида (мочевины).

*Аммиачная селитра*  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – безбалластное удобрение, содержащее 35 % азота в аммиачной и нитратной формах. Аммиачная селитра может быть использована как удобрение для любых культур и любых почв, но из-за высокой гигроскопичности при хранении кристаллы соли слеживаются в крупные агломераты, что затрудняет внесение их в почву. Для уменьшения слеживаемости селитры ее гранулируют с некоторыми негигроскопичными добавками (нитраты кальция и магния, фосфаты кальция); полученные гранулы припудривают тонкомолотым гипсом, каолином, фосфоритной или костяной мукой. Кроме того, нитрат аммония

огне- и взрывоопасен, что также осложняет применение его в качестве удобрения. Нитрат аммония – одно из основных составляющих многих взрывчатых веществ.

### *Получение аммиачной селитры*

Процесс производства аммиачной селитры складывается из нейтрализации слабой азотной кислоты газообразным аммиаком, упарки полученного раствора и грануляции нитрата аммония:

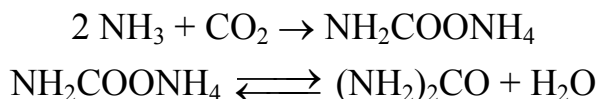


Взаимодействие газообразного аммиака и азотной кислоты – типичный хемосорбционный процесс, протекающий в диффузионной области и сопровождающийся большим тепловыделением. Если вести процесс таким образом, чтобы использовать теплоту реакции на испарение воды, то, применяя 58–60 %-ю азотную кислоту, можно непосредственно получать плав аммиачной селитры (концентрацией 95–97 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), минуя стадию выпаривания.

*Карбамид (мочевина)*  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  – наиболее ценное азотное удобрение, легко усваиваемое растениями, содержащее до 46 % азота.

Карбамид используется не только в сельском хозяйстве, но и для получения карбамидных смол, идущих на приготовление ценных пластмасс, древесностружечных плит, синтетических клеев, составов для пропитки тканей. Карбамид применяется и в фармацевтической промышленности, при очистке нефтепродуктов, для приготовления синтетического волокна и т. п.

*Сырьем* для производства карбамида служат аммиак и диоксид углерода. Синтез карбамида протекает в две стадии. В первой стадии происходит образование карбамата аммония, который далее дегидратируется с образованием карбамида:



Образование карбамата аммония в оптимальных условиях протекает почти полностью и с большой скоростью. Дегидратация же карбамата происходит медленно, не полностью и ускоряется лишь в жидкой фазе. Для увеличения выхода карбамида, наряду с повышенной температурой (180–200 °С), используют давление (18–20 МПа) и

100 %-й избыток  $\text{NH}_3$  сверх стехиометрического, который препятствует образованию побочных продуктов. При этом выход карбамида (по  $\text{CO}_2$ ) составляет 60–70 %.

### ***Калийные удобрения***

В качестве калийных удобрений применяют сырые природные вещества (чаще всего *сильвинит*, представляющий породу состава  $m \text{KCl} + n \text{NaCl}$ , которая содержит 14–18 %  $\text{K}_2\text{O}$ ) и продукты их переработки (хлорид и сульфат калия), а также золу растений.

Из сильвинита получают основное калийное удобрение (хлорид калия) методами галургии, флотационным или комбинированным.

*Метод галургии* основан на использовании различной растворимости хлоридов калия и натрия: с повышением температуры растворимость хлорида калия резко возрастает, а хлорида натрия меняется незначительно.

При получении  $\text{KCl}$  сильвинит обрабатывают насыщенным на холоде раствором обеих солей при повышенной температуре. При этом раствор обогащается  $\text{KCl}$ , а часть  $\text{NaCl}$  переходит в осадок и отделяется фильтрованием. Затем раствор охлаждают, выделяют кристаллы  $\text{KCl}$  и сушат. Полученный технический продукт содержит 52–60 %  $\text{K}_2\text{O}$ . Маточный раствор снова направляют на растворение сильвинита.

*Метод флотации* основан на использовании различной смачиваемости водой минералов сильвина ( $\text{KCl}$ ) и галита ( $\text{NaCl}$ ). Хлорид калия, полученный флотационным методом, имеет гораздо более крупную кристаллическую структуру, чем полученный кристаллизацией, поэтому он меньше слеживается.

## **5.5. Электрохимические производства**

### **5.5.1. Основные направления применения электрохимических производств**

*Электрохимические процессы основаны на взаимных превращениях химической энергии в электрическую и электрической в химическую.*

Электрохимическая промышленность, базирующаяся на электрохимических процессах, включает электролиз водных растворов, электролиз расплавленных сред и производство химических источников

тока (аккумуляторы, гальванические элементы, топливные элементы и др.).

При электролизе водных растворов и расплавленных сред могут быть получены самые разнообразные химические продукты.

**Электролизом водных растворов** хлоридов натрия и калия получают такие многотоннажные химические продукты, как водород, хлор, гидроксиды калия и натрия. Методом электролиза водных растворов осуществляют синтез многих веществ – гипохлоритов, хлоратов, перхлоратов, хлорной кислоты, перманганатов, диоксида марганца, тетраэтилсвинца, гидрохинона, фторпроизводных ряда органических соединений и др.

На электролизе водных растворов основаны гидроэлектрометаллургия и гальванотехника.

**Гидроэлектрометаллургия** – это извлечение металлов из водных растворов их солей путем электролиза. Электролиз обычно служит завершающей стадией ряда металлургических процессов. Электрохимическими методами получают и рафинируют (очищают) медь, цинк, кадмий, марганец, хром, свинец, олово, благородные металлы.

**Гальванотехника** применяется для нанесения на металлические изделия покрытий из металлов или сплавов методом электролиза водных растворов солей металлов с целью защиты от коррозий, повышения твердости и сопротивления механическому износу, с декоративной целью, а также для изготовления и размножения точных металлических копий с различных предметов (гальванопластика).

**Электролиз расплавленных сред** используют в металлургии для производства и рафинирования металлов (легких, тугоплавких, благородных и редких), которые не могут быть получены электролизом их водных растворов. В настоящее время такие металлы, как алюминий, магний, натрий, литий, титан и многие другие, получают только электролизом расплавленных сред. Электролиз расплавов используют также для получения фтора и бора.

**Химические источники тока** – устройства, в которых энергия химической окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию.

К **первичным источникам тока**, энергия которых может быть использована лишь однократно, относятся батареи и гальванические элементы.

*Вторичные химические источники тока* – это аккумуляторы, работоспособность которых восстанавливается пропусканием электрического тока в направлении, противоположном тому, в котором протекал ток при разряде.

В *топливных элементах* «топливо», т. е. восстановитель и окислитель, непрерывно и отдельно подводятся к электродам, в результате чего химическая энергия преобразуется в электрическую.

Электрохимические методы все более широко внедряют в технику очистки сточных вод, в частности, для опреснения сильно-минерализованных вод электродиализом с регенерацией индивидуальных солей, кислот и щелочей.

### 5.5.2. Теоретические основы электролиза

При электролизе химические реакции происходят в электролите – водном растворе или расплаве под влиянием постоянного электрического тока (в некоторых случаях применяется переменный ток: получение диоксида марганца на платиновых электродах).

*Химическая сущность электролиза заключается в окислительно-восстановительных реакциях:*

- *на аноде* (положительно заряженный электрод) анионы отдают электроны, т. е. окисляются;
- *на катоде* (отрицательно заряженный электрод) катионы принимают электроны, т. е. восстанавливаются.

На электродах происходит разряд ионов с выделением продуктов электролиза – газообразных, жидких или твердых электрически нейтральных веществ. В электролите происходит диссоциация новых молекул, и равновесие, нарушенное при разряде ионов, восстанавливается. Если электролиз ведут с растворимым металлическим анодом, то равновесие восстанавливается путем перехода в раствор катионов металла анода (рафинирование металлов).

В электролите обычно присутствует несколько типов ионов, из которых на электроде разряжается тот, который имеет *минимальный стандартный электродный потенциал*; в результате на электродах получают чистые вещества. Очередность разряда ионов теоретически определяется значениями их электродных потенциалов по водородной шкале (см. табл. 4). На практике порядок выделения продуктов электролиза на электродах определяется не только значениями их стандартных электродных потенциалов, но и условиями электролиза:

- *материалом электрода и состоянием его поверхности;*
- *концентрацией электролита;*
- *интенсивностью перемешивания электролита;*

- температурой и др.

Подбором технологических условий электролиза можно изменить очередность разряда ионов и добиться достаточно высокой селективности процесса.

Таблица 4

*Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С*

Электродная реакция	Стандартный потенциал, В	Электродная реакция	Стандартный потенциал, В
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$	-3,024	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^-$	-0,277
$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + e^-$	-2,924	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	-0,250
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$	-2,714	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$	-0,036
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	-2,370	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H} + 2e^-$	0,000
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$	-1,660	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	0,345
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0,763	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2e^-$	0,854
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2e^-$	-0,740	$4 \text{OH}^- + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	0,401
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0,440	$2 \text{Cl}^- - 2 e^- \rightarrow \text{Cl}_2$	1,360

Легкие металлы (литий, калий, натрий, магний, алюминий), а также некоторые тяжелые металлы, например свинец, нельзя получать электролизом водных растворов, так как они более электроотрицательны, чем водород; при электролизе водных растворов солей этих металлов на катоде выделяется водород. Металлы, электродный потенциал которых электроотрицателен, получают электролизом сред, не содержащим водорода, т. е. расплавленных солей, оксидов или гидроксидов металлов.

Электролиз расплавленных сред основан на тех же закономерностях, что и электролиз водных растворов, но отличается высокими температурами процесса – до 1400 °С. Ионизация происходит за счет возбуждения молекул под действием высоких температур.

Теория электролиза базируется на законах Фарадея, устанавливающих зависимость между количеством электричества, прошедшего через раствор (расплав), и массой продуктов электролиза:

$$G_T = E \cdot Q = E \cdot I \cdot t,$$

где  $G_T$  – масса вещества, выделившаяся на электроде, согласно закону Фарадея, кг;  $Q$  – количество электричества, прошедшее через границу электрод-раствор, Кл;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – время электролиза, с;  $E$  – электрохимический эквивалент вещества, т. е. масса вещества, кг, выделившаяся при прохождении 1 Кл=1 А·с.



Для выделения 1 моль-экв любого вещества требуется израсходовать одно и то же количество электричества: 96487 Кл, или 26,8 А·ч. (число Фарадея  $F$ ), тогда

$$G_T = \mathcal{E}_x = E \cdot F,$$
$$E = \mathcal{E}_x / F,$$

где  $\mathcal{E}_x$  – химический моль-эквивалент вещества.

