

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ**

**Ж. К. ҚАЙЫРБЕКОВ
Е. А. ӘУБӘКІРОВ
Ж. К. МЫЛТЫҚБАЕВА**

ЖАЛПЫ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ

Оқулық

Алматы, 2014

ӘОЖ 66 (075.8)
КБЖ 35 я 73
Қ 23

*Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің «Оқулық»
республикалық ғылыми-практикалық орталығы бекіткен*

Пікір жазғандар:

Бейсебеков М. Қ. – химия ғылымдарының докторы, профессор;
Тәжібаева С. М. – химия ғылымдарының докторы, профессор;
Тұрымханова М. Ж. – химия ғылымдарының докторы, профессор.

Қайырбеков Ж. К.
Қ 23 **Жалпы химиялық технология:** Оқулық. / Ж. К. Қайырбеков,
Е. А. Әубәкіров, Ж. К. Мылтықбаева. – Алматы, 2014. – 280 б.

ISBN 978-601-217-484-7

«Жалпы химиялық технология» оқулығында химиялық технологияның жалпы қағидалары, химиялық-технологиялық үдерістердің негізгі заңдылықтары, теориялық негізі, гетерогенді және катализдік үдерістердің реакциялық жалпы заңдылықтары қарастырылған. Химиялық-технологиялық үдерістерді ұйымдастырудың әдістері, химия өнеркәсібінің шикізаты, су, ауа және энергия көздері туралы мәліметтер берілген. Бейорганикалық заттардың маңызды өндірістері – күкірт, азот қышқылдары, аммиак, минералды тыңайтқыштар және т.б. қатар органикалық заттардың технологиясы мен жоғары молекулалық қосылыстардың өндірістері жазылған.

Оқулық жоғары оқу орынының химия, химиялық-технологиялық мамандықтарда оқитын студенттерге және химиялық, мұнайхимиялық өнеркәсібінің қызметкерлеріне арналған.

ӘОЖ 66 (075.8)
КБЖ 35 я 73

ISBN 978-601-217-484-7

© Ж. К. Қайырбеков, Е. А. Әубәкіров,
Ж. К. Мылтықбаева, 2014
© ҚР жоғары оқу орындарының
қауымдастығы, 2014

КІРІСПЕ

Химия өнеркәсібінің қарқынды дамуының ғылыми негізі технология болып табылады. Технология сөзінің мағынасы – қандай да бір өнеркәсіп саласының өндірістік әдістерімен құралдарының ғылыми негіздемесін жасау. *Технология* – табиғи шикізатты тұтыну бұйымына және өндіріс құралына дейін өңдеудің әдістерімен құралдары туралы ғылым.

Технология гректің «технос»– өнер, шебер немесе шебер кәсіп, «логос» – ғылым деген сөзінен шыққан. Демек, технология – кәсіп туралы ғылым.

Технология механикалық және химиялық технология болып екіге бөлінеді.

Механикалық технология шикізатты өндегенде бастапқы заттардың құрамы және ішкі құрылыстары өзгермейтін, мысалы, ағаштан жиһаз, металдардан машина және аппараттар, мақтадан, зығырдан, жүннен жіп, содан кейін мата жасау сияқты үдерістерді зерттейді.

Химиялық технология шикізатты химиялық өндегенде жүретін табиғаты жағынан күрделі химиялық және физика-химиялық құбылыстарға негізделген үдерістерді қарастырады. Мысалы, табиғи газ, мұнай, көмірді өңдеу нәтижесінде, бұларға құрамы мен құрылысы, қасиеті жағынан ұқсамайтын – тыңайтқыш, пластмасса, химиялық талшық және т.б. өнімдер алынады.

Химиялық технология жаратылыстану және техникалық ғылымдардың жетістіктерін пайдаланып физикалық және химиялық үдерістердің, машинамен аппараттардың жиынтығын жасайды, зерттейді, сонымен бірге бұл үдерістердің әртүрлі заттар, өнімдер, материалдар, бұйымдар өндірісінде жүзеге асырудың оптималды жолдарымен, оларды басқаруды қамтамасыз етеді.

Химиялық технология химиялық ғылымдарға (физикалық химия, химиялық термодинамика және химиялық кинетика) негізделген, бұл ғылымдардың заңдылықтарын ірі масштабты өнеркәсіптік үдерістерге қолданып дамытады. Академик Д. П. Коновалов атап көрсеткендей, химиялық технологияның басты міндеті зауыттық аспаптармен қосымша механикалық қондырғыларда қолайлы әрі тиімді операцияның барысын анықтау және жобалау болып табылады. Сондықтан химиялық технология экономика, физика, математика, кибернетика, қолданбалы механика, басқа да техникалық ғылымдармен тығыз байланыста болады.

Ғылым және өнеркәсіптің дамуы химиялық өндіріс санының артуына әкеледі. Мысалы, қазіргі кезде тек қана мұнайдан 80 мыңға жуық әртүрлі химиялық өнімдер өндіруге болады. Химиялық өндірістің өсуі бір жағынан химиялық және техникалық ғылымның дамуына, ал екіншіден, химиялық-технологиялық үдерістердің теориялық негіздемесін жасауға мүмкіндік береді.

Химиялық өнеркәсіптің дамуы барысында химиялық технологияның мазмұны жаңа мәліметтермен, жаңа заңдылықтармен, жаңа толықтырулармен байытылады. Химиялық технологиядан: химиялық технологияның аппараттары және үдерістері, жалпы химиялық технология, химиялық-технологиялық үдерістерді автоматтандыру және модельдеу сияқты жеке ғылыми пәндер бөлініп шықты.

Химиялық технология негізгі химиялық өндірістерді ғана емес сонымен қатар көптеген маңызды техника саласындағы үдерістерді зерттеп және заңдылықтарын анықтайды. Қазіргі кезде химиялық технологияның әдістерімен құралдарын қолданбайтын өндіріс жоқ. Химиялық технологияның әдістерін қолданбаса, қазіргі замандағы атом-ядролық техника, радиотехника, электроника, космонавтика және т.б. салаларда мұндай ірі жетістіктер болмаған болар еді.

1-БӨЛІМ

ХИМИЯЛЫҚ ӨНДІРІСТЕРДІ ҰЙЫМДАСТЫРУ

Химиялық өндірістер негізгі және көмекші цехтардан құралады. Өндірістің меңгерушісі – директор, директордың бірінші орынбасары – бас инженер. Бас инженер өнеркәсіптің барлық өндіріс әрекеттерін меңгереді.

Өндірісті тікелей зауыт басқармасы меңгереді, оның құрамында әртүрлі бөлім меңгерушілері: бас өндірістік технолог, бас механик, жоспарлау бөлімі, т.б. бөлімдер болады.

Өнеркәсіп құрамындағы ерекше маңызды бөлімдері – орталық зауыт және цех зертханасы. Олардың негізгі міндеттеріне:

- өндірісті және өнімнің сапасын бақылау;
- технологияны кемелдендіру;
- өндіріске жаңа әдістерді енгізу және жаңа өнімдерді өндірудің әдистерін ұсыну жатады.

Орталық зауыт зертханасы (ОЗЗ) құрамында өндірісті бақылау және ғылыми – зерттеу жұмыстарын жүргізетін бөлімшелер болады. ОЗЗ бастығы бас инженерге бағынады.

Техникалық бақылау бөлімі (ТББ) – жоғары сапалы өнім алуды қамтамасыз ететін бөлім. ТББ – шикізаттан бастап оны өңдеу үдерісін және өңделген өнімнің сапасын бақылайды. ТББ бастығы тікелей директорға бағынады. Егер дайын болған өнімнің сапасы стандарттарға сәйкес келмесе, ТББ бастығы өнімді өндіруге тоқтау салуға нұсқау бере алады.

Стандарттарды бір үлгіге келтіру: мемлекеттік стандарт – МСТ; ГОСТ; салалық стандарт – ССТ; ОСТ; республикалық стандарт – РСТ; кәсіпорынның стандарты – КСТ.

1.1. Химиялық өндіріс – тұтас жүйе

Химиялық технологияның зерттеу объектісі – химиялық өндіріс болып табылады.

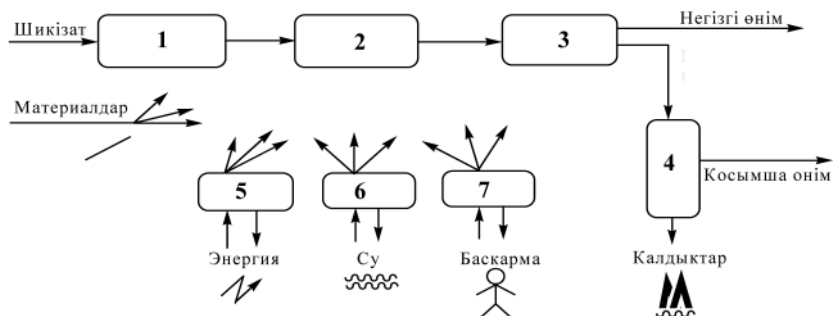
Химиялық өндіріс – шикізатты қажетті өнімдерге химиялық өзгерістер жолымен өңдеуге арналған машиналармен аппараттарда жүзеге асырылатын үдерістер мен операциялардың жиынтығы.

Химиялық өндіріске:

- өндірісте қажетті өнімдер алу;

- экологиялық қауіпсіздік;
- пайдаланудың қауіпсіздігі және беріктігі;
- шикізат және энергияны максималды пайдалану;
- максималды еңбек өнімділігі сияқты жалпы талаптар қойылады.

Химиялық өндірістің негізгі міндеті – өнім өндіру болғандықтан, көп функционалды болып табылады. Химиялық өндірістің жалпы құрылымы бірнеше функционалды бөлімдерден тұрады (*1-сурет*).



1-сурет. Химиялық өндірістің құрылымы және функционалды элементтері:

- 1 – шикізатты дайындау; 2 – шикізатты өңдеу; 3 – негізгі өнімді бөлу;
 4 – қалдықтың утилизациясы және санитарлық тазалау; 5 – энергетикалық жүйе; 6 – қосымша материалдар мен суды дайындау; 7 – басқару жүйесі

Суреттегі 1-3 бөлімдер – шикізатты өнімдерге дейін өңдейтін химиялық өндіріс. Шикізатты дайындау (1) бөлімінде оны алдын ала өңдеу үдерістері, яғни ұнтақтау, бөгде қосындылардан тазарту, компоненттерді араластыру және т.б. жүргізіледі. Шикізатты дайындау үдерістері шикізат түріне және оны өзгерту жағдайына байланысты болады. Дайындалған шикізат компоненттері өзара химиялық әрекеттесуге түседі де (2), нәтижесінде жаңа заттардың түзілуі жүреді. Көптеген жағдайда химиялық өзгерістердің нәтижесінде таза өнім алу мүмкін емес. Ол реакцияға түспеген бастапқы шикізаттың аздаған бөлігімен араласқан, сондықтан түзілген қоспадан негізгі өнімді бөліп, оны бөгде қосындылардан тазалайды (3). Өндіріс қалдықтарының құрамында қоршаған ортаға қауіпті зиянды компоненттермен қатар тастауға келмейтін пайдалы заттарда болуы мүмкін. Сондықтан химиялық өндірістің маңызды элементтерінің бірі – санитарлық тазалау және өндіріс қалдықтарының утилизациясы (4). Санитарлық тазалау

лау немесе қалдықтарды залалсыздандыру – құрамындағы улы заттарды қоршаған ортаға қауіпсіз болатын зиянсыз затқа айналдыру. Химия өнеркәсібі шикізатты өнімге дейін өңдеу үшін өте көп мөлшерде (барлық энергоресурстың ~15%) энергия жұмсайды. Сондықтан энергетикалық жүйе – химиялық өндірістің маңызды және күрделі элементі (5). Энергия тікелей өнімді алу үшін жұмсалудан, негізінен өндірістің жұмыс істеу жағдайын қамтамасыз етуге пайдаланылады. Сонымен бірге химиялық өзгерістер энергия бөлу арқылы (экзотермиялық реакция) жүреді. Сондықтан энергияны шикізатты өңдеуге қолданғаннан кейін мүмкіндігінше қайтаруды ойластыру керек. Химиялық өндірісте энергиядан басқа қосымша материалдарда қолданылады. Оларға, мысалы, өнімді бөлу және тазалауға арналған сорбенттер, үдерісті жүргізуге қажетті орта жасайтын заттар және т.б. жатады. Олардың ішінде су ерекше орын алады, өйткені ол технологиялық ағыстарды салқындату, бу жасау, технологиялық ағыстарды еріту және сұйылту үшін қолданылады. Қосымша материалдарды және суды дайындау (6) химиялық өндірістің өте маңызды және күрделі бөлімі болып табылады. Қосымша материалдар және су технологиялық үдерісті қамтамасыз етеді, бірақ өндірістің соңғы өнімінің құрамына кірмейді. Күрделі химиялық өндірісті басқару жүйесіз пайдалану мүмкін емес (7). Басқару жүйесі өндірістің күйін, үдерістің жақсы жағдайда жүруін, авариялық жағдайдан қорғауды, күрделі жүйені қосу және тоқтатуды бақылауды қамтамасыз етеді. Бұл элемент технологиялық үдерісті басқарудың автоматтандырылған жүйесі болып табылады.

Химиялық өндірістің компоненттері *ауыспалы және тұрақты* болып бөлінеді.

Ауыспалы компоненттер – өңдеуге түсетін шикізат, қосымша материалдар, негізгі және қосымша өнімдер, өндіріс қалдықтары, өндірістің жұмыс істеуін қамтамасыз ететін энергия өндірісте тұрақты түрде тұтынылады немесе түзіледі.

Тұрақты компоненттер – аппаратуралар (машиналар, аппараттар, түтікөткізгіштер, арматура, сыйымдылық), басқару және бақылау қондырғылары, құрылыс конструкциялары (ғимарат, құрылғы), қызметкерлер (жұмысшылар, аппаратшылар, инженерлер және т.б. өндіріс жұмысшылары) өндірістің пайдалану мерзімінде тұрақты жұмысын қамтамасыз етеді.

Химиялық өндірістің құрамы – химиялық өндірістің өзі, шикізат, өнімдер және басқа материалдарды сақтау қоймалары, шикізат, өнімдер, аралық заттар, қалдықтарды тасымалдау, өндіріс бөлімдерінде

жұмыс істеушілер, басқару, қамтамасыз ету және қауіпсіздік жүйелері өндірістік бірлік ретінде оның қызметін қамтамасыз етеді.

1.2. Химиялық-технологиялық үдеріс

Шикізат және материалдарды өнімдерге дейін өңдеу операциялары мен үдерістердің жиынтығын технологиялық үдеріс деп атайды.

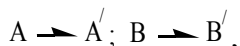
Химиялық өндіріс үдерісінде бастапқы зат (шикізат) соңғы (мақсатты) өнімге дейін өңделеді. Бұл:

- негізгі химиялық үдеріс;
- шикізатты дайындау (реакциялық қабілетті күйге ауыстыру);
- шикізат компоненттерінің өзара химиялық әрекеттесуі;
- алынған реакциялық қоспаны соңына дейін өңдеу сияқты бірнеше операциялармен жүзеге асырылады.

Шикізаттан дайын өнім алу мақсатында белгілі бір кезектесіп жүретін және бір-бірімен өзара байланысқан үдерістердің жиынтығын – *химиялық-технологиялық үдеріс (ХТҮ)* деп атайды.

Жалпы алғанда химиялық-технологиялық үдеріс – кезектесіп жүретін үш сатыдан тұрады:

1. Шикізатты химиялық өңдеуге дайындау:



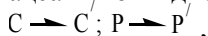
мұндағы, A, B – дайындауға дейінгі шикізат; A', B' – дайындалған шикізат;

2. Дайындалған шикізаттың реакция өніміне дейін химиялық өзгерісі екі сызбанұсқамен жүреді:

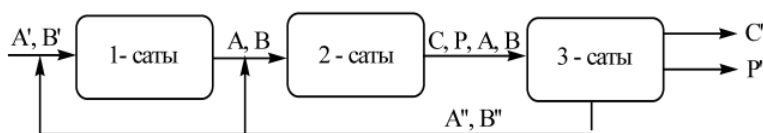


мұндағы C – мақсатты өнім; P – қосымша өнім.

3. Реакциялық қоспадан мақсатты өнімді бөлу және оны тазалау:



мұндағы, C' – бөлінген мақсатты өнім; P' – бөлінген қосымша өнім.



2-сурет. ХТҮ-нің принципіалды сызбанұсқасы

ХТҮ-нің екінші сатысы – химиялық үдеріс, 1,3-физикалық үдеріс (механикалық, физикалық, физикалық-химиялық операциялардан құралған).