Основными технологическими показателями электролиза и критериями рационального использования электроэнергии служат:

- выход по току;
- степень использования электроэнергии;
- расходный коэффициент по электроэнергии;
- напряжение, приложенное к электролизеру.

*Выходом по току*  $\eta$  называется отношение массы вещества, фактически полученного на электроде ( $G_{\text{пр}}$ ), к массе вещества, которая должна получиться согласно закону Фарадея ( $G_T$ ).

$$\eta = G_{\text{пр}} / G_T$$

Выход по току всегда меньше единицы в результате образования на электродах побочных продуктов, потерь целевого продукта из-за растворения в электролите и взаимодействия с ним и т. д. Доля тока, расходуемого на побочные продукты, а также потери анодного и катодного продуктов неодинаковы и выход по току на аноде и катоде имеет разные значения.

*Степень использования электроэнергии* (выход по энергии)  $\mu$  – это отношение количества электроэнергии  $W_T$ , теоретически необходимого для выделения единицы целевого продукта, к фактически затраченному количеству электроэнергии  $W_{\text{ф}}$ :

$$\mu = W_T / W_{\text{ф}}$$

Теоретический расход электроэнергии ( $W_T$ , кВт·ч) на 1 кг продукта определяют по формуле

$$W_T = V_T Q / G_T,$$

где  $V_T$  – теоретическое напряжение на электролизере, В.

Фактический расход электроэнергии  $W_\phi$  (*расходный коэффициент по энергии*) определяют из выражения

$$W_\phi = V_\phi Q / G_{\text{пр}},$$

где  $V_\phi$  – фактическое напряжение на электролизере, В.

С учетом приведенных уравнений степень использования электроэнергии равна

$$\mu = (V_T / V_\phi) \eta.$$

Из уравнения следует, что степень использования электроэнергии тем больше, чем выше выход по току и чем меньше напряжение, приложенное к электролизеру.

Расход электроэнергии при электролизе определяется *напряжением на электролизере*  $V$  (В). В балансе напряжения на электролизере только теоретическое напряжение разложения не зависит от технологических условий электролиза. Остальные составляющие баланса определяются материалом электрода и его пористостью, плотностью тока, составом электролита, его температурой и др. С целью уменьшения перенапряжения при выделении продуктов подбирают соответствующий материал электродов и обработку его поверхности (например, нанесение покрытий), повышают температуру электролиза.

Промышленный электролиз водных растворов характеризуется значениями выходов по току порядка 80–90 %, коэффициентом использования энергии не более 50–60 % и значительными расходными коэффициентами по электроэнергии, что повышает стоимость продуктов электролиза. Для электролиза расплавов степень использования энергии еще меньше, чем при электролизе водных растворов.

### 5.5.3. Электролиз водных растворов

*Электролиз воды* – хорошо разработанный и освоенный в промышленности способ производства *водорода*. Пока этот способ применяется в сравнительно небольших масштабах из-за большого расхода электроэнергии, и электролитический водород по

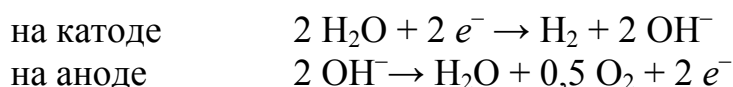
себестоимости еще не может конкурировать с полученным конверсионными методами.

При электролизе воды кроме водорода, выделяющегося на катоде, в качестве ценного побочного продукта на аноде выделяется *кислород*, применяемый в металлургии, химической промышленности и в других отраслях народного хозяйства.

Электролитическое разложение воды проводят в присутствии фонового электролита (кислот, щелочей или солей), так как электрическая проводимость воды весьма мала и составляет  $4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$  (для дистиллированной воды) и  $1 \cdot 10^{-1} \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$  (для водопроводной). Для производства водорода электролиз проводят в водных растворах щелочей, менее агрессивных по отношению к конструкционным материалам электродов и электролизных ванн, чем кислоты (хотя электрическая проводимость кислот выше).

Материалом для катодов служит сталь; иногда для снижения перенапряжения водорода на стальной катод наносят покрытие из никеля, содержащего серу. Анод изготавливается также из стали с никелевым покрытием для защиты от коррозии.

В щелочной среде протекают следующие электродные процессы:

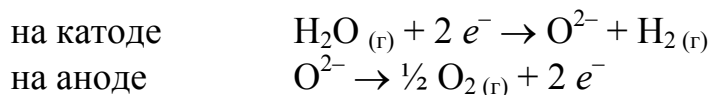


*Фактический расходный коэффициент по электроэнергии* составляет при электролизе воды  $5\text{--}6 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3 \text{H}_2$ , что отвечает степени использования электроэнергии  $\mu = 50\div 60 \%$ .

Для снижения перенапряжения водорода и кислорода на электродах, а также для уменьшения удельного сопротивления электролита электролиз щелочных растворов проводят при повышенных температурах ( $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и давлении  $1\text{--}3 \text{ МПа}$ .

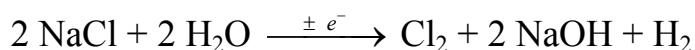
Стоимость электроэнергии составляет  $90 \%$  себестоимости электролитического водорода, причем степень использования энергии низка. Это ограничивает масштабы производства водорода.

Одним из путей снижения расхода электроэнергии и интенсификации производства водорода служит высокотемпературный электролиз водяного пара с применением твердых оксидных электролитов (оксиды циркония, модифицированные оксидами кальция, иттрия, ванадия и др.) при  $800\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$  и напряжении на электролизере около  $1,3 \text{ В}$ . Электрическая проводимость в таком электролите достигается за счет ионов кислорода, образующихся при разложении молекул воды:



При использовании твердого полимерного электролита (перфторуглеродный полимер с ионоактивными сульфогруппами) температура электрохимического разложения водяного пара значительно меньше – около 150 °С, но напряжение на электролизере несколько выше – 1,6 – 1,7 В.

**Электролиз раствора хлористого натрия (NaCl)** – наиболее простой и экономичный метод одновременного получения трех важнейших химических продуктов – *хлора, водорода и гидроксида натрия* с использованием дешевого и доступного природного сырья:



Хлор при нормальных условиях представляет собой газ желто-зеленого цвета с резким удушливым запахом. Хлор применяется как исходный материал для производства хлорорганических растворителей, пластических масс, синтетических каучуков, химических волокон, ядохимикатов. В металлургии хлор применяют для хлорирующего обжига руд, в текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности – для очистки и отбеливания целлюлозы, бумажной массы и тканей. Большие количества хлора идут на очистку и стерилизацию сточных вод и питьевой воды.

Гидроксид натрия – твердое вещество белого цвета, хорошо растворимое в воде. Растворы гидроксида натрия имеют сильно щелочную реакцию. Гидроксид натрия используется в производстве многих химических продуктов, в целлюлозно-бумажном производстве, в производстве искусственных волокон, в металлургии (производство алюминия), в нефтехимической промышленности и др.

Исходным материалом для электролиза служит очищенный от примесей концентрированный раствор (рассол), содержащий 305–310 г/дм<sup>3</sup> NaCl, сырьем для получения которого является каменная соль, озерная соль, природные подземные растворы NaCl.

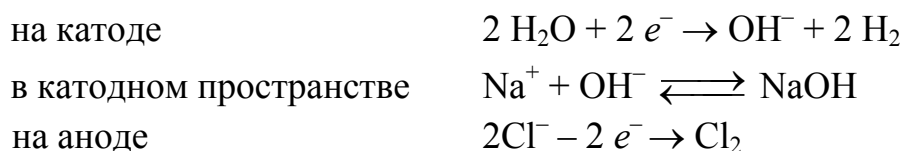
Электролиз раствора NaCl осуществляют двумя методами, различными по электрохимическим процессам на электродах и по аппаратному оформлению: *электролиз с твердым катодом и фильтрующей диафрагмой, электролиз без диафрагмы с жидким ртутным катодом.*

Газообразные продукты – хлор и водород при любом способе отличаются высокой чистотой. При электролизе с жидким ртутным

катодом и третий продукт (раствор гидроксида натрия) имеет высокую концентрацию NaOH. Благодаря чистоте получаемых продуктов, простому и компактному аппаратурному оформлению, а также несложности, одностадийности процесса электролиз раствора NaCl сейчас единственный в мире способ производства хлора и основной способ производства гидроксида натрия.

*Электролиз раствора NaCl с твердым катодом и фильтрующей диафрагмой*

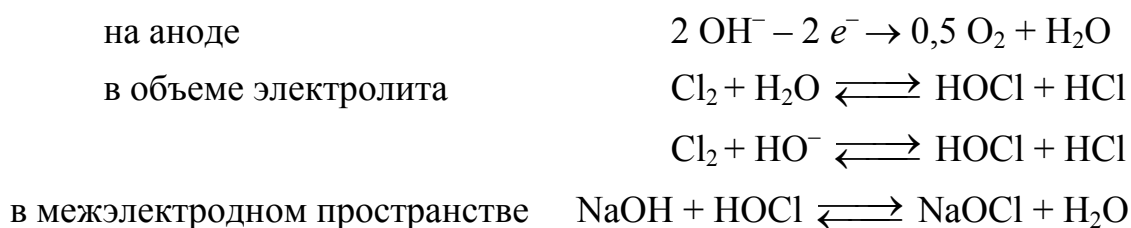
При прохождении постоянного электрического тока через электролит, содержащий ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , последовательность разряда этих ионов на электродах первоначально определяется величинами их стандартных электродных потенциалов. На катоде происходит исключительно выделение водорода, поскольку потенциал разряда натрия имеет высокое электроотрицательное значение:



Материалом катода является сталь. Снижения потенциала перенапряжения можно достичь применением пористых графитовых катодов, для упрочнения и гидрофобизации пропитанных политетрафторэтиленом и активированных солями меди или серебра.

Материалом для анодов ранее служил графит. Сейчас применяют оксидно-рутениевые аноды (композиция из оксидов титана и рутения, нанесенных на титановую основу). Стандартный потенциал хлора более электроположителен, чем  $\text{OH}^-$ -ионов, но на угольных и оксидно-рутениевых анодах  $\text{OH}^-$ -ионы разряжаются с большим перенапряжением; поэтому основной анодный процесс – выделение хлора.

В промышленных условиях при электролизе раствора NaCl наряду с основными реакциями идут побочные:



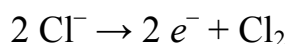
Побочные реакции снижают выход по току основных продуктов и повышают расходные коэффициенты по электроэнергии. Условия электролиза и конструкция электролизеров направлены на минимальное протекание побочных реакций и достижение максимального выхода по току целевых продуктов. Для этого электролиз реализуют в электролизерах с вертикальными фильтрующими диаграммами при противотоке движения электролита и  $\text{OH}^-$  - ионов.