Әрбір сатының эффективті түрде жүзеге асырылуы үшін кейбір шартты сақтау қажет. Сондықтан әрбір нақты ХТҮ-ке сәйкес *технологиялық режим* жасалады.

Технологиялық режим деп ХТҮ-ті максималды эффективті және тұрақты жүргізуді қамтамасыз ететін параметрлердің жиынтығын айтады.

Технологиялық режим параметрлері деп қандай да бір аппараттың немесе оның жұмыс істеу режимін сипаттайтын және жұмысының негізгі көрсеткіші ретінде қолданылатын шаманы айтады.

Параметр – сандық шама, сондықтан үдерісті сандық жағынан бағалау үшін қолданылады. Параметр мәні – нақты ХТҮ типіне және аппараттың конструкциясына байланысты.

ХТҮ-тің негізгі параметрлері: температура, қысым, реагенттер концентрациясы, катализатор сипаттамасы, реагенттердің жанасу ұзақтығы, реагент ағысының көлемдік жылдамдығы және т.б.

ХТҮ-ті жүргізудің оптималды шарты: берілген сападағы мақсатты өнімнің жоғары шығымы, жоғары жылдамдық, төмен өзіндік құн, қоршаған ортаны мейілінше аз ластау.

Күрделі ХТҮ-тің маңызды сатысы – химиялық үдеріс (жылу және масса алмасу үдерістерімен жүретін бір немесе бірнеше химиялық реакциялар). Осыдан, *химиялық реакция* – ХТҮ-тің анықтаушы сатысы.

Химиялық-технологиялық үдерістердің жиынтығын келесі жеке үдерістермен операциялардың түріне байланысты бөліп жіктеуге болады:

Механикалық және гидромеханикалық үдерістер – материалдардың ауысуы, олардың түрі және өлшемінің өзгеруі, сығылуы және ұлғаюы, ағыстардың араласуы және бөлінуі. Мұның бәрі өңделетін материалдың химиялық және фазалық құрамының өзгеруінсіз жүреді. Бұл үдерісті жүргізу үшін транспортерлер, ұнтақтағыш, диспергаторлар, компрессорлар, насостар, араластырғыштар, сүзгіштер, формаға келтіргіш қолданылады.

Жылу алмасу үдерістері – қыздыру, салқындату, фазалық күйдің өзгеруі. Мұнда химиялық және фазалық құрамы өзгермейді. Бұл үдерістер жылуалмастырғыштарда, конденсаторларда, қайнатқыштарда, балқытқыштарда, сублиматорларда жүреді.

Массаалмасу үдерістері – фазааралық алмасу, нәтижесінде

химиялық құрамының өзгеруінсіз жанасатын фазалардың компоненттік құрамы өзгереді, яғни химиялық өзгеріс жүреді. Бұл үдеріске еру, кристалдану, кептіру, дистилляция, ректификация, абсорбция, экстракция, десорбция жатады. Олар кептіргіште, дистилляторларда, ректификаторларда, абсорберлерде, экстракторларда, десорберлерде жүргізіледі.

Химиялық үдерістер – химиялық реакторларда материалдардың химиялық құрамының толығымен өзгеруі.

Энергетикалық үдерістер – турбиналарда, генераторларда, моторларда әртүрлі энергиялардың (жылу, механикалық, электрлік) өзара түрленуі.

Басқару үдерістері – ағыстар және заттардың күйі, олардың күйлерінің өзгерісі туралы ақпаратты алу және жіберу. Басқару құрылғыларына датчиктер, сигналды және ақпаратты жүйелер, клапандар, вентилдер, автоматты реттеу жүйелері және т.б. жатады.

Қандай да бір кез келген үдерісте бірізділікте жиі екі және одан да көп құбылыс орын алады. Мұндай жағдайда үдерісті жалпы технологиялық үдерістегі негізгі орынына сәйкес жіктейді. Мысалы, компрессорда газды сығу оның қыздырылуы арқылы жүреді, бірақ негізгі белгісі бойынша бұл механикалық үдеріс болып табылады. Сонымен бірге детандерде сығылған газ салқындау арқылы механикалық жұмыс жасайды. Белгісі бойынша бұл үдеріс салқындатқыш шығаруға арналған жылу алмасу үдерісіне жатады.

1.3. Химиялық-технологиялық үдерістердің техникалық-экономикалық көрсеткіштері

Химиялық технологияның мақсаты – үдерісті неғұрлым тиімді жүргізу арқылы бастапқы шикізатты реакция өніміне толық айналдыру және бірлік уақытта реактордың өнімді өндіруді жоғарылату, яғни шикізаттың өңделу жылдамдығын арттыру. Бұл кезде өндірістің барлық шығын түрлерін азайту арқылы жоғары сапалы өнім алу керек.

Химиялық өндірістің және технологиялық үдерістің пайдалылығы мен тиімділігін әртүрлі көрсеткіш-термен анықтайды.

Техникалық көрсеткіштер химиялық-технологиялық үдерістің сапасын анықтайды.

Өндірістің өнімділігі (қуаты) – бірлік уақытта алынған өнімнің немесе өңделген шикізаттың мөлшері:

$$\theta = \frac{B}{\tau} . \quad (1)$$

Мұндағы, Θ – өнімділік, B – өнім массасы, кг,т, τ – уақыт, сағ. Өнімділік, кг/сағ; т/тәулік, м³/тәулік өлшенеді.

Егерде реакциялық қоспада өнімнің концентрациясы белгілі болса, өнімділікті анықтау үшін теңдеу қолданады:

$$\theta = C_R v,$$

Мұндағы, C_R – өнімнің концентрациясы, v – реакциялық қоспаның жұмсалыу көлемі.

Өнімділіктің мәні нақты өндіріске байланысты.

Агрегат, машина өнімділігінің максималды мүмкіншілігі *қуаттылық* деп аталады. *Өндіріс қуаты* – аппараттың оптималды жағдайдағы ең жоғарғы өнімділігі:

$$W = \theta_{\max}.$$

Аппараттың өнімділігін, оның мөлшерін үлкейту арқылы немесе интенсивтілігін арттыру арқылы көтеруге болады.

Жұмсалыу коэффициенті. Шикізатты, энергияны, қосымша материалдарды қолданудың негізгі көрсеткіші жұмсалыу коэффициенті болып табылады.

Жұмсалыу коэффициенті – бірлік өнім өндірісіне жұмсалған шикізаттың, энергияның, қосымша материалдар шығындарының мөлшерін көрсетеді:

$$\beta = \frac{Q}{B} \quad (2)$$

Q – жұмсалған шикізат, су және т.б. мөлшері;

B – өнім массасы.

Жұмсалыу коэффициентін тоннаның тоннаға қатынасы (т.т⁻¹) куб×метр тоннамен (м³.т⁻¹), киловатт-сағат тоннамен (квт.сағ.т⁻¹) өрнектейді.

Мысалы, 5 т күкірт қышқылы өндірісі үшін 4,5 т шикізат (күкірт колчеданы) жұмсалады. Сонда 1 т күкірт қышқылына шикізат бойынша күкірт колчеданының жұмсалыу коэффициенті $4,5 : 5 = 0,9$ т-ға тең.

Жұмсалыу коэффициенті өнімді өндіруге жұмсалатын шығынды көрсетеді. Жұмсалатын компоненттің тиімді қолданылуын көрсетпейді. Жұмсалыу коэффициентінің мәні өндірістің техникалық (жобалық және есептік) құжаттарына кіреді. Теориялық және практикалық жұмсалыу коэффициенттері болып бөлінеді. Олардың қатынасын бастапқы реагенттің айналу дәрежесі сипаттайды.

Бастапқы реагенттің айналу дәрежесі. Бұл химиялық-технологиялық үдерісте бастапқы шикізаттың қаншалықты терең химиялық өзгерістерге ұшырайтынын көрсетеді.

Айналу дәрежесі – бұл химиялық реакцияға қатысқан бастапқы реагенттің үлесін көрсетеді. Қайтымсыз $A \rightarrow B$ реакциясын қарастырайық:

Егер, N_{A_0} – А затының алғашқы мөлшері,
 N_A – А затының нақты осы кезеңдегі мөлшері деп белгілесек, онда А реагентінің айналу дәрежесі:

$$X_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}}. \quad (3)$$

Айналу дәрежесі үлес түрінде немесе % – бен өрнектеледі, %-пен өрнектелгенде (1) – теңдеу:

$$X_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} 100\% . \quad (4)$$

болып жазылады.

(1)-теңдеуден,

$$N_A = N_{A_0} (1 - X_A). \quad (5)$$

Егер реакция көлемді өзгертпей жүретін болса, онда:

$$X_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}. \quad (6)$$

C_{A_0}, C_A – бастапқы А – реагентінің үдерістің басындағы және соңындағы мөлшері болса, онда (4)-теңдеуден алынатыны:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X_A). \quad (7)$$

Айналу дәрежесі неғұрлым жоғары болса, соғұрлым бастапқы шикізаттың көп бөлігі химиялық реакцияға түседі де, химиялық өзгеру үдерісі толық жүреді.

Өнім шығымы. Айналу дәрежесі бастапқы шикізаттың қолданылу тұрғысынан үдерістің тиімді жүруін сипаттайды, бірақ реакция өнімінің алыну тұрғысынан үдерісті сипаттауға жеткіліксіз. Сондықтан үдерісті жүргізудің тиімділігін өнім шығымы көрсеткішімен сипаттайды.

Өнім шығымы – мақсатты өнім мөлшерінің оның стехиометриялық теңдеу бойынша алынуға тиісті мөлшеріне қатынасы немесе нақты өндірілген өнімнің теорияға сәйкес өндірілетін өнім мөлшеріне қатынасы. Қайтымсыз $A \rightarrow R$ реакциясы үшін:

$$Q_R = \frac{N_R}{N_{R_{\max}}} \quad (8)$$

мұндағы, Q_R – мақсатты өнім шығымы; N_R – үдеріс соңындағы R затының өнім мөлшері; $N_{R_{\max}}$ – R затының максималды мүмкін өнуге тиіс мөлшері.

Қайтымсыз химиялық реакция. Бұл реакция үшін максималды мүмкін өнім мөлшері $N_{R_{\max}}$ реакцияға түскен зат мөлшеріне N_{A_0} – сәйкес келеді ($N_{R_{\max}} = N_{A_0}$), яғни өнім шығымын алынған мақсатты өнімнің оның алғашқы мөлшеріне қатынасы деп қарастыруға болады:

$$Q_R = \frac{N_R}{N_{A_0}}, \quad (9)$$

екінші жағынан, $N_R = N_{A_0} - N_A$ тең болғандықтан, қайтымсыз үдерістер үшін:

$$Q_R = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} = X_A, \quad (10)$$

яғни, мақсатты өнім шығымы айналу дәрежесіне тең.

Қайтымды химиялық реакция. Бұл реакция үшін тепе-теңдіктік айналу дәрежесі деген ұғымның маңызы бар. Тұрақты жағдайда тепе-теңдік кезінде қайтымды $A \leftrightarrow R$ реакциясы үшін $N_{R_{\max}} = N_{m.m.}$ Сонда (6)-теңдеу:

$$Q_R = \frac{N_R}{N_{m-m}} \quad (11)$$

болып жазылады.

Осы $A \leftrightarrow R$ реакциясы үшін тепе-теңдіктік айналу дәрежесі:

$$X_A^* = \frac{N_{Ao} - N_A^*}{N_{Ao}}$$

X_A^* – тепе-теңдіктік айналу дәрежесі, N_A^* – тепе-теңдік кезіндегі A затының мөлшері.

Қайтымды реакция үшін $N_{R_{\max}} = N_R^*$ болса, онда:

$$Q_R = \frac{N_R}{N_R^*} \quad (12)$$

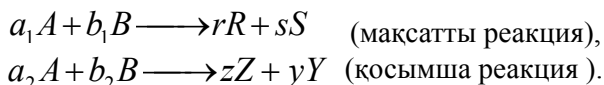
N_R^* – тепе-теңдік кезіндегі R затының мөлшері.

Бірақ $N_R = N_{A_0} - N_A$, ал $N_R^* = N_{A_0} - X_A^*$, онда (10)-теңдеуден, қайтымды реакция үшін (6)-теңдеу:

$$Q_R = \frac{N_R}{N_R^*} = \frac{N_{A,0} \cdot N_A}{N_A^* \cdot X_A^*} = \frac{X_A}{X^*} \quad (13)$$

болып жазылады.

Параллельді және кезектесіп жүретін реакциялар. Мақсатты өнім R-мен қатар қосымша өнімдер алынатын екі параллельді реакцияны қарастырайық:



Егер бастапқы реагент А тек қана мақсатты реакциямен жүретін болса, R өнімнің максималды мөлшерін алуға болады, сонда:

$$\Phi_R = \frac{n_R}{n_{A,0} (r/a_1)}.$$

Күрделі реакция үшін А затының бастапқы мөлшерін және айналу дәрежесін n_R арқылы өрнектеуге болмайды, өйткені А затының жұмсалуды мақсатты бағытта ғана емес, қосымша бағытта да жүреді. Сонымен бірге кезектесіп жүретін реакциялар үшін R мақсатты өнімнің шығымы да келесі реакция үшін:



болып жазылады.

Қайтымды, параллельді және кезектесіп жүретін реакциялар кезінде А реагенті тек қана мақсатты реакцияға жұмсалып және тепе-теңдік кезеңінде қосымша реакцияның өнімдері жоқ болса, онда R мақсатты өнімнің шығымы максималды болады. Осыдан қайтымды күрделі реакциялар үшін теңдеу:

$$\Phi_R = \frac{n_R}{(n_{A,0} - n_{A,e})(r/a)} = \frac{n_R}{n_{A,0} x_{A,e}(r/a)}$$

түрінде болады.

Талғампаздық. Күрделі реакцияларда бастапқы затпен бірнеше химиялық өзгерістер жүріп, нәтижесінде реакцияның әртүрлі өнімдері алынады. Үдерістің барысын тек қана айналу дәрежесімен бағалау жеткіліксіз. Бастапқы заттың көп бөлігі химиялық реакцияға түссе, онда айналу дәрежесі жоғары болуы мүмкін, бірақ бұл өзгерістердің барлығы мақсатты өнімнің түзілуін қамтамасыз етпейді. Мақсатты

өніммен қатар қосымша өнімдердің алынуы мүмкін. Егерде мақсатты өнім неғұрлым көп, ал қосымша өнімдер аз түзілсе, үдеріс соғұрлым тиімді өтеді. Осындай күрделі үдерістерді сипаттауға және алынған жалпы өнімдердің ішінен мақсатты өнімнің үлесін анықтау үшін талғампаздық шамасы қолданылады.

Талғампаздық – бастапқы заттың қандай үлесі мақсатты өнімнің түзілуіне жұмсалғанын немесе мақсатты өнімнің жалпы шыққан өнімге қатынасын көрсетеді. Егер үдеріс барысында параллельді реакция: $A \rightarrow B; A \rightarrow D$ жүретін болса, мақсатты өнім B , ал қосымша өнім – D , олардың мөлшері N_B және N_D арқылы өрнектелсе, онда талғампаздық:

$$\sigma_B = \frac{N_B}{(N_B + N_D)}$$

немесе

$$\sigma_B = \frac{N_B}{(N_{A_0} - N_A)} \quad (14)$$

Осыдан, талғампаздықты алынған мақсатты B өнім мөлшерінің өзгеріске түскен A реагенті мөлшерінің қатынасы түрінде қарастыруға болады. Айналу дәрежесі, өнім шығымы және талғампаздық өзара байланысты. Сонда (14) теңдеу:

$$\sigma_B = \frac{N_B}{N_{A_0}} \cdot \frac{N_{A_0}}{N_{A_0} - N_A},$$

болып жазылады.

Бұдан (3), (9) теңдеулерден:

$$\sigma_B = \frac{Q_B}{x_A}$$

немесе

$$Q_B = \sigma_B x_A.$$

Талғампаздық – мақсатты өнімнің түзілуіне жұмсалған шикізаттың үлесін көрсетеді. Технологияда ол 40-тан 100% аралығында өзгереді. Талғампаздықтың аздаған үлеске жоғарылауы өте үлкен экономикалық эффекті береді және үдерісті интенсификациялаудың жолы болып табылады.

Интенсивтілік. Бірдей үдерістер жүретін құрылысы және өлшемі әртүрлі аппараттардың немесе қондырғылардың жұмысын салыстыру үшін интенсивтілік ұғымы қолданылады.

Үдерістің немесе аппараттың интенсивтілігі (J) деп оның өнімділігінің бірлік пайдалы көлемге (V) немесе аппараттың жұмысшы бетіне (F) қатынасын айтады. *Интенсивтілік* – $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ тәулік})$; $\text{кг}/(\text{м}^3 \text{ сағ.})$;

кг/(м³ тәулік) өрнектеледі. Интенсивтілік және аппараттың өнімділігі өзара байланысты:

$$J = \frac{\theta}{V} = \frac{n_i}{V \tau} \qquad J = \frac{\theta}{F} = \frac{n_i}{F \tau}$$

V – аппарат (реактор) көлемі.

Үдеріс неғұрлым интенсивті жүрсе, аппараттың өнімділігі де жоғары болады.

Өнім сапасы – өнімнің тұтыну қасиетін және тауарлық бағалылығын анықтайды. Әрбір тауар үшін бұл – жеке көрсеткіш. Оған бөгде қосындының құрамы және мөлшері, физикалық, химиялық көрсеткіштері, сыртқы түрі және өлшемі, түсі, иісі және т.б. жатады. Ол нормативті құжаттармен (ГОСТ, техникалық шарт, сапа сертификаты) анықталады.

Меншікті капиталдық шығын – қондырғының бірлік өнімділігіне есептелген шығын. Өндірістің басында аппаратқа, машинаға, түтікөткізгішке, және т.б. бірмезеттегі шығын, яғни капиталды шығындар жұмсалады. Меншікті капиталдық шығын жеке аппараттарда және тұтастай өндірісте үдерісті тиімді ұйымдастыруды сипаттайды. Бұл көрсеткіш табиғи шамада (т. металл/тәулігіне 1000 т өнім) немесе ақшамен өрнектеледі.

Экономикалық көрсеткіштер – өндірістің экономикалық тиімділігін анықтайды.

Өзіндік құн. Кәсіпорынның өнімді дайындауға және тұтынуға кететін шығынның ақшамен өрнектелуін толық өзіндік құн деп атайды. Ал кәсіпорынның тікелей өндіріспен байланысты шығынын өнімнің фабрикалық-зауыттық өзіндік құны деп аталады.

Өнімнің фабрикалық-зауыттық өзіндік құны келесі негізгі шығындардан құралады (*1-кесте*).

1-кесте

Химия өнімінің өзіндік құнының құрылымы

Шығын баптары	Өзіндік құндағы үлесі, %
Шикізат және негізгі материалдар	57,0
Көмекші материалдар	6,6
Отын	1,6
Энергия	8,1
Жалақы және сақтандыру	11,9
Құрал-сайман (жабдық) амортизациясы	11,0
Басқа шығындар (цех, зауыт шығындары)	3,8
Барлығы	100

1. Өндірістің химиялық үдерістеріне тікелей қатысатын шикізат, жартылай өнімдер және негізгі материалдар, орташа алғанда, 60-70% өзіндік құнды құрайды.

2. Технологиялық мақсаттар үшін қажетті отындар мен энергия – 10%.

3. Негізгі жұмысшылардың жалақысы – 4%-дан 20%-ға дейін.

4. Амортизация – негізгі өндірістік қордың (тұрғын үй, құрал-жабдықтар, т.б.) шығындарын толтыру – 10-15%.

5. Цехтық шығындар, бұған негізгі өндірістік қорлармен жөндеу жұмыстары да кіреді.

6. Жалпы зауыттық шығындар.

Өзіндік құнның әртүрлі баптар бойынша шығындардың арақатынасы әрбір химиялық өндірістер үшін өзгеріп тұрады.

Өндірістік агрегаттың бірлік қуаттылығы мен өзіндік құн арасындағы тәуелділік:

$$S = mQ^n$$

тендеуімен өрнектеледі.

Мұндағы: S – өзіндік құн, теңге* t^{-1} , Q – цехтың қуаттылығы, теңге*жыл $^{-1}$, m , n – коэффициенттер, $n=0,2$ -ден $0,3$ -ке дейін.

Еңбек өнімділігі – жұмыскердің бірлік уақыт ішінде өндіретін өнімінің мөлшері немесе бірлік өнімді өндіруге жұмсалатын жұмысшы уақытының мөлшері.

Меншікті капиталдық шығын, өзіндік құн және еңбек өнімділігі негізінен өндірістің техникасы мен қондырғысының қуаттылығына байланысты. Қондырғының бірлік қуаттылығы артқанда көптеген химиялық өндірістер үшін еңбек өнімділігі 60-80%-ға артады.

Соңғы жылдары қуатты технологиялық жүйелер тұрғызылып өндіріске енгізілуде, жекелеген агрегаттар мен реакторлардың өнімділігі бұрынғы жұмыс жасап тұрған агрегаттар мен реакторлардан 10 есе артық. Мұндай қуаттылық өндірісті автоматтандыруды жеңілдетіп, еңбек өнімділігін арттыру жөніндегі сұрақты комплексті түрде шешуге мүмкіндік береді.

Көптеген жағдайларда химиялық өнімдердің сапасын оның құрамындағы негізгі заттардың концентрациясымен анықтайды. Әрбір химиялық өнімдердің сапасы мемлекеттік стандарттарда көрсетілген талаптарды қанағаттандыру керек. Өнімдердің жаңа түрлеріне әлі стандарт жоқ болса, онда салааралық техникалық жағдаймен анықталады.

Капиталдық шығын – кәсіпорынды немесе цехтың құрылысын салуға жұмсалған барлық шығынның қосындысы. Барлық жағдайда

жұмсалған шығынның мөлшері неғұрлым аз болуына ұмтылу керек.

Меншікті капиталдық шығын капиталдық шығынға қарағанда көрнекті көрсеткіш болып табылады, ол цехтың қондырғыларының жалпы құнын, олардың жылдық қуаттылығына бөлгенге тең болады:

$$S = mQ^n$$

Мұндағы: P – меншікті капиталдық шығын, теңге* t^{-1} *жыл $^{-1}$;

K – капиталдық шығын, теңге;

Q – қондырғының қуаттылығы, t *жыл $^{-1}$.

Экономикалық көрсеткіштерді техникалық көрсеткіштер негізінде есептейді.

Эксплуатациондық көрсеткіштер – өндірісте және химиялық-технологиялық үдерісте регламенттік жағдаймен күйден ауытқулар пайда болған өзгерістерді сипаттайды. Үдерістің көрсеткіштеріне ауытқулардың әсерін эксплуатациондық көрсеткіштермен анықтайды.

Беріктілік – өндірісте немесе қондырғыда белгілі уақыт аралығында авариясыз жұмыс істеудің не болмаса авариялық жағдайда тоқтап қалу санының орташа уақытымен сипатталады. Бұл көрсеткіш қондырғының дұрыс және сапалы жұмыс істеуіне тәуелді.

Жұмыс істеу қауіпсіздігі – қоршаған ортаға, қызметкерлерге және қондырғыларға әкелетін зиянды әрекеттерден жұмыс режимінің бұзылу ықтималдығы.

Сезімталдық – өндірісті, қондырғыны пайдалану барысында режимнің бұзылуына және пайдалану шартының өзгеруіне уақытында бақылау жасау. Бұл үдеріс көрсеткішінің болған жағдайға байланысты ауытқулар өзгерісінің қатынасымен анықталады.

Басқару және реттеу – берілген шекте үдеріс көрсеткіштерін мүмкіндігінше қалыпта ұстауды сипаттайды. Бұл басқару параметрлері және олардың өзара әсерінің (басқару күрделілігі) үдеріс шартына өзгерісінің шамасымен анықталады.

Әлеуметтік көрсеткіштер – өндірісте жұмыс істеудің қолайлығын және оның қоршаған ортаға әсерін сипаттайды.

Қызмет көрсетудің зиянсыздығы – газдану, шаң-тозаңдану, қатты дауыс деңгейі және т.б. талапқа сәйкес нормада болуын санитарлық-гигиеналық тұрғыдан қадағалау.

Автоматтандыру және механикаландыру дәрежесі өндірісті пайдаланудағы қол жұмысы мен ауыр еңбек үлесін анықтайды

Экологиялық қауіпсіздік өндірістің қоршаған ортаға және орналасқан аймақтың экологиялық жағдайына әсер ету дәрежесін анықтайды.

Химиялық өндірістің негізгі көрсеткіштері оны игеру, жобалау, жасау, пайдалану сапасына қойылатын талаптың жоғары екенін көрсетеді. Біруақытта аталған әрбір талаптар бойынша жоғары жетістікке жету барысында бір-біріне қарама-қайшылықтар пайда болады. Сонда нақты біржақты шешім қабылдау қажет. Сондықтан инженер-технолог тек қана жан-жақты терең білімді, сауатты болумен қатар, жоғары мәдениетті болғаны жөн.

Бақылау сұрақтары

1. Технологиялық үдерістерді тиімді жүргізу үшін қандай негізгі техникалық-экономикалық көрсеткіштер қолданылады?
2. Бастапқы заттың толық өзгерісін қандай шама сипаттайды?
3. Күрделі реакцияларда үдерістің тиімді жүргенін бағалау үшін бастапқы реагенттің айналу дәрежесін білу жеткілікті ме?
4. Аппараттың интенсивтілігі оның өнімділігінен қалай ерекшеленеді?
5. Химиялық өнеркәсіп өнімінің өзіндік құны қандай негізгі баптардан құралады?
6. Өнімнің өзіндік құны, еңбек өнімділігі ұғымдарына анықтама беріңіздер.
7. Өнімнің өзіндік құнына және капиталдық шығынға химиялық өндіріс аппараты қуаттылығының артуы қалай әсер етеді?

1.4. Химиялық-технологиялық жүйе

Химиялық өндіріс әртүрлі ағыстармен өзара байланысқан ондаған, жүздеген аппараттармен қондырғылардан тұрады. Құрам бөліктерінің көптүрлілігінен оны зерттеу тек қана күрделі емес, сонымен бірге тиімділігі аз болып табылады. Сондықтан химиялық өндірісті химиялық-технологиялық жүйе ретінде қарастырған тиімді болады.

Жүйе деп өндірістегі элементтер және байланыстар арасындағы біртұтас жиынтықты айтады. Байланыстар элементтерді өзара қосады. Одан ағыстар өтеді. Элементке кіретін ағыс (ол бірнеше болуы мүмкін) өзгеріске ұшырайды. Элементтен шығатын ағыс байланыс арқылы келесі элементке жіберіледі де, одан әрі өзгеріске түседі. Байланыс бір элементтен басқа элементке ақпарат тасиды, ал элемент ағыс туралы ақпаратты өзгертеді. Сондықтан мұндай жүйе біртұтас түрде қызмет атқарады. Мұндай объектіні және оның

қасиетін, ерекшелігін зерттеу үшін жүйелер теориясы дамытылған.

Химиялық өндірісте *элементтер* – машиналар, аппараттар және басқа қондырғылар, ал *байланыстар* – машиналар, аппараттар, қондырғыларды қосатын материалдық труба-, бұткізгіштер және т.б. Элементте ағыстардың қозғалысы (олардың күйлерінің өзгерісі – бөліну, араласу, сығылу, қыздыру, химиялық өзгерістер және т.б.) жүреді. Байланыстарда ағыстар (материалдық, жылулық, энергетикалық) бір элементтен басқа элементке жіберіледі (бұл ұғымдарға түсінік 1.5 тақырыпта берілген). Бұл химиялық өндірісті химиялық-технологиялық жүйе ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

Химиялық-технологиялық жүйе (ХТЖ) – бастапқы затты (шикізат) өнімге дейін өңдеуге арналған аппараттардың, машиналардың, басқа қондырғылардың (элементтер) және материалдық, энергетикалық, басқа ағыстардың (байланыстар) өзара біртұтас жиынтығын айтады.

Химиялық, мұнайхимиялық, металлургиялық және т.б. салалардағы өндірістік үдерістер шикізаттың және өнімнің түрімен, аппаратураның қуаттылығымен, үдерісті жүргізу жағдайларымен және т.б. ерекшеленеді. Бірақ қазіргі химиялық өндірістің жалпыламалығы көптеген аппараттармен, әртүрлі қондырғылардан және олардың өзара байланысынан тұратын күрделі химиялық-технологиялық жүйе. Химиялық-технологиялық жүйе берілген сапада және қажетті мөлшерде өнім алу мақсатында үдерісті жүргізуге керекті барлық құралдар мен үдерістердің жиынтығы болып табылады.

Химиялық технологиялық үдерістің ерекшелігі – көп фазалық жүйелерде жоғары температурамен қысымда үлкен жылдамдықпен жүретін үдерістер. Бұл олардың күрделілігімен, параметрлер санының көптілігімен, параметрлердің өзара бір-біріне әсерімен және өзара байланыстың күрделілігімен анықталынады. Химиялық өндірістің ХТЖ түрінде болуы – жобалау, өнеркәсіпті салу сатыларындағы және оны пайдалану кезіндегі бірнеше міндеттерді шешуге тиіс. Бұл міндеттерді шешу кезінде:

- ХТЖ технологиялық топологиясы, яғни технологиялық сызбанұсқадағы жеке аппараттарды қосу мен орналастыру ретінің сипаты анықталынады;

- енгізілу (кіру) ауыспалы мәндері, яғни шикізаттың енгізілу (кіру) ағынының физикалық параметрлері анықталынады;

- ХТЖ технологиялық көрсеткіштері (шикізаттың мақсатты өнімге айналу дәрежесі, өнім шығымы, талғампаздық және т.б.) анықталынады;

- ХТЖ аппаратының конструкциялық сипаттамалары (реактордың

өлшемі, насадка қабатының биіктігі, аппараттың көлденең қимасы және т.б.) анықталынады;

– үдерістің жылдамдығына, өнімнің шығымы мен сапасына әсер ететін параметрлер (температура, қысым, катализатор активтілігі, реагенттер ағысының сипаты) таңдалынады;

– берілген режимде барлық ХТЖ жұмысын қамтамасыз ететін технологиялық ағыстың параметрлері таңдалынады.

Осы міндеттерді шешу мақсатында зертханалық эксперименттен химиялық мекемеге (зауытқа) масштабты түрде ауысу жүзеге асырылады да, өнеркәсіптік өндіріс жасалынады. Бұл міндеттің күрделілігі оны шешуге жүйелі қадам жасауға нұсқайды. Жүйелі қадам жасау кез келген химиялық өндірісті сыртқы ортамен әсерлесетін және күрделі ішкі құрылысы, өзара байланысқан көп мөлшерде құрам бөліктері мен элементтері бар нысана түрінде қарастырылады. Химиялық өндірісте үдеріс жүретін аппаратты – *элемент*, ал аппараттар тобын, технологиялық қондырғыларды – агрегаттарды *жүйеше* деп есептейді. Элемент пен подсистема арасында зат, жылу, энергия түрінде тасымалданатын материалдық, энергетикалық, жылулық, ақпараттық байланыстар бар. Элементте бұлардың түрленуі жүреді.

Жүйешелерді *функционалды* және *масштабты* белгілері бойынша екіге бөледі.

Функционалды жүйеше – өндірістің орындау функциясын және оның тұтастай қызметін қамтамасыз етеді.

Технологиялық жүйеше – шикізатты өнімге дейін өңдеу жүзеге асырылатын (химиялық-технологиялық үдеріс) өндірістің бөлімі.

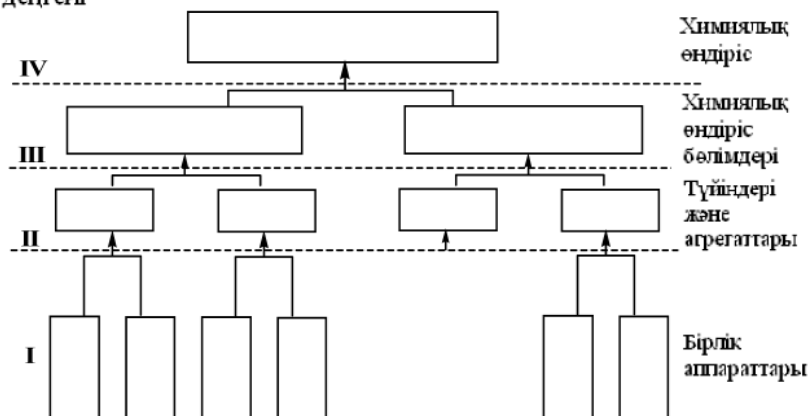
Энергетикалық жүйеше – химиялық-технологиялық үдерісті энергиямен қамтамасыз ететін өндірістің бөлімі. Энергияның түрлеріне (жылулық, электрлік, күштік) байланысты сәйкес жүйешелер болады.