Корпус ванны, обычно прямоугольный, разделен на катодное и анодное пространства пористой диафрагмой из асбеста, модифицированного полимерными веществами. Диафрагма плотно прилегает к перфорированному (с множеством отверстий) или сетчатому стальному катоду. В анодном пространстве расположен оксидно-рутениевый анод. Очищенный рассол подают в анодное пространство, и вследствие гидростатического давления он фильтруется через диафрагму и катод в катодное пространство. Из катодного пространства непрерывно отводят водород и раствор гидроксида натрия, а из анодного пространства – хлор.

Выход по току продуктов электролиза составляет 96 %.

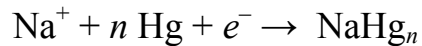
#### *Электролиз раствора хлорида натрия с ртутным катодом*

Глубоко очищенный концентрированный раствор  $\text{NaCl}$  подают в наклонный удлиненный электролизер, по дну которого самотеком, противотоком рассолу, движется ртуть, служащая катодом. Над ртутью расположен горизонтальный оксидно-рутениевый (или перфорированный графитовый) анод, погруженный в рассол, на котором выделяется хлор:



Анолит, содержащий около  $270 \text{ г/дм}^3$   $\text{NaCl}$ , выводится из электролизера совместно с хлор-газом, от которого отделяется в сепараторах и продувочных колоннах. Хлор после сушки передают потребителю, а обесхлоренный рассол после очистки и донасыщения вновь возвращается в электролизер.

На ртутном катоде водород выделяется с большим перенапряжением (потенциал разряда иона  $\text{H}^+$  на ртутном катоде составляет 1,7–1,85 В). Натрий выделяется на ртутном катоде с образованием химического соединения – амальгамы натрия, которая непрерывно отводится с поверхности анода, растворяясь в избытке ртути:



Амальгама натрия из электролизера перетекает в наклонный реактор - разлагатель, где движется противотоком дистиллированной воде, подаваемой в количестве, обеспечивающем получение 45 % - го раствора NaOH. Раствор гидроксида натрия отделяют от водорода и передают потребителю. Ртуть, вытекающую из разлагателя, перекачивают в электролизер.

Метод электролиза с ртутным катодом требует особо тщательной очистки исходного циркулирующего рассола, так как примеси магния, железа, кальция и других металлов снижают перенапряжение водорода на ртутном катоде, что может привести к нарушению катодного процесса и к взрывам.

Электролиз с ртутным катодом дает высококонцентрированный, химически чистый раствор гидроксида натрия. Но использование ртути вредно для здоровья людей, поэтому для получения растворов NaOH начали применять электролиз раствора NaCl с ионообменной мембраной, разделяющей катодное и анодное пространства. Этот метод более сложен по аппаратному оформлению и эксплуатации аппаратуры, но он значительно безопаснее, чем ртутный. Мембранный метод, так же как и диафрагменный, можно считать малоотходным технологическим процессом.

#### 5.5.4. Электролиз расплавов

Электроотрицательные металлы (литий, калий, кальций, натрий, магний, алюминий и др.) не могут быть выделены из водных растворов на твердых катодах, и в промышленности их получают исключительно электролизом расплавов солей, оксидов, гидроксидов или их смесей. При электролизе металлы получают преимущественно в расплавленном виде.

Расплавленные электролиты в основном подчиняются тем же электрохимическим закономерностям, что и водные растворы, хотя электролизу расплавов присущи и некоторые специфические особенности.

Электролиз расплавов осуществляется при высоких температурах, нижний предел температуры ограничивается застыванием электролита или металла. Практически применяемые температуры лежат в интервале от 310 до 1400 °С.

Энергия электрического тока используется: для разложения вещества, расплавления электролита и компенсации тепловых потерь. Для того чтобы электролиз шел при сравнительно низких

температурах, в качестве электролита применяют сложные легкоплавкие смеси.

### ***Производство алюминия***

Алюминий относится к легким цветным металлам, плотность его при 20 °С составляет 27 г/см<sup>3</sup>, температура плавления – 660 °С. Он обладает высокой электропроводностью и теплопроводностью. В окислительной среде, на воздухе, на алюминии образуется плотная окисная пленка, придающая ему коррозионную стойкость. Алюминий стоек против азотной и органических кислот. Для увеличения механической прочности и литейных качеств алюминий сплавляют с другими металлами. Наибольшее распространение нашли сплавы алюминия с медью, магнием и марганцем, называемые дюралюминами, а также сплавы с кремнием – силумины.

Сочетание легкости с прочностью, высокой электро- и теплопроводностью сделали алюминий и его сплавы важнейшими конструкционными материалами в самолетостроении, автостроении, транспортном машиностроении, в электротехнике, для изготовления двигателей внутреннего сгорания и т. д. В химической промышленности алюминий и его сплавы используются для изготовления труб, резервуаров, аппаратуры.

Выдающаяся роль в изучении теоретических основ и технологии электролитического производства алюминия принадлежит нашему соотечественнику П. П. Федотьеву, исследования которого получили мировую известность и всеобщее признание.

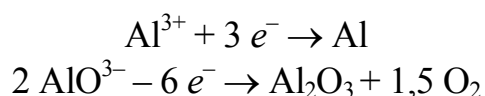
*Сырьем* для производства алюминия являются глинозем (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) высокой степени чистоты. Производство алюминия осуществляется из глинозема, растворенного в криолите (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). Криолит как растворитель удобен потому, что он достаточно хорошо растворяет Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; не содержит более положительных ионов, чем алюминий; достаточно электропроводен; обеспечивает выделение тепла, необходимого для плавления электролита; дает с глиноземом сплавы, температура плавления которых (935 °С при содержании в криолите 15 % глинозема) много ниже температуры плавления чистого глинозема (2050 °С).

Практически электролиз ведут при содержании в электролите 10 – 12 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при температуре 950–1000 °С, в ваннах с обожженными анодами. Дно ванны, выложенное из угольных блоков с присоединенным токоподводом, является *катодом*. Над ванной



подвешиваются *обоженные угольные аноды*, частично погруженные в электролит. Выход по току 88–90 %, расход энергии 15–20 тыс. квт·ч / 1 т Al.

Глинозем в расплаве диссоциирован на ионы  $Al^{3+}$  и  $AlO^{3-}$ . При прохождении через электролит постоянного электрического тока, поддерживающего его в расплавленном состоянии, на катоде разряжаются ионы  $Al^{3+}$ , с образованием расплавленного металла, собирающегося на дне ванны. На аноде происходит разряд ионов  $AlO^{3-}$ :



Выделившийся на анодах кислород окисляет их. Для установки новых анодов необходима остановка ванны, а это связано с нарушением технологического режима. Поэтому ванны с *самообжигающимися угольными анодами*, работающие без смены анодов, почти вытеснили ванны с обоженными анодами.

Анод в таких ваннах состоит из алюминиевой обечайки, в которую загружена анодная масса (смесь антрацита, кокса, каменноугольной смолы и пека). В верхней части анода масса находится в пластическом состоянии, в нижней части, подверженной действию высоких температур, – в твердом. По мере сгорания анод опускается, масса в нем спекается и превращается в угольный блок. Алюминиевая обечайка периодически наращивается и ее догружают электродной массой. Ток к аноду подводится с помощью токоподводящих шин, через стальные штыри, забитые в тело анода. При сгорании анода нижний ряд штырей вынимается и они забиваются в новый ряд вверху. Таким образом, самообжигающиеся электроды являются электродами непрерывного действия.

*Извлечение алюминия из ванны* производится один раз в трое – четверо суток или сливом алюминия через чугунный сифон в ковш, расположенный вне ванны ниже уровня металла, или отсасыванием алюминия в ковш, находящийся под вакуумом.

Алюминий подвергается затем переплавке в слитки. Лучшие сорта алюминия содержат 99,8 % Al, остальное – железо и кремний. Для получения металла, содержащего 99,99 % Al, технический алюминий подвергают рафинированию.

## ГЛАВА 6

### СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ СИЛИКАТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

#### 6.1. Сырье, типовые процессы и применение изделий силикатной промышленности

Силикатная промышленность разделяется на ряд самостоятельных отраслей, главными из которых являются производство керамики и огнеупоров, производство вяжущих веществ и производство стекла.

Задачей технологии силикатов является получение искусственным путем различных минералов или их смесей и изделий из них, а также стекол и изделий из них. Свойства большинства силикатов обусловлены строением их молекул, основным структурным элементом которых является тетраэдрическая группа  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Для этой структуры характерна высокая прочность связи между ионами  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , благодаря которой большинство силикатов обладают высокой твердостью и тугоплавкостью. Кроме того, общими для силикатов свойствами являются химическая устойчивость, огнеупорность, а также сравнительная дешевизна благодаря доступности сырья.

#### *Сырье*

Сырье для силикатной промышленности широко распространено в природе. Это – глины, мергели (осадочные горные породы, переходные от известняков к глинам и содержащие 50–80 % карбонатов кальция и магния и 20–50 % глинисто-песчаного материала), известняки, мел, доломит, кварцевый песок, туф, кварцит, полевой шпат и т. д. Как сырье также могут быть использованы отходы черной и цветной металлургии и ряда химических заводов – доменный шлак, сланцевая зола, нефелиновый шлак глиноземного производства и т. п.

Большинство этих сырьевых материалов и вырабатываемых силикатной промышленностью изделий содержат силикаты, алюмосиликаты или другие соли кремневой кислоты. Необходимо отметить, что в настоящее время технология силикатов включает получение многих минералов и изделий, не содержащих кремнезем и его соединения, например, получение высокоогнеупорных оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MgO}$ ;  $\text{CaO}$ ;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{BeO}$ ) и специальных изделий из них – керметов (керамических материалов, включающих металлы и высокоогнеупорные оксиды). Производство этих материалов и изделий

условно относят к технологии силикатов, благодаря сходству применяемых методов производства.

### *Типовые процессы технологии силикатов*

Технологические схемы производства различных силикатов (керамических изделий, огнеупоров, вяжущих веществ), как правило, складываются из однотипных процессов и операций. Это чисто *механические* операции – дробление, размол, смешение твердых материалов при подготовке сырьевой смеси и *физико-химические процессы*, происходящие при высокотемпературной обработке шихты с образованием тех или иных минералов или их смесей.

*Подготовка сырьевой смеси* в производстве силикатов имеет целью обеспечить высокую интенсивность последующих высокотемпературных процессов. Для этого производится тонкое измельчение твердых сырьевых материалов, расчет и дозировка их, перемешивание шихты, ее увлажнение, брикетирование (или формование) и сушка отформованных изделий, способствующая сохранению однородности шихты, а также формы изделия при обжиге (производство керамики).