Басқару жүйешесі – өндірістің жұмыс істеу барысы туралы ақпаратты және оның негізінде басқаруға арналған өндіріс бөлімі. Бұл – технологиялық үдерісті автоматты басқару жүйесі.

Өндірістің техникалық құжатында функционалды *жүйеше* жеке пункт ретінде беріледі. Зерттеудің мақсатына байланысты әрбір *жүйеше* бірнеше түрлерге бөлінуі мүмкін. Функционалды *жүйешенің* жиынтығы химиялық-технологиялық жүйенің *құрамын* құрайды.

Масштабты жүйеше – шикізатты өнімге дейін өңдеудегі химиялық-технологиялық үдерістің жеке бөлігі ретінде кезектесіп жүретін үдерістердің белгілі бір функциясын орындайды. Масштабты *жүйешені* ХТЖ-ның иерархиялық құрылымы түрінде жүйелеуге болады (*3-сурет*).

Масштабты
деңгейі



3-сурет. ХТЖ-ның иерархиялық құрылымы

ХТЖ-нің құрылымында минималды элемент – жеке аппарат (реактор, абсорбер, ректификационды колонна, насос және т.б.) төменгі (I) масштабты деңгей.

Қандайда бір ағыстың түрленуі жүретін бірнеше аппараттар (II) масштабты деңгейді құрайды (реакциялық түйін, көпкомпонентті қоспаны бөлу жүйесі және т.б.). Екінші деңгейдегі подсистеманың жиынтығы (III) масштабты деңгейді түзеді (өндірістің бөлімдері немесе цехтары). Бұл *жүйешеге* сонымен бірге суды дайындау, қолданылған қосымша материалдардың регенерациясы, қалдық-тардың утилизациясы жатады. Бөлімдердің, цехтардың жиынтығы тұтастай өндірісті (IV) құрайды. *Жүйешелердің* осылайша бөлінуі шартты. Өндірістің жұмыс істеу міндетіне байланысты *жүйеше*, элементке бөліну әртүрлі болуы мүмкін.

Химиялық технологияда химиялық өндірісті ХТЖ түрінде оқытатындықтан элементтің ішкі құрылымымен қасиеті ерекше маңызды емес, тек қана олардың ХТЖ-ның басқа элементтерімен байланысы маңызды.

ХТЖ-нің жалпы белгілері:

- химиялық өнім шығару;
- элементтің көп түрлілігі және олардың өзара байланысы;
- жүйенің жұмысын сипаттайтын параметрлер санының көптілігі;
- жүйе жұмысының өзара байланыстылығы мен күрделілігі;

- өндіріс үдерістерін басқаруды автоматтандыру дәрежесінің жоғарылығы;
 - жүйенің элементтер арасындағы ақпараттарды басқару және тіркеу.
- Химиялық өндіріс ХТЖ түрінде күрделі құрылымды болып табылады (4- сурет).



4-сурет. Химиялық өндірістің құрылымы:
 1, 2, 3 – типтік химиялық-технологиялық үдеріс
 I, II, III – технологиялық цехтары ӨЖАБ
 (технологиялық үдерістің) бөлімдері

1.5. Химиялық-технологиялық жүйенің элементтері және байланыстары

Химиялық-технологиялық жүйенің элементтерін одан әрі жүйелеуді жүргізейік. ХТЖ *элементтері* нақты жұмыс істеу принципіне сәйкес жіктеледі:

Механикалық және гидромеханикалық элементтер, мұнда материалдың түрімен өлшемі өзгереді және оның ауысуы, ағыстарға бірігуі мен бөлінуі жүреді. Бұл операциялар ұнтақтағышта, грануляторда, араластырғышта, сепараторда, сүзгіште, циклонда, компрессорда, насоса жүргізіледі.

Жылу алмасу элементтері ағыстың темпе-ратурасын, оның жылу құрамын өзгертеді және басқа фазалы күйдегі затқа ауыстырады. Бұл

операциялар жылуалмастырғышта, буландырғышта, конденсаторда, су-блиторда жүреді.

Масса алмасу элементтері компоненттердің фаза аралық ауысуын жүзеге асырады және жаңа заттың пайда болуынсыз ағыстың компоненттік құрамын өзгертеді. Бұл операциялар дистилляторда, абсорберде, адсорберде, ректификационды колоннада, экстракторда, кристаллизаторда, кептіргіште жүргізіледі.

Реакциялық элементтерде химиялық өзгерістер жүзеге асырылады да, ағыстармен материалдардың компонентті құрамы толығымен өзгереді. Бұл үдерістер химиялық реакторда өтеді.

Энергетикалық элементтерде энергияның түрленуі жүреді және энергия тасымалдағыштар алынады. Бұған турбиналар, генераторлар, энергетикалық буды шығаратын қазандық-утилизатор, механикалық энергияны шығаратын приводалар жатады.

Бақылау және басқару элементтері ағыс күйінің параметрлерін өлшеуге, аппараттар мен машиналардың күйін бақылауға, ағыстың жүру жағдайын өзгерту арқылы үдерісті басқаруға мүмкіндік береді. Бұл операциялар датчиктер (температура, қысым, жұмсалы, құрам және т.б.), атқарушы механизмдер, сигналдарды шығаратын және түрлендіретін приборлар (вентилдер, задвижки, өшіргіштер және т.б.), акпараттық және есептегіш қондырғылар арқылы жүзеге асырылады.

Аталған элементтердің әрбіреуінде әртүрлі үдерістер жүруі мүмкін және оның кез келгені атқаратын қызметіне сәйкес әртүрлі қондырғының құрамына кіруі мүмкін. Зерттелетін подсистемаға байланысты бір элемент бірнеше қызмет атқаруы мүмкін. Мысалы, қазандық-утилизатор технологиялық *жүйешеді* ағысты салқындатады, ол – жылу алмасу элементі. Ал энергетикалық *жүйешеді* қазандық-утилизатор бу шығарады, мұнда ол – энергетикалық элемент. Сонымен бірге бір қондырғыда атқаратын қызметіне сәйкес элементтердің біріктірілуі мүмкін, мысалы, реактор-ректификатор: мұнда бірақытта химиялық өзгеріс және қоспаның компоненттік бөлінуі (масса алмасу элементі) жүреді. Сондықтан салыстырмалы белгілеріне қарамастан берілген элементтердің жіктелуі зерттеуді жүйелі түрде жүргізуге мүмкіндік береді.

Байланыстардың (ағыстардың) жіктелуі. Аппараттар арасындағы ағыстар (элементтер арасындағы байланыстар) мазмұны бойынша жіктеледі:

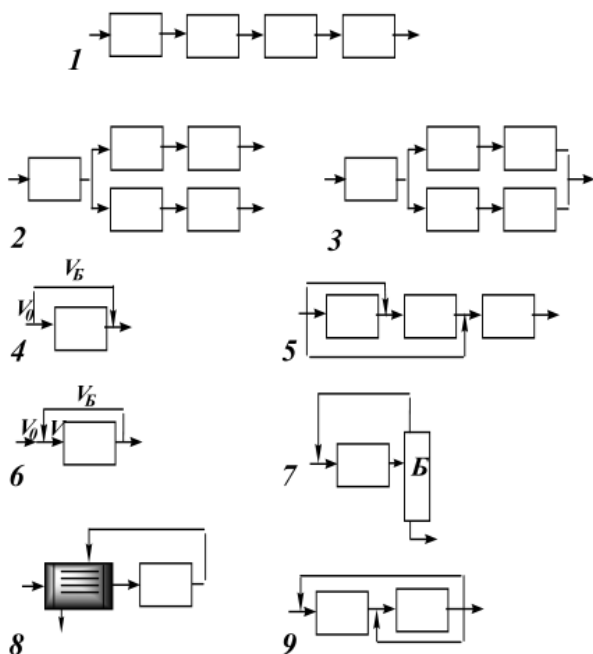
Материалдық ағыстар әртүрлі бағытта түтік-өткізгіш, транспор-

терлер және басқа механикалық қондырғылар бойынша заттармен материалдарды тасымалдау.

Энергетикалық ағыстар – энергияны кез келген түрінде (жылулық, механикалық, электрлік, отын) тасымалдау. Энергетикалық элементтер үшін жылулық энергия және отын түтікөткізгіштермен (бу, ыстық ағыстар, ыстық газдар мен сұйықтар), механикалық энергияда түтікөткізгіштермен (қысымдағы газ түрінде) немесе двигатель валдары арқылы жіберіледі. Электр энергиясы өткізгіш сымдар, күштік кабельдер арқылы тасымалданады.

Ақпараттық ағыстар өндірісті және үдерісті басқарумен бақылау жүйелерінде қолданылады. Электрлік сымдар, нәзік, капиллярлы түтікшелер арқылы басқарылады.

Байланыстар құрылымы. ХТЖ элементтері арқылы ағыстардың кезектесіп өтуі байланыстың құрылымын анықтайды және жүйе элементтерінің қажетті жұмыс жағдайын қамтамасыз етеді. Байланыс құрылымының негізгі типтері *5-суретте* көрсетілген.



5-сурет. Байланыс құрылымының негізгі типтері:

1 – кезектескен; 2 – тармақталған; 3 – параллельді; 4, 5 – айналып өткен (байпас), 4 – қарапайым, 5 – күрделі; 6-9 – кері (рециркуляциянды) – 6, 9 – толық рецикл, 7, 8 – фракционды рецикл, 6 – қарапайым, 9 – күрделі рецикл

Мұнда тік төртбұрыш – элементтер, ал стрелкамен берілген сызықтар ағыстардың байланысы және бағыты болып табылады.

Кезектескен байланыс ағыс аппараттардан кезектесіп өтеді (1-сызбанұсқа). Қолданылуы: әртүрлі операцияларда шикізатты кезектеп өңдеу, шикізатқа біртіндеп кезектесіп әсер ету арқылы толық өңдеу, әрбір элементке арнайы әсер ету арқылы үдерісті басқару.

Тармақталған байланыс біраз операциядан кейін ағыс тармақталады да, одан әрі жеке ағыс түрінде әртүрлі жолдармен өңделеді (2-сызбанұсқа). Әртүрлі өнімдер алу үшін қолданылады.

Параллельді байланыста ағыс тармақталады да, оның жеке бөліктері әртүрлі аппараттар арқылы өтеді де, содан кейін ағыстар бірігеді (3-сызбанұсқа). Егерде кейбір аппараттың қуаттылығы шектеулі болса, онда барлық жүйенің жиынтықты өнімділігін қамтамасыз ететін параллельді бірнеше аппараттар орнатылады. Сонымен бірге бұл байланыс үздіксіз үдерістің периодты сатысында да қолданылады. Бұл кезде параллельді аппараттардың біреуі кезектесіп жұмыс істейді. Бір аппараттың жұмыс циклі аяқталғаннан кейін ағысты басқа аппаратқа бұрады, ал жұмысы тоқтатылған аппарат келесі жұмыс цикліне дайындалады.

Тура осылай қысқа мерзімде жұмыс істейтін сорбент салынған адсорберлер қосылған. Біреуінде сіңіру жүрсе, екіншісінде сорбент регенерацияланады. Сондай-ақ параллельді сызбанұсқа – бір аппарат істен шығып қалғанда резерв ретінде қолданылады.

Айналмалы байланыста немесе байпаста ағыстың бір бөлігі аппаратқа түспей, оны айналып өтеді (4-, 5-сызбанұсқа). Мұндай сызбанұсқа негізінен басқару үдерісінде қолданылады.

Мысалы, жылу алмастырғышты пайдаланғанда жылуды беру жағдайы (беттің ластануы, берілген күштің өзгеруі) өзгереді.

Ағыстың қажетті температурасын ұстап тұру үшін жылу алмастырғыштан тыс байпарсилейді. Байпас (айналып өту) шамасын аппаратын тыс өткен ағысты негізгі ағыстың үлесі түрінде анықтайды: $\beta = V_6/V_0$ (ағыстың белгіленуі суретте көрсетілген). Қарапайым (4-сызбанұсқа) және күрделі (5-сызбанұсқа) байпас болады.

Кері байланыс немесе рециклте бір аппараттан кейін ағыстың бөлігі қайтадан бастақы аппаратқа жіберіледі (6-9-сызбанұсқа). Аппарат арқылы негізгіге V_0 қарағанда V_p ағыс бағытталады да, V үлкен ағыс өтеді, сонда $V = V_0 + V_p$ тең болады. Рециклдің сандық шамасы екі шамамен сипатталады: циркуляция еселігімен $K_p = V/V_0$ және циркуляция қатынасымен $R = V_p/V$. Сонда, $R = (K_p - 1)/K_p$.

Егер аппараттан шығатын ағыс тармақталса, оның бір бөлігі кері байланыс түзсе (6-сызбанұсқа), онда мұндай байланыс – шығатын және рециркулиренетін ағыстардың құрамы бірдей болатын *толық рецикл* түзіледі. Мұндай сызбанұсқаны үдерісті басқару үшін қолданылады. Тізбекті реакцияда өзгеру жылдамдығы аралық активті радикалдардың жинақталуы барысында артады. Егер реактордың кірісіне құрамында активті радикалдар бар шыққан ағыстың бөлігін қайта жіберсе, онда өзгеріс басынан бастап интенсивті жүреді.

Бөліну жүйесінен кейін (Р) компоненттің біраз бөлігі қайта қайтарылуы (рецикл) мүмкін (7-сызбанұсқа). Бұл – фракциондық рецикл (ағыстың фракциясының қайтарылуы, 8-сызбанұсқа). Бұл шикізатты толық пайдалану үшін кеңінен қолданылады. Аммиак синтезінде реакторда 20%-ға жуық азоттысутек қоспасы өзгеріске түседі. Өнімді бөлгеннен кейін әрекеттеспеген азот және сутек қайтадан реакторға жіберіледі. Реакторда реакциялық қоспа толық емес өзгерістен соң фракциондық рециклде бастапқы заттың толық өзгерісіне жетісуге болады. Фракциондық рецикл қосымша материалдарды толық пайдалану үшін де қолданылады. Аммиак өндірісінде құрамында көміртек диоксидінің мөлшері көп азоттысутек қоспа алынады. Қоспаны көміртек диоксидімен жылдам қанығатын моноэтаноламин ерітіндісімен абсорбциялайды. Қаныққан моноэтаноламин ерітіндісін десорбер арқылы рециркуляциялағанда көміртек диоксиді бөлінеді де, қайта қалпына келген моноэтаноламин абсорберге жіберіледі. Жаңа қоспа реактордан шыққан ағыстың жылуымен жылу алмастырғышта қыздырылады. 7-сызбанұсқада көрсетілгендей, компоненттік емес ағыстың жылулық фракциясы рециркуляцияланады. 6-8-сызбанұсқа қарапайым, ал 9-сызбанұсқа күрделі рецикл болып табылады. Жоғарыда келтірілген байланыс типтері барлық химиялық-технологиялық жүйеде болғандықтан, олардың қалыпты жұмыс істеуін қамтамасыз етеді.

1.6. Химиялық-технологиялық жүйелерді модельдеу

Зертханалық эксперименттен өнеркәсіптің масштабты көлеміне ауысу кезінде өндірісті жобалау үшін модельдеу әдісі қолданылады. Модельдеу – жаңадан жасалынған нысаналар мен үдерістердің сипаттамаларын анықтау және нақтылау мақсатында табиғаты әртүрлі нысандарды олардың аналогтарында зерттеу әдісі. Модельдеу: модельді жасау, зерттеу, модельді зерттеу нәтижелерін түпнұсқадан масштабты түрде

ауыстыру сияқты сатылардан тұрады. Химиялық өндірістегі түп нұсқа – көптеген элементтердің өзара байланысқан өндірістік химиялық-технологиялық үдеріс болып табылады. Бұл байланыстар ХТЖ әртүрлі деңгейінде жүзеге асырылады, сондықтан ХТЖ үшін модель жүйенің әрбір деңгейінен біртіндеп құрастырылады. Химиялық-технологиялық үдерістерді модельдеу әдісі үш топқа бөлінеді:

1. *Эмпирикалық модельдеу* – зертханалық эксперименттік нәтижелерді ірі зертханалық, соңынан зауыттық жағдайында жүретін химиялық-технологиялық үдерістерге дейін өңдеу арқылы өндірістің жасалынуы.

2. *Физикалық модельдеу* ұқсастық принципін қолдануға негізделген. Ұқсастық принципі өзара ұқсас құбылыстардың ішінен өлшемсіз критерийлердің жиынтығын қолдану арқылы белгілі бір құбылыстардың тобын анықтауға мүмкіндік береді. Бұл критерийлер зертханалық және өндірістік жағдайларда жүретін әртүрлі параметрлерін байланыстырады. Егер үдерісті сипаттайтын шамалардың барлығы бірдей өзара қатынаста болса, оларды ұқсас үдерістер деп есептейді. Мысалы, Дамкелер критерийі:

$$D = \frac{a_i \cdot U \cdot l}{C_i \cdot v},$$

Мұндағы, C_i – концентрация; a_i – айнарудың стехиометриялық саны; U – реакцияның жылдамдығы; v – ағын жылдамдығы; l – реактор ұзындығы.

Осыдан, зертхана мен өндіріс үдерісі тең екендігі көрінеді:

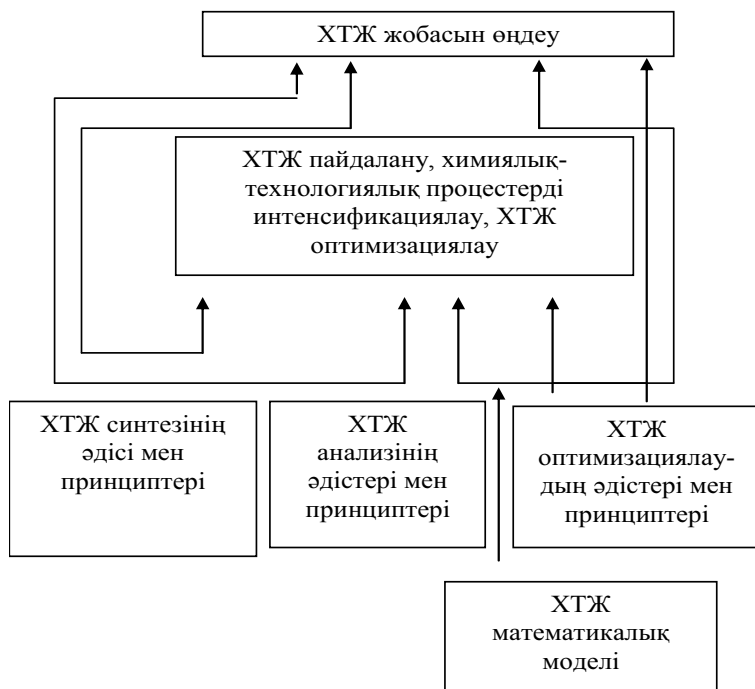
$$D_{\text{лаб.}} = D_{\text{өндіріс.}}$$

3. *Математикалық модельдеу* – тиімді әдіс. Математикалық модельдеу кезінде физикалық заттық нысанның орнына математикалық шамалар мен функционалдық тәуелділік қолданылады. Модель математикалық теңдеулер түрінде өрнектеледі. Математикалық модельдеудің негізі өңдеу үдерісін математикалық интерпретациялау болып табылады.

Математикалық модельдеу: химиялық-технологиялық үдерістің заңдылықтарын сандық түрде жазу; компьютер және электрондық есептегіш машиналар көмегімен зерттеу үдерістерін практикаға енгізуде қолданылады. Математикалық модельдеу кезінде компьютер материалдық модель рөлін атқарады да, математикалық моделдің

параметрлерін өзгерту арқылы берілген есептің оптималды шешімін табады.

Математикалық модельдеу әдісі химиялық өндірістің материалдық, энергетикалық балансын есептеген кезде, жаңа химиялық өндірісті жасағанда және жобалауда, бар химиялық-технологиялық үдерістерді құруда қолданылады (6-сурет).



6-сурет. ХТЖ құрудағы математикалық модельдің орны

1.7. Химиялық-технологиялық үдерістерді ұйымдастыру

Кез келген химиялық-технологиялық үдерісті ұйымдастыру:

- үдерістің химиялық-технологиялық сызбанұсқаларын жасау;
- оптималды технологиялық параметрлерді таңдау және үдерістің технологиялық режимін анықтау;
- аппараттардың конструкциясын және типтерін таңдау;
- үдерістің әрбір сатысын бақылайтын және реттейтін параметрлерін анықтау сияқты сатылардан тұрады.

Химиялық-технологиялық жүйенің моделін: жазу (формула, теңдеулер түрінде) және графикалық (сызбанұсқа және басқа графикалық бейнелеулер түрінде) сияқты екі топқа бөледі. Аталған әрбір топты түрі және қолданылу орнына қарай:

А. Жазу модельдері: химиялық, операциондық, математикалық;

Ә. Графикалық модельдер: функционалдық, технологиялық, құрылымдық, арнаулы болып бірнеше түрге бөлінеді.

Химиялық сызбанұсқа. Өндірістің химиялық сызбанұсқасының негізіне, мақсатты өнім алу үшін жүргізілетін химиялық реакция жатады. Химиялық сызбанұсқа ғылыми зерттеудің нәтижесінде, шикізат пен алынған өнімнің, сонымен қатар негізгі және жанама реакциялардың қасиеттерін еске ала отырып, жасалады. Химиялық сызбанұсқаны біржола таңдау – химиялық реакцияның өндірісте іске асуына байланысты.

Химиялық-технологиялық үдерістер өте көп, соған сәйкес химиялық сызбанұсқаларда әр алуан, кейбіреулері өте күрделі, ал енді біреулері ерекше болып келеді. Мысалы, аммиак әдісімен сода алудың химиялық сызбанұсқасын қарастырайық. Сода өндірісінің химиялық сызбанұсқасы ерекше сызбанұсқаға мысал бола алады.

Аммиакты әдіспен сода алу сызбанұсқасы XIX ғасырдың 60 жылдарында жасалынды. Аммиакты әдістің экономикалық тиімділігі жоғары, себебі ол бірнеше мейлінше тиімдірек өңделген сызбанұсқалардан тұрады.

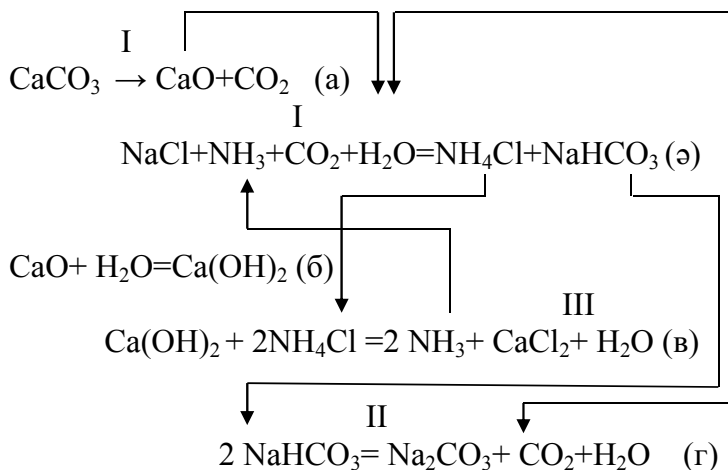
Соданың: кальцинирленген сода Na_2CO_3 , ас содасы NaHCO_3 , кристалдық сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, және каустикалық сода NaOH сияқты бірнеше түрі бар.

Натрий көмір қышқыл тұзы немесе кальцинирленген соданы алудың химиялық сызбанұсқасын қарастырайық. Соданы алу үшін шикізат ретінде табиғи ас тұзы (NaCl) мен табиғи әктас CaCO_3 қолданылады. Үдерістің міндеті – Na және Ca иондарын өзара алмастыру мүмкіндігін жасау. Үдерістің химиялық сызбанұсқасы 7-суретте көрсетілген.

Үдеріс бірнеше реакциялардан тұрады: (а) реакциясы бойынша әктасты CaCO_3 өртеу нәтижесінде сөндірілмеген әктас CaO пен көміртек (IV) оксиді CO_2 алынады (ә) реакциясы бойынша NaCl , CO_2 және NH_3 - пен әрекеттесіп аммоний хлориді (NH_4Cl) мен ас содасын (NaHCO_3) түзеді. Ас содасын қыздырғанда ол айырылып (г) реакциясы бойынша мақсатты өнім сода – Na_2CO_3 мен CO_2 түзеді. Көмір қышқыл газы қайтадан үдеріске жіберіледі де, (б) реакциясы бойынша CaO кальций гидроксидіне Ca(OH)_2 айналады да, кейіннен, (в) реакциясы бойынша

аммоний хлоридімен әрекеттесіп газтәріздес NH_3 , кальций хлоридін CaCl_2 түзеді. Аммиак қайтадан үдеріске жіберіледі, ал CaCl_2 қалдық ретінде үдерістен шығарылады.

Сода өндірісінің химиялық сызбанұсқасы ХТҮ-ті кәсіби өңдеудің үлгісі болып табылады. Себебі химиялық технологияның жетістіктері орасан зор болғанымен, сода алудың арзан да, тиімді әдістері әлі табылған жоқ. XIX ғасырда жасалынған аммиакты әдіс әлі күнге дейін қолданылып келеді.



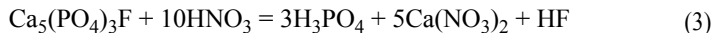
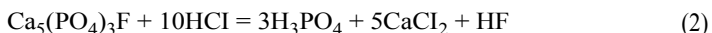
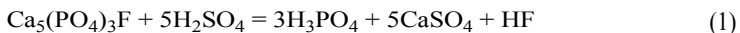
7-сурет. Аммиакты әдіспен сода алу үдерісінің химиялық сызбанұсқасы:

I – шикізат; II – мақсатты өнім (сода); III – қалдық

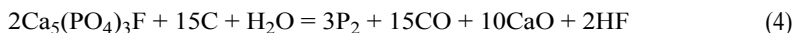
Қалдық ретінде түзілетін кальций хлоридін (CaCl_2) қолдану әлі де табылмаса да, дүниежүзінде соданың орасан зор бөлігін осы әдіспен алады. CaCl_2 үдерістен ерітінді ретінде шығарылады. Оны арнайы қазылған қазан шұңқырларға жинайды. Қазаншұңқырлар толтырылғаннан кейін «ақ теңіз» деп аталынады. Бұл «ақ теңіз» жер асты суларын, топырақ, су қоймаларын уландырады. Сондықтан да аммиакты әдіспен сода өндіруде түзілген қалдықтан (CaCl_2) қоршаған ортаны қорғау өзекті проблема болып табылады.

Енді фосфор қышқылын алу үдерісінің химиялық сызбанұсқасын қарастырайық.

Фосфор қышқылын алу үшін шикізат ретінде фосфаттар (фосфорит және аппатит минералдары) қолданылады. Әртүрлі қышқылдармен фтор-апатитке $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ әсер еткенде, ол фосфор қышқылын түзіп айырылады:



Сонымен бірге H_3PO_4 фосфаттардан электртермиялық әдіспен алуға болады. Майдаланған фторапатитті көмірмен араластырып электрпеште 1200-1300°C температурада қыздырғанда элементтік фосфор түзіледі:



Түзілген фосфорды бөліп алып, ауа ағынында өртейді:



Фосфор ангидридi сумен әрекеттесіп, фосфор қышқылын түзеді:

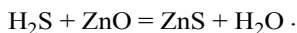


Ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижесі мен өндірістік қондырғылар жұмысының анализі, қазіргі уақытта, ең арзан H_3PO_4 фосфаттарды күкірт қышқылымен айыру арқылы алынатынын көрсетті (1-реакция). Электр энергиясы арзан аймақтарда H_3PO_4 электртермиялық әдіспен алу экономикалық жағынан тиімді болып табылады. Дүние жүзілік өндірісте элементтік фосфор негізінде электр-термиялық әдіспен 10%-ға жуық H_3PO_4 өндіріледі.

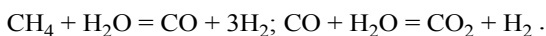
Химиялық сыба-нұсқа – шикізаттың өнімге дейін айналуының басты жолын көрсетеді. Бірақ бұл айналудың жүзеге асырылуы тек қана тендеулермен шектелмейді, осы химиялық түрленуді қамтамасыз ететін тағы басқа сатылар қажет. Оны үдерістің басқа сызбанұсқалары көрсетеді.

Операциялық сызбанұсқа. Шикізатты өнімге дейін өндеудің негізгі өзгерістерінің жүруін қамтамасыз ететін негізгі операцияларын (сатыларын) көрсетеді. Аммиак өндірісі келесі операциялық нұсқа түрінде беріледі:

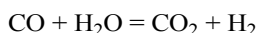
1) өндеуге кедергі жасайтын күкірт қосылыстарынан табиғи газды тазалау:



2) су буымен метан конверсиясы. Табиғи газ және су аммиак синтезінің бір компоненті сутекті алудың шикізаты болып табылады. Бұл өзгерісте бірауқытта екі реакция жүреді:



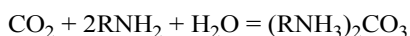
3) көміртек (II) оксидінің су буымен конверсиясы (тепе-теңдіктік шектеулерге сәйкес алдыңғы үдерісте көміртек монооксиді толығымен көміртек диоксидіне айналмайды):



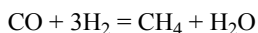
Осы үдерістен кейін бастапқы шикізаттан (метан және су) сутекті максималды бөлуге болады.

4) аммиак синтезі үшін екінші бастапқы компонент – азот алу. Азотты ауадан алады. Ауа – газдардың күрделі қоспасы. Сондықтан азотты алу үшін оны оттект және басқа газдардан бөлу керек. Бұл үдеріс азот және оттектің қайнау температураларының айырмашылығына негізделген. Атмосфералық қысымда азот –1960С-та, ал оттект –1830С температурада қайнайды, яғни оттекке қарағанда азоттың қайнау температурасы төмен. Кәдімгі жағдайда ауа түссіз газ. Егерде оны –1920С температураға дейін салқындатса, онда ол түссіз сұйықтыққа айналады. Сұйық ауаны ректификациялағанда азот буланады да, оттект сұйық түрінде қалады. Осындай жолмен аммиак синтезіне қажетті азотты алады.

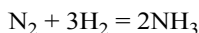
5) сутек алу кезінде алынған көміртек диоксидінің абсорбциясы. Оны моноэтаноламин ерітіндісімен сіңіреді:



6) газды көміртек оксидінен СО тазарту. Көміртек оксидінің СО конверсиясынан кейін, аздаған мөлшерде СО қалады, ол одан әрі өзгеріске кедергі жасайды. Одан оны метанға айналдыру арқылы құтылады:



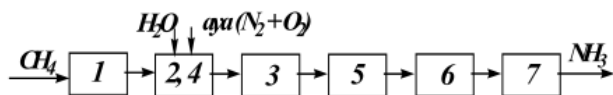
7) аммиак синтезі (барлық сатылардан кейін таза азоттысутек қоспасы алынады, алдыңғы сатыларда алынған CH_4 мөлшері аз):



Химиялық және операциялық сызбанұсқалар өндіріс және оның негізгі сатылары туралы алғашқы түсініктерді береді. Химиялық-технологиялық жүйені одан әрі қарастыру үшін графикалық моделді қолданған қолайлы.

Функционалдық (принципиалдық) сызбанұсқа. Бұл модель химиялық, операцияндық сызбанұсқалар негізінде құрылады және химиялық-технологиялық үдерістің негізгі сатыларымен олардың өзара байланысын нақты көрсетеді. Принципиалдық сызбанұсқа технологиялық үдерісті құрайтын негізгі физикалық және химиялық операциялар арасындағы байланысты сипаттайды. Олардың әрбіреуі тік төртбұрыш түрінде, ал арасындағы байланыстар линиямен көрсетілген. Химиялық өндірісті көбінесе, бірнеше жеке физикалық және химиялық операциялар түрінде сипаттайды. Себебі қазіргі уақыттағы өте үлкен масштабты өндірісте ең қарапайым технологиялық үдерісті жеке сатыларға бөліп қарастырған қолайлы. Бұл химиялық, физикалық операцияларды құрайтын негізгі және қосымша үдерістердің жүру жағдайына қолайлы мүмкіндіктер туғызады. Бұл операциялардың әрқайсысының өз ерекшеліктері бар және толық бақылау жеке аппаратта жүргізіледі.

Аммиак өндірісінің функционалдық сызбанұсқасы жоғарыда келтірілген операциялық моделге сәйкес *8-суретте* берілген.



8-сурет. Аммиак өндірісінің функционалдық сызбанұсқасы

Сызбанұсқадағы цифралар операциялық моделдің сатыларына (2- және 4-сатылар біріктірілген) сәйкес келеді. Функционалдық сызбанұсқаның элементтері кезектесіп қосылған.