Центральной стадией производства всех силикатов является *высокотемпературная обработка шихты*, при которой происходит синтез минералов. В качестве кислотных оксидов наиболее часто применяются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а в качестве основных оксидов –  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и др. При нагревании силикатной шихты, включающей эти оксиды (в виде карбонатов, алюмосиликатов, гидратов), последовательно происходят следующие элементарные процессы:

- удаление влаги физической и гидратной;
- кальцинация (удаление конституционной воды и углекислого газа);
- разрыхление кристаллических решеток, их перестройка вследствие полиморфных превращений;
- диффузия реагентов, образование твердых растворов;
- спекание, плавление, кристаллизация из расплавов, возгонка;
- образование новых химических соединений.

### *Продукция*

Продукция силикатной промышленности – различные строительные материалы (цемент, стекло, кирпич, черепица, облицовочные плиты); огнеупоры, электро-, тепло- и

звукоизоляционные материалы, химически стойкие материалы, а также изделия для электро-, радио-, телевизионной и оптической промышленности, химическая и хозяйственная посуда, тара, художественные изделия, предметы домашнего обихода. Все это имеет огромное значение для народного хозяйства.

## 6.2. Керамика

**Керамикой** называют изделия, изготовленные из керамических масс формованием или отливкой с последующей сушкой и обжигом до спекания.

**Керамические массы** – смеси различной влажности, как правило, включающие глину.

Керамические материалы и изделия можно разделить на следующие основные группы в соответствии с областями их применения:

- **Строительная керамика** – изделия, предназначенные главным образом для кладки зданий и сооружений: строительный кирпич (обычный и пустотелый), кирпичные блоки, кровельная черепица, каменный товар (клинкерный кирпич, керамические плитки для полов, канализационные трубы и т. п.).

- **Облицовочные материалы** – изделия, предназначенные для внутренней и наружной отделки зданий: облицовочные кирпич и плитка.

- **Огнеупоры** – материалы, сохраняющие свои механические свойства при высоких температурах (выше 1000 °С) и предназначенные для постройки различных частей промышленных печей и аппаратов, работающих в условиях высокотемпературного нагрева.

- **Тонкая керамика** – группа изделий, главным образом фарфоровых и фаянсовых, применяющихся в быту (хозяйственная посуда, раковины, художественные декоративные изделия), в лабораторной технике (химическая посуда и аппаратура), в электротехнике (электротехническая керамика) и т. д.

- **Специальная керамика** – группа изделий со специальными свойствами, применяющихся в радио- и авиапромышленности, приборостроении т. п.

По характеру черепка, полученного при обжиге, керамические изделия принято подразделять:

- на пористые изделия с непросвечивающимся черепком, дающие неоднородный по структуре тусклый излом, поглощающие воду (при отсутствии покрытия глазурью);

- на изделия со спекшимся черепком, дающие блестящий твердый излом, не поглощающий воду.

В технологии керамических изделий различают *грубую керамику*, к которой относятся строительные материалы и огнеупоры, изготовленные из грубозернистых керамических масс, обладающие пористым черепком с неоднородной структурой, и *тонкую керамику*, к которой относятся спекшиеся или мелкопористые изделия с однородной структурой черепка – фарфор, фаянс, специальная керамика.

**Сырье для производства керамики** можно разделить на три основные группы:

- пластичные материалы;
- непластичные, или отошающие, добавки;
- минерализаторы и плавни.

*К пластичным материалам*, т. е. таким, которым после замешивания с водой можно придавать любую форму, сохраняемую при сушке и обжиге изделия, относятся в основном *глины*.

Глины являются основным сырьем для керамики. Состав глин колеблется в широких пределах; они содержат алюмосиликаты, оксиды железа, кальция, магния, щелочных металлов, титана. Основным минералом, входящим в состав глин, является каолинит:  $Al_3O_2 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ .

Пластичность глины зависит от степени дисперсности частиц глинистого материала. Наиболее дисперсны и, следовательно, более пластичны так называемые «жирные» глины. Однако пластичный материал – глина редко применяется в чистом виде (без добавок), так как при сушке и обжиге она дает большую усадку.

Для уменьшения пластичности и усадки керамических масс к глине добавляют отошающие добавки. В качестве *отошающих добавок* применяются кремнеземистые материалы (кварц, песок) и брак керамических изделий.

*К плавням (или минерализаторам)* относятся вещества, добавление которых способствует появлению жидкой фазы и снижает температуру спекания керамической массы. Благодаря присутствию жидкой фазы при обжиге увеличивается плотность черепка и улучшаются механические свойства изделия.

В качестве плавней в основном применяются легкоплавкий полевой шпат  $[(K_2O, Na_2O)_2 Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2]$  и карбонаты ( $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ), которые обладают высокой температурой плавления, но образуют с компонентами керамической массы легкоплавкие соединения. Добавки плавней применяются главным образом при изготовлении изделий с плотным каменистым черепком – фарфора, фаянса, облицовочных плиток и т. д.

**Производство керамических изделий** включает следующие основные операции:

- 1) приготовление керамической массы;
- 2) формование массы;
- 3) сушка;
- 4) обжиг;
- 5) глазурирование и декорирование изделий.

1). *Приготовление керамической массы* производят смешением исходных материалов, прошедших предварительную подготовку. Подготовка сырья заключается в обогащении сырья, дроблении и тонком размоле компонентов смеси. Смешение производят с добавлением воды в различных количествах, в зависимости от способа формования, в шнеках-смесителях, мешалках.

2). *Формование* керамической массы производится несколькими методами, в зависимости от количества добавляемой воды. *Сухой* или *полусухой* способ заключается в прессовании изделий в формах из порошкообразной массы, увлажненной до содержания воды 4–16 % на механических или гидравлических прессах.

*Пластичный* способ (влажность массы 16–25 %) заключается в формовании тестообразной массы машинным способом в шнековых и других прессах.

Формование литьем ведут, применяя жидкую керамическую массу – *шликер* – суспензию, содержащую 30–35 % воды. Этим способом формуют в основном изделия тонкой и специальной керамики.

3). *Сушку* отформованного изделия осуществляют в камерных, туннельных сушилках.

4). *Обжиг* является самой ответственной стадией в производстве керамических изделий. При обжиге, в результате сложных физико-химических превращений и химических реакций, керамическая масса превращается в готовое изделие с твердым черепком.

Обжигаемое изделие проходит в печи ряд периодов в соответствии с изменением температуры:

- подогрев, при котором удаляется механически связанная и гигроскопическая влага;
- прогрев с удалением химически связанной, гидратной воды;
- собственно обжиг, при котором происходит спекание и образуется камневидный черепок;
- охлаждение обожженного изделия.

Максимальная температура обжига составляет, например: для обычного строительного кирпича – 1050–1100 °С, кислотоупорной керамики – 1250–1320 °С, огнеупоров – 1350–1650 °С.

*Печи для обжига керамических изделий* бывают периодического и непрерывного действия. Камерные печи периодического действия применяются для обжига изделий, вырабатываемых в небольших масштабах (специальная керамика, художественные изделия). А для обжига строительной, облицовочной, огнеупорной керамики применяются главным образом кольцевые и туннельные печи непрерывного действия.

#### *5). Глазурование и декорирование изделий*

Для придания водонепроницаемости и твердости, а также для декоративных целей фаянсовые и фарфоровые изделия, относящиеся к группе тонкой керамики (фарфор обладает твердым спекшимся черепком, непроницаемым для воды и газа; фаянс обладает более пористым черепком и пропускает воду), покрывают глазурью. *Глазурь* представляет собой прозрачную или окрашенную стеклообразную легкоплавкую массу. По химическому составу глазури являются щелочными, щелочноземельными или другими алюмосиликатами.

### **6.3. Вяжущие вещества**

***Вяжущими*** называют порошкообразные минеральные вещества, образующие при смешении с водой пластичную, удобную для формования массу, которая со временем затвердевает в прочное, камневидное тело. По основному назначению и свойствам вяжущие вещества разделяются на три группы:

- *воздушные вяжущие* способны твердеть и сохранять прочность только на воздухе, используются для приготовления строительных и штукатурных растворов (воздушная известь), строительных и архитектурно-декоративных деталей (гипс);
- *гидравлические вяжущие* (гидравлическая известь, цемент) способны твердеть и сохранять прочность на воздухе и в воде,

применяются для изготовления сборных бетонных и железобетонных конструкций надземных, подземных и гидротехнических сооружений;

- *кислотоупорные вяжущие* после твердения устойчивы к действию минеральных кислот; различают кислотоупорные цементы, бетоны и замазки.

В строительной практике вяжущие вещества применяются в виде строительных смесей нескольких типов:

*цементного теста* – смесь вяжущего вещества с водой;

*строительного раствора* – смесь вяжущего вещества, воды и мелкого наполнителя (песка);

*бетонной смеси* – смеси вяжущего вещества, воды, мелкого и крупного наполнителей (песок, гравий, щебень). Отвердевшая бетонная смесь называется *бетоном*; бетон, армированный сталью, – *железобетоном*.

**Сырьем** для производства вяжущих веществ служат природные материалы и некоторые промышленные отходы. Из природных материалов используются гипсовые породы (гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ангидрит  $\text{CaSO}_4$ ), известковые породы (известняк, мел, доломит), глинистые породы – глины и мергели, кварцевый песок, бокситы. Из промышленных отходов для производства вяжущих материалов применяют металлургические шлаки, шлам глиноземного производства, шлам производства едкого натра, содержащий карбонат кальция, и т. д.

Для придания цементам заданных свойств и для их удешевления применяют различные добавки к вяжущим – *гидравлические*, содержащие активный кремнезем, повышающие водостойкость цемента и способствующие их твердению под водой; *пластифицирующие* поверхностно-активные вещества, повышающие эластичность цементного теста; *инертные наполнители* (песок, известняк, доломит), *кислотостойкие* (гранит) и т. д.

### ***Производство портланд–цемента***

Портланд–цемент занимает первое место среди всех вяжущих веществ по масштабам производства и потребления. Портланд–цемент изготавливается из сравнительно доступного и дешевого сырья; изделия из него обладают высокой механической прочностью, полной воздухоустойчивостью, высокой морозостойкостью.

Портланд–цемент представляет смесь следующих основных минералов – трехкальциевого силиката  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (37–60 %), двухкальциевого силиката  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (15–37 %), трехкальциевого



алюмината  $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (7–15 %), четырехкальциевого алюмоферрита  $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (10–18 %).

Технологическая схема и оборудование производства портланд-цемента являются типичными для технологии большинства вяжущих материалов. Портланд-цемент получают обжигом до спекания (максимальная температура обжига 1400–1450 °С) точно дозированной смеси глины и карбоната кальция с последующим тонким измельчением полученной спекшейся массы, называемой *клинкером*. В заводской практике при расчете шихты исходят из заданных процентных соотношений главных окислов в клинкере.

Производство портланд-цемента складывается из двух самостоятельных процессов:

1) *производства полуфабриката – клинкера*, включающего подготовку сырьевой смеси и ее обжиг;

2) *помола клинкера с добавками, складирования и упаковки* портланд-цемента.

Существуют два способа подготовки сырьевой смеси – мокрый и сухой. *Мокрый способ* наиболее распространен и заключается в подготовке материалов (глины и известняка) в присутствии воды, а по *сухому способу* материалы размалывают и перемешивают в сухом виде.

Обжиг сырьевой смеси производят в барабанных вращающихся печах, отапливаемых угольной пылью, газообразным топливом или мазутом, причем топливо сжигается внутри печи. Сырьевой шлам движется противотоком горячим топочным газам. При этом последовательно происходят испарение воды, дегидратация минералов, диссоциация известняка и химические реакции между образующимся основным окислом  $\text{CaO}$  и составляющими глиняного компонента  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В зоне спекания при 1450 °С происходит окончательное формирование цементного клинкера. Полученный клинкер охлаждается холодным воздухом до 50–60 °С в колосниковых холодильниках, расположенных под печами, и подается на склад, где вылеживается некоторое время для гашения (гидратации) свободной извести. Вылежавшийся клинкер совместно с гидравлическими или инертными добавками и добавкой гипса, регулирующей сроки схватывания, размалывают в трубных цементных мельницах. Цемент хранится в железобетонных силосах, снабженных аэрирующими днищами, через которые в период разгрузки силоса нагнетается воздух, разрыхляющий цемент.

## 6.4. Стекло

### *Свойства стекол, их виды и применение*

Общими свойствами стекол являются *оптические характеристики* (прозрачность, однородность оптических показателей в больших кусках и неизменность их во времени, возможность путем изменения химического состава получать стекла с заданными оптическими свойствами), *высокая химическая устойчивость* к действию кислот, солевых растворов, *высокая твердость*, *низкая теплопроводность*. Недостатками стекла как конструктивного материала являются *хрупкость* и плохая *термическая стойкость*.

Стекла классифицируют по их применению и по химическому составу.

подавляющее большинство стекол являются многокомпонентными (см. табл. 5). Однокомпонентным стеклом, состоящим только из кремнезема, является кварцевое. Непрозрачное кварцевое стекло получают из кварцевого песка (содержащего 99,5 %  $\text{SiO}_2$ ); прозрачное – из горного хрусталя (99,9 %  $\text{SiO}_2$ ) путем плавления в электропечах.

### *Технология варки стекла*

*Сырьевые материалы* для производства стекла должны содержать кислотные, щелочные, щелочноземельные и другие оксиды, из которых образуется стекломасса и получаются стекла с заданными свойствами. Такими материалами являются кварцевый песок, борная кислота и бура, сода, сульфат натрия или поташ ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), известняк или мел, магнезит, барит ( $\text{BaSO}_4$ ) или витерит ( $\text{BaCO}_3$ ), каолин ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), сурик ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) или свинцовый глет ( $\text{PbO}$ ), углекислый цинк, нефелин [ $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ], полевые шпаты (алюмосиликаты натрия, калия, кальция), а также стекольный бой и отходы других производств, например доменные шлаки.

Кроме того, в производстве стекла применяют *осветлители* для удаления газовых включений из стекломассы ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), *обесцвечиватели* ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Se}$ , соединения кобальта и марганца), *глушители* для получения матовых, молочных, опаловых стекол и эмалей (фосфорнокислые соли, соли фтора), *красители*, образующие в стекле истинные и коллоидные растворы, *восстановители* и т. д.

Таблица 5

*Примерный состав некоторых бытовых и промышленных стекол*

Виды стекла	Компоненты, входящие в состав стекла, %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Листовое оконное*	70 – 73	1,5 – 2	8 – 10	3 – 4	14 – 15	–	–	–
Бутылочное белое*	69 – 72	3 – 4	9 – 10	2 – 4	15 – 16	–	–	–
Сортовое посудное	73 – 75	–	6 – 10	0 – 3	15 – 16	0 – 3	–	0 – 1
Хрусталь	55 – 77	–	–	–	–	10 – 13	30 – 35	–
Химически стойкое	68 – 70	3 – 5	6 – 8	1 – 2	8 – 10	5 – 6	–	2 – 3
Оптическое**	47 – 65	–	–	–	–	6	45	–
Светотехническое *** (рассеивающие)	69 – 73	4 – 6	4 – 5	–	11 – 16	2 – 6	–	–
Электровакуумное ****	69 – 70	–	5 – 6	3 – 4	12 – 13	4	–	–
Стекловолоконное	48 – 56	10 – 18	5 – 16	0 – 8	0,5 – 2	–	–	6 – 13

**Примечание**

Отдельные виды стекол включают и другие компоненты:

\* Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – до 0,5 %;

\*\* As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,25 %;

\*\*\* ZnO – до 6 %, F – 4–9 %;

\*\*\*\* BaO – 5 %.

Технологический процесс получения стекла складывается:

- 1) из подготовки сырья;
- 2) варки стекла в стекловаренных печах;
- 3) изготовления изделий из стекла.

**Подготовка сырья** состоит в механическом или химическом обогащении основного сырьевого компонента кварцевого песка, в сушке материалов, их дроблении и тонком измельчении и приготовлении стекольной шихты по заданному рецепту. Для ускорения варки шихту тщательно перемешивают и иногда брикетируют.

**Варка стекла** – высокотемпературный процесс, состоящий из нескольких стадий: силикатообразования, образования стекломассы (расплава), дегазации, гомогенизации и студки стекломассы.

Стадия *силикатообразования* заканчивается при 900–1000 °С. К концу стадии в шихте не остается индивидуальных компонентов. Основная масса газов, образовавшихся при диссоциации известняка, барита или других исходных материалов, улетучивается и образуются

спекшаяся масса силикатов (силикатов кальция, магния, натрия, калия или других металлов) и зерен избыточного свободного кремнезема.

Стадия *образования стекломассы* происходит в интервале 1000–1200 °С и заключается в растворении избыточных зерен кварца и силикатов в щелочном силикатном расплаве. Этот процесс требует больше времени, чем силикатообразование. К концу процесса стекломасса становится жидкой, прозрачной, но она еще неоднородна, т. е. содержит большое количество газовых включений.

*Дегазация и гомогенизация* проводится при 1450–1500 °С. При минимальной вязкости стекломассы происходит удаление видимых газовых включений (дегазация, или осветление) и достижение полной однородности (гомогенизация).

*Студка*, или охлаждение, стекломассы до 1050–1250 °С сопровождается постепенным повышением вязкости расплава до вязкости, допускающей формирование изделия (рабочая вязкость).

Скорость процесса варки стекла зависит от множества факторов. Важную роль играет повышение температуры в период осветления и гомогенизации стекломассы. Ускорению варки способствуют и увеличение содержания в шихте легкоплавких компонентов, введение в шихту *ускорителей* варки – фтористых соединений, борного ангидрида, мышьяковистого ангидрида в смеси с нитратами натрия или калия. Ускорители снижают температуру плавления жидкой фазы, увеличивают реакционную способность шихты, разрушая кристаллические решетки компонентов, способствуют растворению газов в расплаве, ускоряя провар и осветление стекломассы.

*Стекловаренные печи* разделяются на горшковые печи периодического действия небольшой производительности, применяющиеся для варки некоторых специальных сортов стекла – оптического, хрустального, художественного, и ванные печи непрерывного действия, применяющиеся для варки большинства стекол.

***Изготовление изделий из стекла*** состоит из двух стадий.

Первая стадия (*выработка*) заключается в получении изделия из расплавленной стекломассы, имеющей температуру около 1200 °С, разнообразными приемами формования – выдуванием полых изделий, вытягиванием в листы, трубки и длинные нити, прокаткой между вальцами, подобно металлу, прессованием.

Вторая стадия (*обработка*) заключается в придании изделию окончательной формы, совершенствовании его поверхности (шлифование, полировка), отделке, украшении.

Между этими двумя стадиями осуществляют *отжиг*, т. е. нагрев отформованного изделия до температуры в пределах 500–560 °С, при которой исчезают остаточные напряжения в изделии без деформации его.

Стекло, применяемое как конструктивный материал в химической технике, должно обладать химической и термической устойчивостью. Из химически стойких стекол изготавливают разнообразные химические аппараты для лабораторных и полужаводских установок, а также части для промышленных аппаратов. Большое применение в химической технике имеет кварцевое стекло, обладающее высокой термической стойкостью, огнеупорностью до 1000 °С и высокой химической устойчивостью к действию кислот.

## ГЛАВА 7

### СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

#### 7.1. Руды и подготовка их к металлургическим процессам

*Металлургией* называют отрасль промышленности, производящую металлы, и науку о способах получения металлов из руд и другого сырья.

Металлургическое производство возникло в глубокой древности. До начала XVIII в. человечеству было известно только 9 металлов (золото, серебро, медь, ртуть, железо, свинец, олово, сурьма и висмут). Такие металлы, как алюминий, никель, магний, хром, марганец, стали получать только в конце XIX – начале XX вв.

Прежде других металлов были получены олово и свинец, как сравнительно легко восстанавливаемые из оксидов, но они не были пригодны для изготовления орудий труда и оружия. Освоение производства сплава меди с оловом являлось началом новой эпохи в истории материальной культуры, называемой бронзовым веком. Бронза оказалась прочным и твердым сплавом, пригодным для изготовления всевозможных изделий. Совершенствование правильных печей создало возможность выплавлять из руд железо, которое вытеснило бронзу и в виде чугуна и различных сплавов железа стало основой развития промышленности, транспорта и сельского хозяйства.

Основателем металлургии как науки был М. В. Ломоносов, впервые давший научное обобщение накопленного опыта и заложивший основы теории металлургического производства.

#### *Классификация металлов*

Металлы составляют большую часть всех элементов в таблице Д. И. Менделеева. Следует отметить, что до настоящего времени не разработана строго научнообоснованная классификация металлов.

Металлы делятся на черные и цветные.

К *черным* металлам относятся железо, хром, марганец; к *цветным* – все остальные. Это деление весьма условно. Так, например, отнесенный к черным металлам хром представляет собой белый металл, а марганец имеет серовато-серебристый цвет. Железо также не имеет черного цвета. Из цветных металлов только медь имеет зеленовато-

красный цвет, а золото – желтый. Все остальные металлы, отнесенные к цветным, отличаются друг от друга лишь оттенками серебристо-серого или красноватого цвета.