Химиялық-технологиялық үдерістің негізгі операцияларын функционалдық сызбанұсқа түрінде беру оны түсіну үшін қолайлы. Ол ХТЖ-нің функциясы туралы жалпы түсінікті береді және аппаратуралық бейнелеуге, ХТЖ-ні детальды талдауға мұрындық болады. Аммиак синтезінің тағы бір функционалдық моделін келтірейік, яғни аммиак өндірісіндегі 7-подсистеманы ХТЖ түрінде қарастырайық (*9-сурет*).

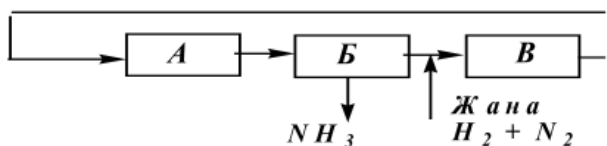
Сутектің азотпен реакциясы тепе-теңдіктің шектеуінен толық жүрмейді. Сондықтан аммиак синтезі:

А. Аммиак синтезі – $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$;

Ә. Аммиакты бөлу;

Б. Әрекеттеспеген сутекпен азотты реакторға қайта жіберу (А-саты) сияқты үш сатыдан тұрады.

Бөліну жүйесінен кейін компоненттің біраз бөлігі қайта қайтарылуы (рецикл) мүмкін. Бұл шикізатты толық пайдалану үшін кеңінен қолданылатын фракциялық рецикл (ағыстың фракциясының жүйеге қайтарылуы, 8-сызбанұсқа) болып табылады.



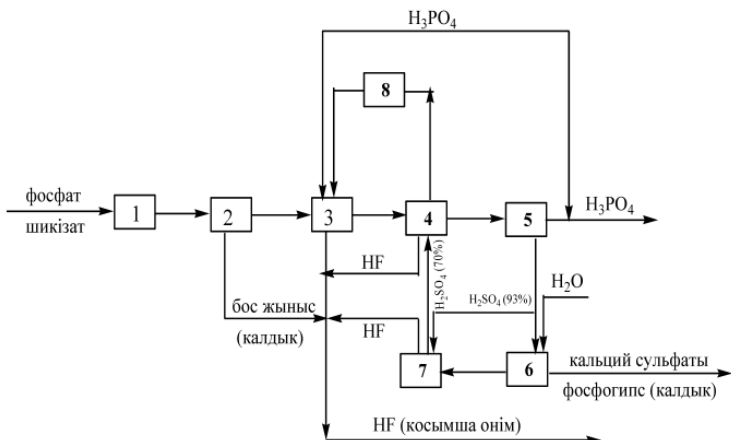
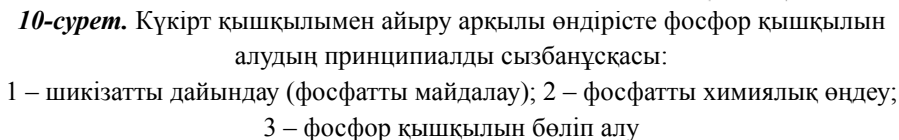
9-сурет. Аммиак өндірісінің функционалдық сызбанұсқасы

Осы айтылғандарға дәлел ретінде фосфор қышқылын өндірісте алу үшін қолданылған алғашқы принципиялдық сызбанұсқа мен үдерістің жеке сатыларын жүргізу үшін қолайлы жағдай жасалынған қазіргі уақыттағы сызбанұсқаны салыстырайық.

Шикізат ретінде қолданылатын фосфат майдаланып (10-сурет, 1-операция) (1) реакция бойынша фторапатиттің айырылуы өтетін 2-реакторға жіберіледі. 2-реакторға күкірт қышқылы және өнім ретінде алынған фосфор қышқылының жартысы жіберіледі (тәжірибе жүзінде фторапатиттің айырылу реакциясы күкірт және фосфор қышқылдарының бірге әсерінде жылдамырақ жүретіндігі дәлелденген). Алынған құрамында фосфор қышқылы мен жүзгін бөлшектер бар гипс ($CaSO_4$) араласқан қойыртпақ (пульпа) қоспа (3) сүзгішке жіберіледі. Мұнда гипс фосфор қышқылынан бөлінеді. Сүзгіште қалған гипс қалдық болып табылады. Оны фосфогипс деп атайды, себебі оның құрамында біраз мөлшерде фосфор қышқылы айдайды.

Сонымен бірге (1) реакция бойынша 2-реакторда газ тәріздес фторлы сутек (HF) түзіледі. Бұл қосымша өнім әртүрлі фтор тұздарын алу үшін қолданылады.

Қазіргі уақытта өндірісте фосфор қышқылын алу үшін қолданылатын принципиялды сызбанұсқа әлдеқайда күрделі. Оның құрамы көптеген операциялардан тұрады (11-сурет):



1 – фосфорды майдалау; 2 – байыту (флотация); 3, 4 – химиялық айыру;
5 – фосфор қышқылын бөлу; 6 – фосфогипсті шаю; 7 – H_2SO_4 -н сұйылту;
8 – қойыртпақты вакуум-буландырғышта салқындату.

36

Байытылған фосфат бірінші реакторға (3) жіберіледі. Мұнда фосфат фосфор қышқылымен араласып қойыртпақ (пульпа) түзеді. Оны әрі қарай екінші реакторға (4) жібереді. Екінші реакторға (4), сондай-ақ күкірт қышқылын да жібереді. Құрамы фосфор қышқылы мен кальций сульфатынан тұратын қойыртпақты екінші реактордан (4) бірінші сүзгішке (5) айдайды.

Бұл жерде фосфор қышқылының негізгі мөлшері кальций сульфатынан бөлінеді. Алынған фосфор қышқылының бір бөлігі өнім ретінде үдерістен шығарылады, ал қалған бөлігі бірінші реакторға (3) жіберіледі.

Сүзгіште (5) қалған тұнбада кальций сульфатымен бірге фосфор қышқылының біраз мөлшері болады. Бұл тұнбаны екінші сүзгішке (6) жібереді. Мұнда фосфатты шаю арқылы құрамындағы фосфор қышқылын бөліп алып, өзін қалдық (фосфогипс) ретінде өндірістен шығарады.

(6)-сүзгіште түзілген шайынды су фосфор қышқылының әлсіз ерітіндісін құрайды. Бұл ерітіндіні 93% күкірт қышқылының концентрациясын сұйылту үшін араластырғышқа (7) жібереді. Мұнда күкірт қышқылының концентрациясы 70%-ға дейін сұйылады. (5) және (6) сүзгіштерде фосфор қышқылын бөлу үдерісі кальцийдің жартылай гидраты кристалдарының өлшеміне байланысты болғандықтан (3) және (4) реакторларда ірі кристалдар түзілу үшін қолайлы жағдайлар жасалады. Ол үшін (4)-реактордағы қойыртпақтың бір бөлігін вакуум-буландырғышта (8) суалтады да бірінші реакторға (3) жібереді. Суалту кезінде қойыртпақ температурасы төмендеп, кальций жартылай гидраты кристалдарының мөлшері артады. Соның нәтижесінде бір мезгілде үдерістің температуралық режимі мен кристалдардың мөлшері реттеледі. (3) және (4) реакторларда, сондай-ақ араластырғышта (7) фторлы сутек бөлінеді. Оны әрі қарай фтор тұздарын алу үшін қолданады.

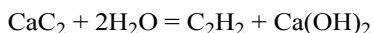
Сонымен, қазіргі уақытта қолданылатын сызбанұсқада фосфаты байытуға арналған (2)-операция қосылған. Фосфатты химиялық айыру екі реакторларда (3) және (4) жүзеге асырылады, ал фосфор қышқылы екі сүзгіштерде (5) және (6) бөлінеді. Сондай-ақ араластырғыш (7) мен вакуум-буландырғыш (8) іске қосылған.

ХТҮ-тің біраз күрделенгеніне қарамастан, оның үнемділігі біршама артады. Қазіргі уақытта өнеркәсіпте фосфор қышқылын өндірудің бірнеше сызбанұсқасы қолданылады. Олардың негізіне жоғарыда айтылған әдіс алынған. Бұл сызбанұсқалар өзара реакторлардың (4-ке жуық),

сүзу сатыларының сандарымен, сондай-ақ технологиялық режимдері (қойыртпақ температурасы, реактордағы H_2SO_4 , H_3PO_4 қатынастары, олардың концентрациясы және т.б.) бойынша ерекшеленеді.

Технологиялық сызбанұсқа. Бұл сызбанұсқа жүйе элементтерінің қосылу ретін және технологиялық операциялардың кезегін көрсетеді. Технологиялық сызбанұсқада әрбір элемент (агрегат, аппарат, машина) сыртқы түріне сәйкес жалпы қабылданған бейнелеумен сурет (суреттер белгілі масштаб бойынша салынады) арқылы беріледі. Кейбір жағдайда аппараттардың ішкі құрылысын көрсету мақсатымен олардың қиындыларын бейнелейді. Параллельді жұмыс істейтін аппараттар бір аппарат түрінде көрсетіледі. Газ және сұйықтық ағындары солдан оңға қарай беріледі. Пайдалану мақсатына қарай технологиялық сызбанұсқалар әр алуан болып жасалады. Оларды жасау үшін белгілі бір ережелерді сақтау қажет емес. Технологиялық сызбанұсқада үдерістің параметрлері туралы қысқаша мағұлматта берілуі мүмкін.

Кальций карбидінен ацетиленді өндірудің технологиялық және принципиалды сызбанұсқаларын салыстырайық. Үдеріс:



теңдеуі бойынша жүзеге асырылады.

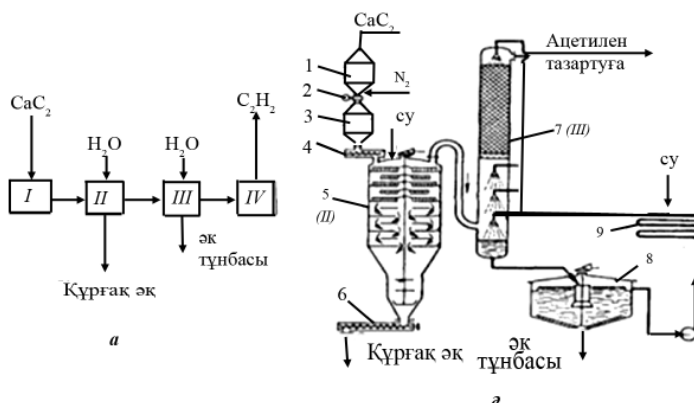
Принципиалды сызбанұсқа (4) негізгі операцияларды камтиды (12 а-сурет).

Кальций карбиді ұсатылып, (I операция) химиялық әрекеттесу жүзеге асырылатын II операцияға жіберіледі. Түзілген газтәріздес ацетиленді салқындатып, шаң-тозаңнан тазартылады (III операция). Бұдан соң арнайы қондырғыда (IV операция) ацетиленді бөгде қоспалардан: амиак, фторлы сутек және т.б. тазартады.

Технологиялық сызбанұсқада (12ә-сурет) қосымша аппараттар (1-4, 6) көрсетілген, сондай-ақ III операция жүзеге асырылатын скруббер (7) мен II операция өтетін ацетиленді реактордың (5) (негізгі аппараттар) қиындылары бейнеленген.

Технологиялық сызбанұсқа түйіндерді, сызбанұсқаларды, аппараттарды технологиялық, конструктивтік толықтырулармен жетілдіру және өндіріс әдістерінің ғылыми негіздемелерінің жасалу нәтижесінде алынады. Бұл сызбанұсқа өндірісті іске қосқанда, сонымен бірге оны жобалағанда қолданады. Ол әрбір өндірістің жобалық және техникалық құжаттарына кіреді.

Құрылымдық сызбанұсқа. Технологиялық сызбанұсқадан ерекшелігі ХТЖ элементтері қарапайым геометриялық фигуралар (тік

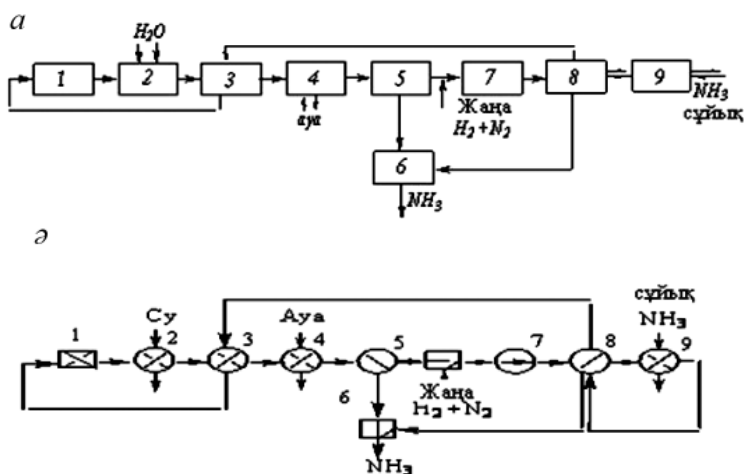


12-сурет. Кальций карбидінен ацетилен өндірудің принципіалды (а) және технологиялық (ә) сызбанұсқалары:

а. I – CaC_2 майдалау, ұсату; II – химиялық реакция; III – C_2H_2 салқындату және шаю; IV – C_2H_2 тазалау.

ә. 1 – қабылдағыш бункер; 2 – автоматты тығын; 3 – буферлі бункер; 4 – шнек; 5 – ацетиленді генератор; 6 – әкті алуға арналған шнек; 7 – скруббер; 8 – тұндырғыш; 9 – тоңазытқыш.

төртбұрыш, шеңбер) түрінде көрсетіледі. Аппараттардың бейнеленуі көрсетілмегендіктен, ХТЖ құрылымының жалпы түрі едәуір қысқарады. Аммиак синтезінің құрылымдық сызбанұсқасы 13-суретте берілген.

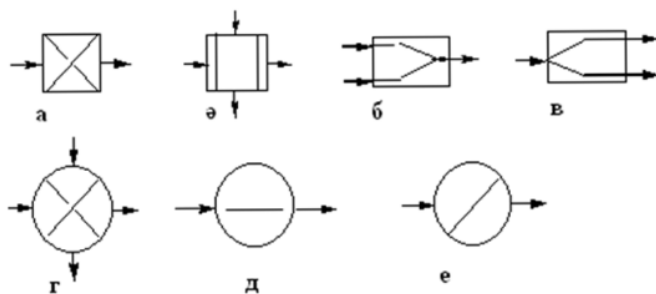


13-сурет. Аммиак синтезінің құрылымдық (а) және операторлық (ә) сызбанұсқасы

Элементтердің белгіленулерін біле отырып, мұндай сызбанұсқаны автоматты есептеулерде қолдануға қолайлы. Әрбір элемент түріне есептеу жүйесінің белгілі бір блогы сәйкес келеді.

Мұнда ХТЖ құрылымының жалпы сипаты көрсетіліп, ағыстардың бағыты жеңіл көрінеді. Күрделі ХТЖ-ны көрнекті етіп бейнелеуге болады, мұнда элементтердің орнын ауыстыру қолайлы. Байланыстың көрнектілігі элементтер арасындағы байланыстарды жеңіл меңгеріп математикалық жазуды жеңіл құруға мүмкіндік береді.

Арнаулы сызбанұсқа. Математикалық аппарат және есептеу әдістерін қолданып, ХТЖ-ны анализдеуде, есептеуде қолданады. Мұнда тек қана операторлық сызбанұсқа туралы айтылады. Егерде құрылымдық сызбанұсқада барлық элементтер көрсетілмесе, операторлықта әрбір элемент технологиялық оператор деп аталатын арнаулы белгілермен бейнеленеді. Бұл белгілеулер *14-суретте* көрсетілген.



14-сурет. Технологиялық операторлар:

a – химиялық өзгеріс; *ә* – массаалмасу; *б* – араластыру; *в* – бөлу;
г – жылуалмасу; *д* – сығылу, ұлғаю; *е* – агрегаттық күйдің өзгеруі

Олар сызбанұсқа бойынша элементте ағыстармен бірге қандай операциялар жүретінін анықтауға көмектеседі. Аммиак синтезінің операторлық сызбанұсқасы *13 ә-суретте* келтірілген. Элементтердің белгіленулерін біле отырып, мұндай сызбанұсқаны автоматты есептеулерде қолдануға қолайлы. Әрбір элемент түріне есептеу жүйесінің белгілі бір блогы сәйкес келеді.