*Цветные металлы* делятся на 4 группы:

1) *тяжелые*: медь, свинец, олово, цинк и никель;  
2) *легкие*: алюминий, магний, кальций, калий и натрий; часто к этой группе относят также барий, бериллий, литий и другие щелочные и щелочноземельные металлы;

3) *драгоценные или благородные*: платина, иридий, осмий, палладий, рутений, родий, золото и серебро;

4) *редкие* – все металлы, не включенные в предыдущие группы. К ним относятся:

- *тугоплавкие металлы* – вольфрам, молибден, ванадий, тантал, титан, цирконий и ниобий, к ним же иногда относят кобальт;

- *легкие металлы* – бериллий, литий, рубидий и др.;

- *рассеянные металлы* – германий, галлий, таллий, индий и рений, к ним причисляют также селен и теллур, которые являются более металлоидами, чем металлами;

- *редкоземельные металлы* – лантан, иттрий, гафний, церий, скандий и др.;

- *подгруппа радиоактивных металлов* – торий, радий, актиний, протактиний, полоний, уран и зауроновые элементы.

Из группы редких металлов часто выделяют в качестве отдельной группы так называемые *малые металлы* – сурьму, ртуть, висмут.

Металлы в твердом состоянии представляют собой кристаллические вещества, атомы которых расположены в строго определенном порядке, образуя пространственную решетку.

Металлы способны образовывать *сплавы*, имеющие большое значение в технике. Сплавами называются твердые вещества, получаемые сплавлением простых веществ (элементов) и разнообразных соединений.

### ***Руды и подготовка их к металлургическим процессам***

*Полезное ископаемое (горная порода), содержащее ценные металлы в количествах, допускающих их извлечение при современных технико-экономических условиях, называется рудой.*

Чаще всего руды представляют собой совокупность различных минералов, причем минерал, содержащий извлекаемый металл, называется рудным, а все остальные – пустой породой.

По добываемому металлу руды называют железными, медными, свинцовыми, медно-никелевыми, свинцово-цинковыми и т. д. Руды, из которых извлекают несколько металлов, часто называют полиметаллическими.

По составу рудных минералов руды называют сульфидными, окисленными и самородными. К *окисленным* относятся руды, в которых извлекаемый металл находится в виде оксидов или других кислородсодержащих минералов – силикатов, карбонатов и т. п. Железные руды относятся к группе окисленных руд.

Медные, свинцовые и цинковые руды преимущественно являются *сульфидными* рудами, в которых металл связан с серой ( $\text{CuFeS}_2$  – халькопирит,  $\text{PbS}$  – галенит,  $\text{ZnS}$  – сфалерит и т. д.).

*Самородными* рудами называются руды, содержащие природные сплавы металла, например, руды, содержащие золото.

*Пустая порода*, входящая в состав руды, обычно содержит кварц, силикаты, глинозем, барит, пирит, оксиды железа и т. п. Руды считаются *кислыми*, если пустая порода содержит преимущественно кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ), *основными*, если пустая порода состоит главным образом из  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ , и *средними*, в которых соотношение основных соединений и кремнезема примерно соответствует содержанию их в шлаках, получаемых при переработке данной руды.

Целесообразность переработки горной породы определяется обычно процентным содержанием металла в руде. Так, например, железные руды должны содержать не менее 30 % Fe, цинковые – более 3 % Zn, медные – более 5 % Cu.

Исходя из состава руды и содержания в ней извлекаемого металла, она может быть направлена в металлургический процесс сразу или после обогащения. Далее путем разложения рудного минерала необходимо отделить металл от химически связанных с ним элементов. Эти процессы переработки руды называются *металлургическими процессами*.

Для ускорения химических реакций металлургические процессы проводят при высоких температурах – *пирометаллургические процессы*. Если обработка руды ведется водными растворами реагентов, то такие процессы называют *гидрометаллургическими*. Типовыми разновидностями пирометаллургических процессов являются обжиг, плавка и дистилляция, а гидрометаллургических – выщелачивание и осаждение из растворов.



## 7.2. Черные металлы

К черным металлам относят железо, хром, марганец.

Химически чистое железо – металл серебристо-белого цвета с плотностью  $7,890 \text{ г/см}^3$ . Оно обладает высокой теплопроводностью, электропроводностью, магнитной проницаемостью, высокой пластичностью, хорошо деформируется при ковке, штамповке и прокате, хорошо сваривается.

На основе железа получают разнообразные сплавы, нашедшие широкое применение в технике. В настоящее время расход железа и его сплавов составляет около 92–93 % от общего расхода всех применяемых металлов.

Большое значение получили сплавы железа, содержащие углерод. Сплавы с содержанием углерода до 2,0 % называются *стальями*, с большим содержанием углерода – *чугунами*.

Если в чугуне значительная часть углерода химически связана с железом в виде  $\text{Fe}_3\text{C}$ , то такой чугун называется белым. При медленном охлаждении расплавленного чугуна часть  $\text{Fe}_3\text{C}$  распадается с выделением свободного углерода (графита). Такой чугун называется серым. Белый чугун обладает большой твердостью, но хрупок и поэтому не обрабатывается на станках. Серый чугун более мягкий, менее хрупкий и хорошо обрабатывается на станках.

### *Сырье для выплавки чугуна*

Сырьем для выплавки чугуна являются железные руды, подразделяющиеся на четыре группы.

*Руды магнитного оксида железа*, или *магнитные железняки*, содержат 50–70 % железа и состоят в основном из минерала *магнетита*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В этих рудах обычно содержится мало серы. Руды магнитного оксида железа трудновосстановимы. Многочисленные месторождения магнитного железняка находятся на Урале и в Западной Сибири.

*Руды безводного оксида железа (красный железняк)* содержат 50–70 % железа в виде минерала *гематита*  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Красные железняки восстанавливаются легче, чем магнитные железняки, и обычно содержат мало фосфора и серы. Мощные месторождения этих руд – в районе Кривого Рога и Курской магнитной аномалии.

Красные железняки, содержащие 40–50 % Fe, при большом содержании кремнезема (до 30–40 %) называются *кварцитами*. Они требуют предварительного обогащения.

*Руды водного оксида железа, или бурые железняки*, содержат железо в виде химического соединения его оксида с водой  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и переменного количества адсорбированной воды. Эти руды преимущественно бедные по содержанию железа (25–50 %) и загрязнены вредными примесями – фосфором, серой, иногда мышьяком. Их целесообразно предварительно обогащать. Месторождения этих руд находятся в Центральном районе России, на среднем Урале.

*Руды углекислой соли железа, или шпатовые железняки*, содержат 30–37 % Fe в виде минерала *сидерита*  $\text{FeCO}_3$ . После обжига содержание железа в них возрастает до 50–60 %. Эти руды характеризуются большой чистотой по сере и фосфору. Месторождения этих руд встречаются на Урале, однако запасы их сравнительно невелики.

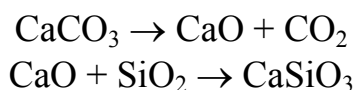
При производстве марганцовистого чугуна и сплавов добавкой к железной руде при доменной плавке чугуна служит марганцевая руда, содержащая 20–52 % Mn – обычно в виде минералов *пиролюзита*  $\text{MnO}_2$ , *браунита*  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , *манганита*  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и *гаусманита*  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

### ***Подготовка железной руды***

Подготовка железной руды к доменной плавке обычно включает процессы дробления, грохочения, сортировки по крупности, усреднения, обогащения и окусковывания мелочи.

Основная масса чугуна выплавляется на коксе. Сгорая в горне доменной печи за счет кислорода воздушного дутья, кокс образует газ с высоким содержанием оксида углерода, являющийся восстановителем оксидов железа.

В ряде случаев руда предварительно агломерируется с флюсами. *Флюсы* загружаются в доменную печь с целью образования с пустой породой руды и золой кокса легкоплавкого *шлака*, состоящего из силикатов и алюминатов кальция и магния. Пустая порода руды и зола кокса обычно состоят в основном из  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поэтому в качестве флюсов применяют известняк ( $\text{CaCO}_3$ ) или доломит ( $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ):



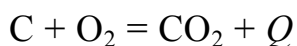
Подготовленная железная руда загружается в доменную печь вместе с углеродсодержащим материалом (коксом) и флюсом.

Для доменной плавки наилучшие размеры кусков железной руды – 40–100 мм, кокса – 40–80 мм и известняка – 30–80 мм.

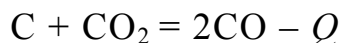
### ***Производство чугуна***

Чугун получают из железных руд в специальных печах, называемых доменными печами.

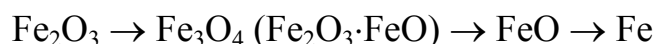
Доменную печь сверху последовательно загружают шихтой: *железной рудой, смешанной с флюсами, затем коксом, опять железной рудой* и т. д. Снизу вдувают нагретый воздух, обогащенный кислородом; в этой зоне печи создается окислительная атмосфера, и углерод кокса сгорает по реакции



В результате этой экзотермической реакции температура достигает 1850 °С. Образовавшийся диоксид углерода далее восстанавливается углеродом раскаленного кокса до оксида углерода по реакции:

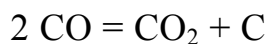


Оксид углерода является основным восстановителем железа, хотя в этом процессе участвует также и твердый углерод, содержащийся в коксе. *Восстановление железа* происходит последовательно:



Частично восстанавливаются также марганец, кремний, фосфор и сера. Восстановленное железо в жидком состоянии растворяет эти вещества.

Восстановление руды заканчивается образованием губчатого железа, в поры которого проникает оксид углерода. Последняя разлагается на поверхности восстановленного железа с выделением углерода, который взаимодействует с железом, науглероживая его:



Расплавленное науглероженное железо стекает по кускам кокса, дополнительно растворяя углерод, и накапливается в горне доменной печи в виде чугуна, содержащего до 4,5 % углерода. Кремний

способствует распаду карбида железа  $Fe_3C$  с выделением в чугуне углерода в виде графита, что повышает механическую прочность чугуна. Поэтому чугун, идущий на изготовление изделий методом литья (литейный чугун), всегда имеет повышенное содержание кремния.

*Шлакообразование* нормально начинается вслед за восстановлением, науглероживанием железа и плавлением чугуна. Процесс шлакообразования влияет на состав и качество чугуна и на работу печи в целом. Плотность расплавленного шлака меньше, чем чугуна, поэтому он накапливается в горне над расплавленным чугуном.

Чугун делится по применению на *литейный, передельный и специальный*.

*Литейный чугун* предназначается для изготовления чугунных изделий методом литья. В изломе он имеет серый цвет (зерна графита). Литейный чугун содержит 2 – 4 % Si и около 0,3 % P.

*Передельный чугун* предназначается для производства стали.

*Специальные чугуны*: ферросилиций (10 – 12 % Si), зеркальный (12 – 20 % Mn) и ферромарганец (60 – 80 % Mn).

*Доменный, или колошниковый, газ* содержит около 30 % CO и используется как топливо.

*Доменные шлаки* целесообразно использовать для получения строительных и других материалов.

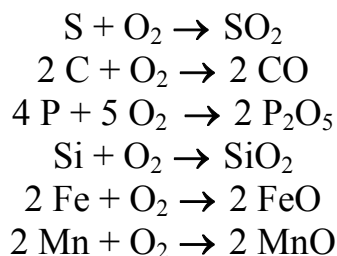
### ***Производство стали***

Передел чугуна в сталь заключается в уменьшении количества углерода путем его окисления, возможно полном удалении серы и фосфора и доведении до нужных пределов содержания кремния, марганца и других элементов в стали. Примеси серы и фосфора в стали нежелательны, так как сера придает стали *красноломкость* (при горячей механической обработке в ней образуются трещины), а фосфор – *хладноломкость* (хрупкость при обработке в обычных условиях).

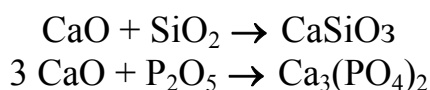
Следовательно, для получения стали из чугуна необходимо уменьшить в нем содержание углерода и кремния, а серу и фосфор требуется удалить по возможности полнее. Это достигается окислением примесей двумя методами:

- продувкой воздуха через расплавленный чугун – *конверторный способ*;
- путем добавки в расплавленный чугун твердых окислителей (железной руды, окалины и др.) – *мартеновский способ*.

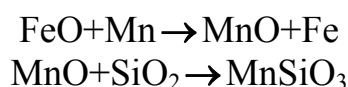
Процесс окисления примесей, содержащихся в чугунах, довольно сложный, так как при соприкосновении кислорода с жидким чугуном окисляются не только примеси, но и железо. Вначале реакции окисления протекают так:



Образовавшийся оксид железа (2+) тоже принимает участие в окислении примесей. Для удаления оксидов кремния и фосфора к перерабатываемому чугуна добавляют известь:



Образовавшиеся силикат и ортофосфат кальция – легкоплавкие вещества, они в виде шлака всплывают на поверхность расплавленной стали. После окончания окислительных реакций обычно в стали еще остается некоторое количество оксида железа (2+), который ухудшает ее свойства. Для его удаления в расплавленную сталь добавляют так называемые *раскислители*, например ферромарганец. Образующийся силикат марганца (2+) удаляется в виде шлака:



Существует несколько способов переработки чугуна в сталь. Все они основываются на рассмотренных выше окислительно-восстановительных реакциях.

### *Кислородно-конверторный способ*

Основоположником конверторного способа получения стали является английский ученый Г. Бессемер. Процесс окисления примесей по этому методу осуществляется в больших металлических сосудах грушевидной формы, так называемых конверторах. Через горловину в него заливают расплавленный чугун и под давлением нагнетают воздух,

обогащенный кислородом, или чистый кислород. При этом происходит окисление примесей.

Основное достоинство этого способа заключается в его экономичности. Для поддержания температуры в конверторе не требуется сжигать топливо. Необходимая температура (около 1700 °С) достигается в результате экзотермических реакций окисления примесей. При замене воздуха кислородом окисление примесей протекает очень быстро. После окончания процесса наклоняют конвертор, сливают шлак и выпускают готовую сталь.

### *Мартеновский способ*

При производстве стали мартеновским способом окисление примесей осуществляется в печи, которая состоит из двух основных частей: *ванны*, где происходит окисление примесей, и *регенераторов*. Шихту (чугун, железный лом, иногда железную руду) загружают через *загрузочные окна*, которые закрывают крышками с отверстиями для наблюдения за процессом. В задней стенке имеется специальное отверстие для выпуска стали. Воздух и горючий газ предварительно нагревают в регенераторах. Через два регенератора пропускают газы, образовавшиеся в результате сгорания топлива, при этом стенки регенераторов сильно нагреваются. Затем меняют направление потока газов: через нагретые регенераторы пропускают воздух и газ, предназначенный для сжигания, а через ненагретые – накалинные газы, образовавшиеся в результате сжигания топлива. Температура в печи повышается до 1700–1750 °С. В мартеновской печи в отличие от конвертора воздух (или воздух, обогащенный кислородом) пропускают не через расплавленный чугун, а над ним, поэтому примеси окисляются только с его поверхности. Внутри расплавленной массы окисление примесей происходит за счет кислорода оксидов железа, содержащихся в железном ломе или железной руде.

Преимущество мартеновского способа заключается в том, что процесс переработки чугуна в сталь можно легко контролировать и получать стали различных марок. В мартеновских печах удобно перерабатывать и железный лом.

### *Производство стали в электропечах*

Для получения высококачественных углеродистых и специальных сталей широко применяют электрические печи. В электропечах необходимая температура (около 2000 °С) достигается с помощью

*дугового метода*. Сооружение электропечей обходится значительно дешевле, чем мартеновских.

### *Основные сорта стали*

*Углерод* в значительной степени определяет свойства стали. Содержание углерода в технически чистом железе составляет до 0,02 %. Такое железо обладает высокой пластичностью, хорошо деформируется при ковке, штамповке, прокатке и сваривается. С увеличением содержания углерода повышается твердость и прочность стали и одновременно понижается ее пластичность. В инструментальной *углеродистой* стали содержание углерода достигает 1,3 %.

*Марганец*, содержание которого в сталях составляет от 0,2 до 1,0 % и выше (в специальных сталях), повышает их твердость и прочность и понижает пластические свойства.

Содержание *кремния* в сталях не более 0,4 %, в кремнистых сталях – более 0,5 %. Кремний повышает предел прочности стали.

*Никель, хром, вольфрам, молибден, ванадий, кобальт, титан* и некоторые другие металлы вводятся в сталь для придания ей особых свойств, такую сталь называют *легированной*.

По назначению сталь делится на три класса: *конструкционная, инструментальная и сталь с особыми свойствами* (нержавеющая, кислотоупорная, жароупорная, жаропрочная и др.).

## **7.3. Тяжелые цветные металлы**

К тяжелым цветным металлам относят медь, свинец, олово, цинк и никель.

### ***Получение меди***

Медь – металл, получивший широкое распространение в технике. В чистом виде медь имеет светло-розовый цвет, температура плавления – 1083 °С, температура кипения – 2300 °С, плотность – 8,93 г/см<sup>3</sup>. Медь хорошо проводит тепло и электрический ток, уступая только серебру. При обычной температуре медь трудно окисляется, но в присутствии CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O она покрывается зеленоватым налетом основного карбоната меди. Растворяется в HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl.

Около 50 % всей производимой меди расходуется электротехнической промышленностью для изготовления проводов, кабелей, шин, контактов и других токопроводящих частей

электроустановок. Высокая теплопроводность меди обусловила широкое применение ее для изготовления теплообменников, холодильников, радиаторов, двигателей внутреннего сгорания и других подобных устройств. Из-за малой механической прочности чистую медь не используют как конструкционный материал, а применяют ее сплавы с цинком (латунь), оловом (бронза), алюминием, кремнием, марганцем, свинцом. Легирование меди обеспечивает повышение ее механических, технологических и эксплуатационных свойств

*Сырьем* для производства меди являются медные руды: сульфидные, окисленные, смешанные и самородные.

Важнейшими медьсодержащими минералами в составе медных руд являются:

- халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  (теоретическое содержание меди в минерале 34,5 % Cu),
- халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$  – 79,8 % Cu,
- куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 88,8 % Cu,
- малахит  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  – 57,3 % Cu,
- азурит  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  – 55,1 % Cu.

Самородная медь содержит до 99,9 % Cu. Наибольшее значение имеют сульфидные руды (около 80 % от общего количества руд). Содержание меди в рудах обычно колеблется от 1 до 5 %; руды, содержащие меньше 0,5 % Cu, при современном уровне техники не рентабельны для переработки. Бедные сульфидные медные руды подвергаются обогащению методом флотации, полученные медные концентраты содержат 10 – 30 % меди.

Кроме меди, в полиметаллических рудах содержатся другие металлы – цинк, свинец, никель, молибден, а также селен, мышьяк, теллур, таллий, золото и серебро. Из этих руд методом селективной флотации получают свинцовые, цинковые, никелевые и другие концентраты, служащие сырьем для производства соответствующих металлов.

Кроме медных руд, в качестве сырья для производства меди применяют промышленные и бытовые отходы меди и ее сплавов. Из вторичного сырья получают до 30 % меди от общего ее производства.

Для извлечения меди из руд и концентратов применяются два основных способа: *пирометаллургический* и *гидрометаллургический*.

Пирометаллургический способ пригоден для переработки сульфидных, окисленных и смешанных руд, им получают около 90 % всей меди. Метод позволяет извлекать из руд и концентратов драгоценные металлы.



Гидрометаллургический способ применяется только для переработки окисленных руд (преимущественно бедных по содержанию меди) и самородных руд. Драгоценные металлы из руды обычно не извлекаются этим методом.

### ***Основы пирометаллургического способа получения меди***

Сульфидная руда в своем составе содержит не только сульфиды меди, железа и других металлов, но и пустую породу, состоящую из оксидов кремния, алюминия, железа, кальция и др. Если руду расплавить, то расплавленная масса при отстаивании разделится на два слоя – нижний слой будет сплавом сульфидов с удельным весом около пяти, а верхний – сплавом оксидов с удельным весом около трех.

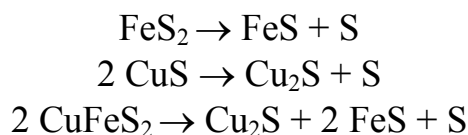
Сплав сульфидов, состоящий главным образом из сульфидов меди и железа, называют *штейном* ( $\text{Cu}_2\text{S} \cdot n\text{FeS}$ ), а сплав оксидов – *шлаком*.

Штейн является промежуточным продуктом, поступающим далее в передел на черновую медь. Таким образом, в пирометаллургическом способе переработки различают две главные стадии процесса:

- 1) *плавка руды* на медный штейн;
- 2) *передел расплавленного штейна* на черновую медь путем продувки его воздухом.