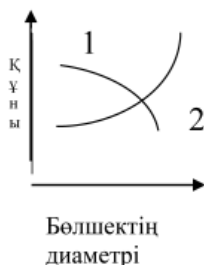
1.8. Үдерістің параметрлерін таңдау

Химиялық-технологиялық үдерістің параметрлерін қарастырғанда жеке операциялардың емес, тұтастай өндірістің максималды жоғары

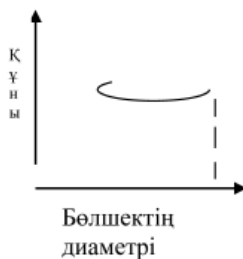
экономикалық тиімділігін қамтамасыз ету тұрғысынан химиялық-технологиялық үдерістің параметрлерін таңдайды. Мысалы, жоғарыда қарастырылған фосфор қышқылының өндірісіндегі фторапатитті күкірт қышқылымен айыру үдерісінде алынған қышқылдың өзіндік құнына 13 әртүрлі факторлар, онын ішінде:

- шикізатты дайындау сатысындағы ұнтақтау дәрежесі, фторапатиттің флотациясы және аппараттардың конструкциясы;
- өнімді бөлу сатысындағы сүзу операцияларының саны, фосфогипсті жуу температурасы және сүзгіштердің конструкциясы;
- қондырғының қуаттылығы, қолданылатын энергияның түрлері, сумен қамтамасыз ету көздері және басқа көптеген жағдайлардың өндірістің құрылысына әсер етеді.

Көптеген жағдайларда үдерістің әртүрлі параметрлері соңғы нәтижеге қарама-қарсы әсер етеді. Сондықтан бұл параметрлердің оптималды мәндерін анықтау қажет. Бұл мәндер алынатын өнімнің минималды өзіндік құнын қамтамасыз етеді. Мәселен, фосфор қышқылының өндірісіндегі шикізатты ұнтақтау сатысында бөлшектердің өлшемі артқанда диірменнің өнімділігі де артады, ал ұнтақтау операциясының бағасы төмендейді. Бірақ бұл кезде ұнтақталған шикізаттың айырылу үдерісі баяулағандықтан реактордың өнімділігі төмендеу есебінен бұл операцияның бағасы артады (*15-сурет*).



15-сурет. Фторапатиттің ыдырауы (1) және ұнтақталуының (2) құны



16-сурет. Фосфор қышқылының ұнтақталу дәрежесіне тәуелді құны

Осыдан, алынатын фосфор қышқылының өзіндік құнын анықтайтын екі сатыны жүргізуге жұмсалатын минималды шығынды шикізатты ұнтақтаудың оптималды дәрежесінің шамасы арқылы көрсетуге болады, бұл қисықтағы минимумға сәйкес келеді (*16-сурет*).

1.9. Химиялық-технологиялық жүйенің күйі

Химиялық-технологиялық жүйенің қасиеті, көрсеткіштері, үдерісті басқару тиімділігі туралы білу үшін ХТЖ-нің *күйін* анықтау қажет.

ХТЖ-нің *күйі* немесе *режимі* ағыстардың (байланыстардың) параметрлерімен және аппараттардың (элементтердің) күйімен анықталады.

Ағыстардың параметрлері – ағыстар туралы химиялық, физикалық-химиялық және физикалық мәліметтер. Оларға:

күй параметрлері: бірлік уақыттағы ағыс мөлшері (жұмсалу), фазалық құрам, химиялық құрам, температура, қысым, жылуқұрамы;

қасиет параметрлері: жылу сыйымдылық, тығыздық, тұтқырлық және т.б. жатады.

Ағыстың қасиетінің параметрлері жеке компоненттердің қасиетімен және оның күй параметрлерімен анықталады.

Егер жүйе бойынша заттың таралуы қызығушылық туғызса, онда ағыстың шамасын, химиялық, фазалық құрамдарын, қысымын анықтау жеткілікті. ХТЖ-дағы энергетикалық шығын ағыстың шамасына және оның қозғалыс жылдамдығына, қысымына, тығыздығына, тұтқырлығына, жылу құрамына тәуелді.

Элемент күйі элементте ағыс көрсеткіштерінің өзгерісіне байланысты пайда болған мәліметтерді сипаттайды. Оларға:

– *реттелетін әсерлер* – мысалы, хладагенттің температурасы, реактордан жылудың шығарылуы немесе бу трубинасына будың жіберілуі;

– *аппаратты пайдалану барысында сипаттамаларының және соған сәйкес үдеріс шартының өзгеруі* – мысалы, катализатор дезактивтенуі салдарынан реакторда үдеріс шартының немесе оның бетінің ластануынан жылу алмастырғышта өзгерістің болуы жатады.

ХТЖ элементіндегі ағыстардың күйінің кезкелген өзгерістерінде масса және энергия сақталу заңдары қатаң сақталуы тиіс.

1.10. Материалдық және энергетикалық баланс

Материалдық және энергетикалық баланс жаңа өндіріске жоба жасағанда және істеп тұрған өндірістің жұмыстарына талдау жасау үшін жасалынады.

Материалдық баланс масса сақталу заңына негізделген.

Барлық тұйықталған жүйеде реакцияға түсетін заттың массасы

реакция нәтижесінде алынған заттың массасына тең болады. Егер осыны кез келген технологиялық үдерістің материалдық баланысына сәйкестесек: технологиялық операцияға түсетін заттың массасы – *кіріс*, операция нәтижесінде алынған барлық заттың массасына – *шығыс* тең немесе заттардың кірісі $\sum B$ оның шығысына $\sum B$ тең. Сонымен материалдық баланстың теңдеуі: $\sum B$ кіріс = $\sum B$ шығыс. Материалдық баланс – технологиялық үдерістің айнасы. Периодтық үдерістер үшін материалдық баланс бір операцияға есептеліп, ал үздіксіз үдерістер үшін бірлік уақытқа арналып жасалады. Материалдық баланс барлық үдеріске немесе оның жеке бір сатыларына құрылады. Материалдық баланс қатты, сұйық және газдың массасына жеке-жеке түрде беріледі. Сондықтан жалпы жағдайда материалдық баланс:

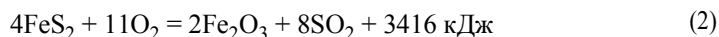
$$B_k + B_c + B_r = B'_k + B'_c + B'_r \quad (1)$$

теңдеуімен өрнектеледі.

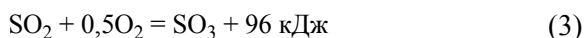
Мұндағы, B_k, B_c, B_r – бірлік уақытта операцияға түсетін қатты, сұйық және газ тәрізді заттардың массасы; B'_k, B'_c, B'_r – алынатын өнімнің массасы.

Кейбір уақытта іс жүзінде есептегенде жеке фазаларды ескермеуге немесе бір фазаның ішінде бірнеше заттың болуын ескеруге тура келеді, сондықтан (1) теңдеу кейде азайып, кейде күрделене түседі. Нәтижесінде бірнеше өнімдер түзілетін химиялық үдерістердің материалдық балансын жасаумен танысу үшін байытылған колчеданды күйдіруге арналған КС-450 пешінің қайнаушы қабатының материалдық балансын жасауды мысалға алып қарастырайық (2-, 3-кесте).

Байытылған колчедан – минерал пириттен (FeS_2) тұрады. Колчеданды күйдіргенде күкіртті ангидрид (SO_2) түзіледі, ол күкірт қышқылын алу үшін шикізат болып табылады. Колчеданды күйдіру реакциясының жалпы теңдеуі:



Күйдіру үдерісінде түзілген күкіртті ангидридтің біраз мөлшері күкірт ангидридіне дейін тотығады:



Есептеу шарттары

Күкірт қышқылына (100% H_2SO_4) есептегенде КС-450 пешінің өнімділігі, $кг \cdot сағ^{-1}$	$B_{H_2SO_4} = 20833$
Колчедандағы күкіртті пайдалану дәрежесі	$B = 0,885$
Құрғақ колчедандағы күкірт	$C_s = 41$
Колчедандағы ылғал	$C_{ылғ} = 6$
Огароктағы күкірт	$C_{өрт} = 1$
Құрғақ күйдіру газындағы SO_2	$C_{SO_2} = 14,5$
Құрғақ күйдіру газындағы SO_3	$C_{SO_3} = 0,1$
Ауаның салыстырмалы ылғалдылығы	$\varphi = 50$

КС-450 пешінің материалдық балансы

Кіріс	Мөлшері		Шығыс	Мөлшері	
	$кг \cdot сағ^{-1}$	$м^3 \cdot сағ^{-1}$		$кг \cdot сағ^{-1}$	$м^3 \cdot сағ^{-1}$
Колчедан	18768	-	Огарок, күйдіру газы	14038	
Колчедан ылғалдылығы	1198	-	SO_2 SO_3	15337 129	5443 36
Құрғақ ауа	49400	38147	O_2	1063	1044
Ауамен бірге ылғал	358	445	N_2 H_2O	37600 1556	30136 1936
Барлығы	69724	38592	Барлығы	69724	38592

Үдеріске түсетін байытылған колчеданмен ауа арқылы берілетін оттегі құрамында ылғал болғандықтан, баланс жасау кезінде «Кіріс» жағына колчедан мен ауадан басқа, колчеданның ылғалдылығын және ауа құрамындағы су буында ескеру қажет. «Шығыс» жағында Fe_2O_3 өртенді массасын және түзілетін газ қоспаларының массасын ескеру керек. Осы айтылғандарды назарға ала қарастырып отырған жағдайда материалдық баланстың жалпы теңдеуі:

$$B_{кол.} + B_{кол.ылғ.} + B_{ауа} + B_{ауа\ ылғ.} = B_{өрт} + B_{SO_2} + B_{SO_3} + B_{O_2} + B_{N_2} + B_{H_2O} \quad (4)$$

мұндағы, $B_{кол.}$, $B_{кол.ылғ.}$, $B_{ауа}$, $B_{ауа.ылғ.}$ – жанған колчеданның (құрғақ), колчедандағы су, ауа (құрғақ), ауадағы су массасы, $кг/сағ$.

Энергетикалық баланс энергияның сақталу заңына негізделген.

Соған сәйкес үдеріске енгізілген энергия мөлшері бөлінетін энергияның мөлшеріне, яғни энергияның кірісі оның шығысына тең.

Химиялық-технологиялық үдерістер энергияның әртүрінің (жылу, механикалық, электр энергия) жұмсалыуымен байланысты. Бұл үдерістерде жылу энергиясының маңызы зор болғандықтан, жылу балансы жасалады. Бұл жағдайда энергияның сақталу заңы былай айтылады: берілген өндірістік операциядағы жылудың кірісі – $\sum Q$ кіріс осы операциядағы жылудың шығысына – $\sum Q$ шығыс тең болуы қажет, яғни:

$$\sum Q_{\text{кіріс}} = \sum Q_{\text{шығыс}} \quad (5)$$

Жылу балансы материалдық баланстың деректеріне сүйене отырып жасалады. Баланс жасағанда берілетін және алынатын жылуды, аппаратта өтетін физикалық өзгертулерді және химиялық реакциялардың жылу эффектiлерін ескереді.

Жылу балансы жалпы түрде:

$$Q_K + Q_C + Q_G + Q_{\text{физ.пр.}} + Q_P + Q_{\Pi} = Q'_K + Q'_C + Q'_G + Q'_{\text{физ.пр.}} + Q'_P + Q'_{\Pi} \quad (6)$$

тендеуімен беріледі.

Мұндағы, Q_K, Q_C, Q_G – қатты, сұйық және газ тәріздес материалдармен аппаратқа берілетін жылу.

Q'_K, Q'_C, Q'_G – шығарылатын материалдармен кететін жылу;

$Q_{\text{физ.пр.}}, Q'_{\text{физ.пр.}}$ – физикалық үдерістерде сіңірілетін және бөлінетін жылу;

Q_P, Q'_P – экзо- және эндотермиялық реакциялардың жылуы;

Q_{Π}, Q'_{Π} – аппараттан шығарылатын және аппаратқа сырттан берілетін жылу.

КС-450 пешінде колчеданды күйдіру үдерісінің тендеуі бойынша жылу балансының тендеуі былай жазылады:

$$Q_{\text{кол}} + Q_{\text{кол.ылғ}} + Q_{\text{ауа}} + Q_{\text{ауа.ылғ}} + Q_P = Q_{\text{өрт}} + Q_G + Q?$$

Кіріс	Мөлшері		Шығыс	Мөлшері	
	$10^{-3} \text{кДж} \cdot \text{сағ}^{-1}$	%		$10^{-3} \text{кДж} \cdot \text{сағ}^{-1}$	%
Құрғақ колчедан жылуы	204	0,20	Огароктың жылуы	8380	8,2
Колчедан ылғалының жылуы	101	0,10	Күйдіру газының жылуы	46128	45,3
Құрғақ ауа жылуы	993	0,97	Қайнаушы қабатта бу алу үшін қажет жылуы	46437	45,5
Ауа ылғалының жылуы	13,4	0,01	Жылу шығыны	1022	1,0
Колчеданның жану жылуы	100656	98,72			
Барлығы	101967	100	Барлығы	101967	100

Бөлінетін жылудың негізгі мөлшері түзілетін күйдіру газымен шығарылады (45,3%) және бу алу үшін жұмсалады (45,5%). Бу қосымша өнім, оның бағасы жоғары, сондықтан да оны алу және процесте немесе басқа жағдайларда қолдану мақсатты өнімнің өзіндік құнын төмендету үшін практикалық маңызы зор болып табылады.

Қоршаған ортаға таралатын жылу шығыны (1%-ке жуық) аз, алайда оның мөлшері біртіндеп азаюда, себебі КС-450 пешінің, сондай-ақ өндірістік агрегаттардың қуаты артуда.

Бақылау сұрақтары

1. Химиялық өндірістің материалдық балансы деген не? Бір өндіріс мысалында оның құрылымын жазыңыз.
2. Материалдық ағыс және материалдық граф деген не?
3. Химиялық өндірісте материалдық ағыстың қандай түрлері бар?
4. Аппараттың жылулық балансы негізінде не анықталады?
5. Химиялық өндіріс үшін энергия үнемдейтін технологияның мәні неде?
6. Химиялық-технологиялық жүйенің элементтері және байланыстары деген не?
7. Химиялық-технологиялық үдерістерді ұйымдастыру қалай жүзеге асырылады?
8. Функционалдық сызбанұсқа деген не?
9. Химиялық сызбанұсқа деген не?
10. Құрылымдық сызбанұсқа деген не?

2-БӨЛІМ

ХИМИЯЛЫҚ-ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ҮДЕРІСТЕРДІҢ НЕГІЗГІ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

Кез келген химиялық-технологиялық үдеріс белгілі бір талаптарға жауап беру керек. Химиялық-технологиялық үдерісті алынған шикізаттан көп мөлшерде өнім алу жағдайында жүргізу қажет, яғни үдерісті жүргізу шарты оның жоғары жылдамдықпен жүруін қамтамасыз етуі керек. Үдерістің жылдамдығы неғұрлым жоғары болса, соғұрлым бірлік уақытта аппаратта бастапқы заттың көп мөлшері өнделеді, яғни үдерістің жылдамдығы жоғарылағанда аппараттың өнімділігі де артады. Сондай-ақ алынған өнім арзан және жоғары сапалы болуы керек. Бұл талаптарды қанағаттандыру үшін үдерісті оптималды жағдайда жүргізу қажет.

Үдерісті жүргізудің оптималды жағдайы – өндіріс өніміне кететін еңбектің, аппараттың құрылысына және пайдалануына жұмсалатын шығындардың, шикізаттың, энергияның, отынның жұмсалуын төмендететін және жоғары жылдамдық пен шығымы мол өнім алуға мүмкіншілік беретін үдерістердің негізгі көрсеткіштерінің (температура, қысым, бастапқы реагенттердің концентрациясы және т.б.) қолайлы жағдайға үйлесімді болуы. Оптималды жағдайда технологиялық үдерістің барлық сатылары жүргізіледі. Химиялық реакцияны жүргізу үшін бастапқы заттар бір-бірімен жанасуы қажет, сондықтан химиялық өзгеру өзара байланысқан элементарлық үдерістердің реакция зонасына реагенттердің келуі, химиялық реакция және реакциялық зонадан алынған өнімнің шығарылуы сияқты элементарлы үдерістерден құралады. ХТЖ элементтеріне: жылу және масса алмасу, гидро-механикалық, химиялық және т.б. үдерістер жатады. Оларды химиялық технологияның бірлік үдерістері түрінде қарастырады. Күрделі химиялық технологиялық үдерістің маңызды бөлігі химиялық үдеріс болып табылады.

Химиялық үдеріс – химиялық реакцияның жүруіне және бір-біріне әсер ететін, жылу, масса, импульс құбылыстарының ауысуымен жүретін бір немесе бірнеше химиялық реакциялар.