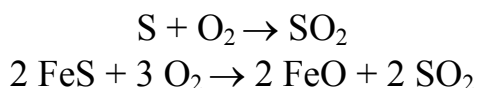
*Процесс плавки на штейн* ведут в отражательных или шахтных печах. Отражательные печи, весьма сходные с мартеновскими, обычно применяют для плавки концентратов и рудной мелочи. Вследствие наличия в нижней части шахтной печи водяной рубашки такие печи называют *ватержакетами*.

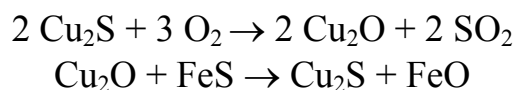
При плавке руды в отражательных печах руду предварительно подвергают обжигу для снижения содержания серы:



Последующая плавка предварительно обожженной руды (с остаточным содержанием в ней серы около 10 %) в отражательной печи дает возможность получить штейн с повышенным содержанием меди.

Одновременно с диссоциацией сульфидов в обжиговых печах происходят следующие реакции:



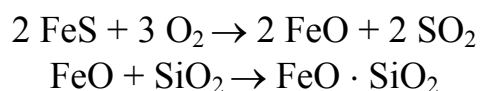


Практически окисляется только сернистое железо, так как закись меди вступает во взаимодействие с сернистым железом и вновь сульфидируется.

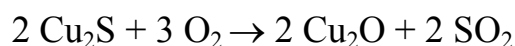
Обжиговый газ используют для производства серной кислоты.

Обожженные медные концентраты плавят на штейн в отражательных печах. Для шлакования пустой породы в плавильную печь подают флюсы. В состав флюсов вводят такие количества кварца и известняка, чтобы вместе с пустой породой руды и золой топлива они давали плавкий шлак с низкой плотностью и вязкостью. Отражательная печь отапливается мазутом или каменноугольной пылью. Температура в плавильной печи достигает 1550–1600 °С.

*Передел штейна* на черновую медь заключается в продувке расплавленного штейна ( $\text{Cu}_2\text{S} \cdot n\text{FeS}$ ) воздухом в конверторе. В первом периоде продувки происходит окисление железа и ошлаковывание его кварцем, при этом протекают следующие экзотермические реакции:

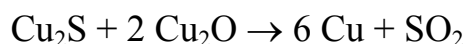


Частично может окисляться и сульфид меди до закиси меди:



Таким образом, в первом периоде продувки воздухом может произойти только окисление FeS. Образование закиси меди становится возможным лишь после окисления всего железа. После слива шлака в конверторе остается расплав, состоящий в основном из  $\text{Cu}_2\text{S}$  (*белый штейн*) с содержанием меди около 78 %.

При дальнейшей продувке воздуха происходит окисление  $\text{Cu}_2\text{S}$  до закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ , которая взаимодействует с  $\text{Cu}_2\text{S}$  с образованием меди:

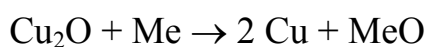


Полученная в конверторе медь содержит 1–3 % примесей и называется *черновой медью*.

Черновая медь содержит примеси – Fe, Ni, S, Zn, As, Sb, Pb, Se, Te, Au и Ag. В ней содержатся также растворенные газы. Применяемая в технике медь должна содержать не менее 99 % Cu, поэтому черновую медь подвергают рафинированию (очистке).

Применяют два способа рафинирования меди – *огневой* (в отражательной печи) и *электролитический*.

При *огневом* рафинировании черновую медь расплавляют в отражательной печи (температура – 1300 °С). Кислород горячих газов, проходящих над расплавленной медью, частично окисляет ее до закиси меди Cu<sub>2</sub>O, которая взаимодействует с примесями (Me), окисляя их по реакции



Получающиеся оксиды металлов всплывают на поверхность расплавленной меди, образуя легкоудаляемые шлаки, часть примесей удаляются с газами. *Огневое* рафинирование применяется в тех случаях, когда медь содержит мало благородных металлов и извлечение их экономически невыгодно и когда медь пригодна с невысокой степенью чистоты (99,5–99,7 % Cu).

*Электролитическое рафинирование* является более совершенным способом удаления примесей из меди. Для этой цели из черновой меди отливаются аноды и их помещают в электролизер, в котором в качестве электролита находится раствор CuSO<sub>4</sub>. Катодом служит тонкая пластинка из чистой электролитической меди. При прохождении постоянного электрического тока происходит постепенное растворение анода и осаждение чистой меди на катоде.

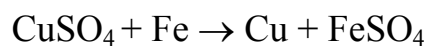
Рафинированная медь содержит 99,9–99,95 % Cu.

Шлам, получающийся при электролизе, перерабатывают для извлечения благородных металлов, селена и иногда теллура.

### ***Гидрометаллургические способы***

Гидрометаллургические способы переработки медных руд заключаются в выщелачивании с переводом меди в раствор. Выщелачивание может производиться серной кислотой с образованием сульфата меди, либо аммиаком, либо раствором углекислого аммония. В последнем случае в растворе получают комплексные аммонийные соли.

Из растворов медь выделяется электролизом или вытеснением ее железом (процесс цементации), например:



Гидрометаллургические способы применяются в основном для переработки бедных окисленных руд, и их значение в современной металлургии меди невелико.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше представлены основные характеристики природного сырья и основные процессы его переработки (основные процессы химической технологии). При этом следует отметить, что химическая технология как способ производства имеет следующие тенденции развития, прослеживаемые в работе многих передовых предприятий и производственных фирм:

- поиск новых видов сырья для производства существующих продуктов, в том числе вовлечение в переработку отходов производств как вторичного сырья;
- нахождение новых способов производства существующих продуктов (новые катализаторы, альтернативные технологии – биотехнология и др.);
- переработка отходов производства (сопутствующих продуктов) в полезные продукты и изделия;
- поиск новых путей переработки сырья, обеспечивающих полное использование сырьевых ресурсов, например комплексная переработка сырья;
- сокращение потребления топливно-энергетических ресурсов и использование альтернативных источников энергии (солнечной и др.);
- вовлечение принципиально новых технологий (например, генная инженерия);
- использование новых конструкционных материалов (для работы при высоких температурах, давлениях и в агрессивных средах), специальных полимерных материалов;
- обеспечение безопасности химических производств (защита окружающей среды, разработка безотходных и малоотходных производств, обеспечение безаварийной эксплуатации).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бесков В. С., Сафронов В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии : учеб. для вузов. – М. : Химия, 1999. – 472 с.
2. Кутепов А. М., Бондарева Т. И., Беренгартен М. Г. Общая химическая технология : учеб. для техн. вузов. – М. : Высш. шк., 1990. – 520 с.
3. Основы химической технологии : учеб. для студ. хим.-технол. спец. вузов / И. П. Мухленов, А. Е. Горштейн, Е. С. Тумаркина; под ред. И. П. Мухленова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1991. – 463 с.
4. Химическая технология неорганических веществ : учебн. пособие. В 2-х кн. / Т. Г. Ахметов, Р. Т. Порфирьева, Л. Г. Гайсин и др.; под ред. Т. Г. Ахметова. Кн. 1. – М. : Высш. шк., 2002. – 688 с.
5. Химическая технология неорганических веществ : учебн. пособие. В 2-х кн. / Т. Г. Ахметов, Р. Т. Порфирьева, Л. Г. Гайсин и др.; под ред. Т. Г. Ахметова. Кн. 2. – М. : Высш. шк., 2002. – 533 с.
6. Соколов Р. С. Химическая технология : В 2 т.: учебн. пособие. Т. 1. – М. : Владос, 2000.– 368 с.
7. Соколов Р. С. Химическая технология : В 2 т.: учебн. пособие. Т. 2. – М. : Владос, 2000.– 448 с.
8. Общая химическая технология и основы промышленной экологии : учеб. для химико-технологических специальностей / В. И. Ксензенко, И. М. Кувшинников, В. С. Скоробогатов и др.; под ред. В. И. Ксензенко – М. : Химия, 2001. – 328 с.
9. Технология важнейших отраслей промышленности / под ред. А. М. Гинберга. – М. : Высш. шк., 1985. – 496 с.
10. Технология важнейших отраслей промышленности / под ред. Н. В. Ченцова. – Минск : Высш. шк., 1977. – 374 с.
11. Общая химическая технология : учеб. в 2 т. / под ред. И. П. Мухленова. Т. 1. – М. : Высш. шк., 1984.– 256 с.
12. Общая химическая технология : учеб. в 2 т. / под ред. И. П. Мухленова. Т. 2. – М. : Высш. шк., 1984.– 263 с.
13. Ансеров Ю. М., Дурнев В. Д. Машиностроение и охрана окружающей среды. – Л. : Машиностроение, Лен. отделение, 1979. – 224 с.
14. Белов П. С., Голубева И. А., Низова С. А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа : учеб. для вузов. – М. : Химия, 1991. – 256 с.
15. Беккер А. А., Агаев Т. Б. Охрана и контроль загрязнения

природной среды. – Л. : Гидрометеиздат, 1989. – 286 с.

16. Охрана окружающей среды. / под ред С. В. Белова. – М. : Высш. шк., 1991. – 319 с.

17. Новиков Ю. В. Охрана окружающей среды. – М. : Высш. шк., 1987. – 287 с.

18. Глухов В. В., Лисочкина Т. В., Некрасова Т. П. Экономические основы экологии. – Санкт-Петербург : Спец. литература, 1995. – 280 с.

19. Мазур И. И., Молдаванов О. И., Шишов В. Н. Инженерная экология. Общий курс. Т 1. – М. : Высш. шк., 1996. – 637 с.

20. Зыков Д. Д. и др. Общая химическая технология органических веществ. – М. : Химия, 1966. – 400 с.

21. Теддер Дж, Нехватал А., Джубб А. Промышленная органическая химия. – М. : Мир, 1977. – 623 с.

22. Мухленов И. П. и др. Общая химическая технология. – М. : Высш. шк., 1964. – 629 с.

23. Суханов В. П. Переработка нефти. – М. : Высш. шк., 1979. – 335 с.

24. Химия нефти и газа : учебн. пособие для вузов / под ред. В. А. Проскурякова и А. Е. Драбкина. – М. : Химия, 1981. – 359 с.

25. Реймерс Н. Ф. Природопользование. Словарь-справочник. М. : Мысль, 1990. – 638 с.

**Людмила Ивановна Бондалетова  
Владимир Григорьевич Бондалетов**

**ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ И  
РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ**

Учебное пособие

Научный редактор  
заслуженный химик РФ,  
кандидат химических наук В. Т. Новиков

Редактор: Н. Т. Синельникова

Подписано к печати  
Формат 60x84/16. Бумага офсетная.  
Плоская печать. Усл. печ. л.            Уч.-изд.л.  
Тираж        экз. Заказ                    .Цена свободная.  
Издательство ТПУ. 634034, Томск, пр. Ленина, 30.