Химиялық үдерісте химиялық реакция және әрекеттесетін орынына реагенттерді тасымалдауды қамтамасыз ететін фазалар арасында ауысу құбылысы жүреді. Сондықтан белгілері бойынша екі топқа бөлінеді: жүретін реакцияны сипаттайтын – физикалық-химиялық және реагенттер мен органың фазалық құрамын анықтайтын – физикалық.

Физикалық-химиялық белгілері бойынша жіктеу. Химиялық өзгеріс жүру үшін қандай да бір әсер керек, яғни химиялық реакция типі бойынша: *тура химиялық әрекеттесу* – молекулалардың өзінің энергиялары өзгеріске түсуге жеткілікті болса, реагенттер жанау арқылы реакцияға түседі. *Химиялық әсер ету* – реакция катализатор қатысуымен жүреді. Катализатор реакцияны жылдамдатумен қатар жаңа реакция жолдарын ашады. *Физикалық әсер ету* – электр тогымен, табиғаты әртүрлі сәулелермен сәулелендіргенде, механикалық әсер еткенде (электр-, фото-, радиация-, механо-химиялық реакциялар) жүретін реакциялар.

Термодинамикалық көрсеткіштеріне үдерістің *энергетикасы* және реакцияның *қайтымдылығы* жатады. Реакцияның энергетикасы – үдерістің жылулық құбылысын және тепе-теңдік күйін анықтайды. Реакцияның қайтымдылығы – реагенттердің терең өзгеру мүмкіншілігін көрсетеді.

Кинетикалық сипаттамалары – реакцияның динамикасын, өзгерістердің бағытын және реакцияның кинетикасына шартының (температура, концентрация) әсер ету сипатын анықтайды.

Физикалық белгілері бойынша жіктеу. Ол химиялық үдерістің фазалық құрамымен анықталады. Фазалар саны бойынша гомогенді (бірфазалы) және гетерогенді (көпфазалы) үдерістер болып бөлінеді. Гетерогенді үдерісте реагенттер әртүрлі фазаларда болады, бірақ реакция соның біреуінде жүруі мүмкін, яғни химиялық реакцияның өзі гомогенді. Реакцияның жүру орнына реагенттердің тасымалдануы үдеріске ерекшелік береді. Заттардың ауысу сипаты әрекеттесуші фазалардың агрегаттық күйіне тәуелді.

Әртүрлі белгілердің үйлесімділігі химиялық үдерістің қасиеттерінің ерекшелігінде көрінеді. Химиялық үдерістің негізгі зерттеу мақсаты – өзгеру жылдамдығын және оған үдеріс типінің, жүру шартының әсерін анықтау болып табылады.

Бірлік үдерістердің анализі және олардың өзара әсері технологиялық режимді жасауға мүмкіндік береді.

Технологиялық режим – аппараттардың жүйесін (технологиялық сызбанұсқа) немесе аппарат жұмысының жағдайын анықтайтын технологиялық параметрлердің (температура, қысым, реагенттердің концентрациясы және т.б.) жиынтығы. Үдерістер әртүрлі аппараттарда – химиялық реакторларда, абсорбциондық және ректификациондық колоннада, жылу алмастырғыштарда және т.б. жүреді. Жеке аппараттар үдерістің технологиялық сызбанұсқасына құрастырылған.

Технологиялық сызбанұсқа – табиғи шикізатқа немесе жарты-

лай өніммен берілген сапада өнім алуға мүмкіндік беретін бірлік аппараттардың әртүрлі байланыс түрлерімен (тура, кері, параллельді, кезектесіп) қосылған ұтымды құрылған жүйесі. Технологиялық сызбанұсқалар ашық және жабық түрде болады. Ұтымды технологиялық сызбанұсқаларды құрастыру және жасау химиялық технологияның маңызды міндеті.

2.1. Химиялық реакцияның жіктелуі

Химиялық технологияда химиялық-технологиялық үдерістің маңызды сатысы химиялық өзгерістерді оқыту ерекше орын алады. Өнеркәсіптік үдерістерде жүретін химиялық реакциялар әртүрлі. Оларды әртүрлі белгілері бойынша жіктейді.

Реакцияны *жүргізу жағдайы* бойынша изотермиялық ($T=\text{const}$) және изотермиялық емес ($T\neq\text{const}$); тұрақты немесе ауыспалы қысымда; адиабаттық (қоршаған ортамен жылу алмаспау) және адиабаттық емес (қоршаған ортамен жылу алмасу) реакциялар болып бөлінеді.

Химиялық реактордың конструкциясын таңдау мен үдерісті жүргізуді басқару жолдары үшін реакциялық жүйенің фазалық құрамы ерекше рөл атқарады.

Бастапқы реагенттер мен реакция өнімдері бір немесе бірнеше фазалардан түзілуіне байланысты химиялық реакциялар гомофазалы және гетерофазалы болып бөлінеді.

Гомофазалы реакциялар – бастапқы реагенттер, тұрақты аралық заттар және реакция өнімдері бір фазада болады.

Гетерофазалы реакциялар – бастапқы реагенттер, тұрақты аралық заттар және реакция өнімдері әртүрлі фазада болады.

Реагенттердің фазалық күйі бойынша гомогенді және гетерогенді реакциялар болып бөлінеді.

«Гомогенді» және «гетерогенді» реакциялар ұғымы «гомoфазалы» және «гетерoфазалы» үдерістер ұғымымен сәйкес келмейді. Реакцияның гомогендігі және гетерогендігі белгілі бір дәрежеде, реакцияның қандай да бір фаза көлемінде немесе фазалардың бөліну бетінде жүру механизмін көрсетеді. Ал үдерістің гомo- және гетерoфазалылығы реакцияға қатысатын бөлшектердің фазалық құрамы туралы түсінік береді.

Реакцияның механизмі бойынша қарапайым, параллельді және кезектесіп жүретін реакциялар болып бөлінеді. Бұл реакциялардың барлығы қайтымды және қайтымсыз келеді. Қарапайым реакция жүру үшін бір энергетикалық тосқауылдан өту керек. Параллельді реакция

кезінде бір бастапқы заттан бірнеше әртүрлі өзгерістер арқылы әртүрлі өнімдер алынады.

Химиялық реакциялар *жылу эффектісі* бойынша жіктеледі. Экзотермиялық реакция жүргенде жылу бөлінеді де ($Q>0$) реакциялық жүйенің энтальпиясы кемиді ($\Delta H<0$). Эндотермиялық реакция жүргенде жылу сіңіріледі де ($Q<0$), реакциялық жүйенің энтальпиясы артады ($\Delta H>0$).

Реакцияның элементарлы әктісіне қатысатын молекуланың санына байланысты химиялық реакцияның *молекулалығы* бойынша моно-, би- және үшмолекулярлы реакциялар болып бөлінеді.

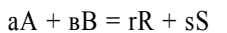
Кинетикалық теңдеудің түрі (химиялық реакция жылдамдығының реагенттер концентрациясына тәуелділігі) *реакцияның реті бойынша* жіктеуге мүмкіндік береді. Реакцияның реті – кинетикалық теңдеудегі реагенттердің концентрацияларының дәреже көрсеткіштерінің қосындысы. Осыған сәйкес бірінші, екінші, үшінші, бөлшекті ретті реакциялар болады.

Химиялық реакцияның жылдамдығын өзгертетін арнаулы заттар – катализаторлардың қолданылуы немесе қолданылмауына байланысты катализдік, катализдік емес реакциялар және осыған сәйкес химиялық-технологиялық үдерістерге бөлінеді. Өнеркәсіптік химиялық-технологиялық үдерістерге негізделген көптеген химиялық реакциялар катализдік болып табылады.

2.2. Химиялық реакциялардың стехиометриясы

Өнеркәсіптік химиялық-технологиялық үдерістердің негізіне жататын химиялық реакцияларды өрнектеу үшін химияның негізгі заңдары – стехиометрия заңдары, химиялық тепе-теңдік және химиялық кинетика қолданылады. Бұл тарауда стехиометрия заңдарының негізін қолдану туралы қысқаша мәлімет берілген.

Стехиометрия – әрекеттесуші заттардың массалары немесе көлемдерінің арақатынасы туралы ғылым. Стехиометрия негізіне – массалар сақталу, эквиваленттік, Авагадро, Гей-Люссак, құрамтұрақтылық, еселі қатынас заңдары жатады. Реакцияға қатысатын заттардың арақатынасы стехиометриялық деп аталады. Химияда стехиометрия заңдары заттардың формуласына байланысты есептеулерде және алынатын реакция өнімдерінің теориялық мүмкін болатын массаларын анықтауда қолданылады. Реакцияның стехиометриялық теңдеуі массалар сақталу заңы негізінде жазылады. Реакцияның сол жағында реагенттер, оң жағында өнімдер:



алгебралық ережеге сәйкес:

$$-aA - bB + rR + sS = 0$$

болып жазылады немесе жалпы түрде:

$$\sum_{i=1}^m j_i J_i = 0$$

Мұндай жазуда стехиометриялық коэффициенттің j_i белгісі – берілген заттың реагент (онда стехиометриялық коэффициент теріс, $j_i < 0$) немесе реакция өнімі (онда, $j_i > 0$) болатынын анықтауға мүмкіндік береді. Егер n тәуелсіз кезектескен немесе параллельді сатылардан тұратын күрделі реакция болса, онда реакцияның стехиометриясы келесі n типті теңдеулерден тұратын жүйемен өрнектеледі:

$$\sum_{i=1}^m j_{1i} J_i = 0 ;$$

$$\sum_{i=1}^m j_{2i} J_i = 0 ;$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\sum_{i=1}^m j_{ni} J_i = 0$$

Алгебралық ережеге сәйкес әрбір теңдеуді кез келген тұрақтыға (0-ден басқа) көбейтсе, бұл теңдеулердің мағынасы өзгермейді.

Егерде (1) реакцияға қатысатын бастапқы заттардың мөлшерін $n_{A,0}$, $n_{B,0}$, $n_{R,0}$, ал ағымдағы мөлшерін n_A , n_B , n_R құраса, онда кез келген уақыт кезеңінде стехиометриялық арақатынас:

$$\frac{|\Delta n_A|}{a} = \frac{|\Delta n_B|}{b} = \frac{|\Delta n_R|}{r},$$

болып жазылады.

Бұдан шығатын басқа арақатынастар стехиометриялық баланс деп аталады, ол:

түрінде беріледі және т.б.

$$n_A + n_R = n_{A,0} + n_{R,0} ;$$

$$2 n_B - n_A = 2 n_{B,0} - n_{A,0} ;$$

$$n_R = n_{R,0} + n_{A,0} - n_A ;$$

$$n_R = n_{R,0} + 2 (n_{B,0} - n_B)$$

Стехиометриялық есептеулер және стехиометриялық балансты құруда реакцияның қайтымды немесе қайтымсыз болуы рөл атқармайды. Стехиометриялық есептеулерді реакция соңына дейін

жүреді деп болжау арқылы жүргізеді. Стехиометриялық баланс – күрделі көпсатылы реакциялар жүргенде тәуелсіз реакциялардың санын анықтауға мүмкіндік береді. Мұндай реакциялардың жүру механизмін анализдегенде тәуелсіз реакцияларды бөліп көрсету маңызды. Мысал ретінде броммен сутектен бромсутектің түзілу үдерісінің көпсатылы механизмін қарастырайық:



Берілген сызбанұсқаға сәйкес реакция бес сатыдан тұрады. Бірақ бұл сызбанұсқада екі жұп реакциялар (1.2) типті стехиометриялық теңдеуге сәйкес бір реакция болып табылады. Мұндай реакциялар жұбына (II), (VI) және (III) жатады. (VI) реакцияның стехиометриялық теңдеуі (II) реакцияның стехиометриялық теңдеуін «-1» көбейткішіне көбейту арқылы алуға болады.

Келесі белгілеулерді енгізейік:

$$J_1 \equiv \text{Br}_2, \quad J_2 \equiv \text{Br}, \quad J_3 \equiv \text{H}_2, \quad J_4 \equiv \text{H}, \quad J_5 \equiv \text{HBr}$$

Сонда, берілген стехиометриялық теңдеулердің жүйесін:

$$\begin{aligned} -J_1 + 2J_2 &= 0 \\ -J_2 - J_3 + J_4 + J_5 &= 0 \\ -J_1 + J_2 - J_4 + J_5 &= 0 \\ J_2 + J_3 - J_4 - J_5 &= 0 \\ J_1 - 2J_2 &= 0 \end{aligned}$$

түрінде жазуға болады.

Стехиометриялық коэффициенттерді бөліп және оларды к қатармен і бағанада j_{kj} коэффициентімен жазған қолайлы:

$$\begin{array}{ccccc} -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

Оң мәнге келтіру үшін бірінші бағанадан коэффициенті нөлге тең емес бірінші қатарды алады (келтірілген мысалды бұл бірінші қатар) және оны осы қатарға бөледі (мысалда ол -1-ге тең). Егерде $j_{11} \neq 0$ болса, жалпы түрде матрицаның бірінші қатары:

$$1 \quad j_{12}/j_{11} \quad \dots \quad j_{1s}/j_{11}.$$

болып жазылады.

Келтірілген мысал үшін:

$$1 \quad -2 \quad 0 \quad 0 \quad 0.$$

Осы қатарды қолданып қалған қатарда бірінші бағананың барлық элементтері 0-ге айналуға ұмтылу керек. Ол үшін i қатардан бірінші j_{11} қатарды алып тастау керек:

$$0 \quad j_{i2} - j_{i1}j_{12}/j_{11} \quad \dots \quad j_{is} - j_{i1}j_{1s}/j_{11}.$$

Келтірілген мысалдан алынатыны:

$$\begin{array}{ccccc} -1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0. \end{array}$$

Енді бірінші қатар мен бағанаға көңіл аудармай, осындай түрлендірулерді қалған матрицамен (төрт қатар мен төрт бағанадан) жүргізеді:

$$\begin{array}{ccccc} 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0. \end{array}$$

Тура осындай түрлендірулерден кейін алынатыны:

$$\begin{array}{ccccc} 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0. \end{array}$$

Егер үш қатар мен үш бағанадан тұратын жаңа матрицаны бөлсе:

$$\begin{array}{ccccc} 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0. \end{array}$$

Онда осындай түрлендірулер жүргізуге қатар қалмайды.

Реакцияның жалпы санынан бірыңғай 0-ден тұратын қатардың санын алып тастағанда тәуелсіз реакциялардың саны анықталынады. Келтірілген мысалда мұндай реакциялар саны үшке тең. Жүргізілген түрлендірулерден кейін соңғы матрицадан анықталған реакциялар:

$$\begin{aligned} -J_1 + 2J_2 &= 0 \\ J_2 + J_3 - J_4 - J_5 &= 0 \\ J_3 - 2J_4 &= 0. \end{aligned}$$

Жиынтықты реакция бұл үш реакцияға тәуелсіз, өйткені бірінші реакцияны екі еселенген екінші реакциямен қосып,



үшінші реакцияны алып тастағанда:

$$J_1 + J_3 - 2J_5 = 0$$

қосынды реакция алынады.

Осыдан, стехиометриялық баланс анализі химиялық-технологиялық үдерістің жұмсалыу коэффициентін, алынатын өнімдердің мүмкін болатын мөлшерін және т.б. реакция теңдеулері бойынша сандық есептеулер жүргізуге ғана қажет емес, сонымен бірге реакцияның механизмін анализдеумен қатар, термодинамикалық және кинетикалық есептеулер жүргізу үшін маңызды болып табылады.

Бақылау сұрақтары

1. Химиялық-технологиялық үдеріс қандай негізгі сатылардан тұрады? Химиялық-технологиялық үдерістің қандай сатыларында химиялық реакциялар қатысады?
2. Химиялық үдеріс деген не? Неліктен химиялық үдеріс химиялық-технологияның бөлінбейтін бөлігі.
3. «Технологиялық режим», «үдерістің технологиялық сызба-нұсқасы» ұғымдарына анықтама берініз.
4. Химиялық-технологиялық үдерісте химиялық реакциялар қалай жіктеледі?
5. Химиялық-технологиялық үдерістерде неліктен стехиометрияның заңдары қолданылады?
6. «Реагенттер стехиометриялық арақатынаста алынған» деген өрнектелу нені білдіреді?

3-БӨЛІМ

ХИМИЯЛЫҚ-ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ҮДЕРІСТЕРДІҢ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ ЖӘНЕ КИНЕТИКАСЫ

Технологиялық үдерістерді жобалағанда химиялық реакциялардың термодинамикалық есептеулері өте маңызды. Олар берілген химиялық өзгерістің жүру мүмкіндігін, үдерісті жүргізудің жағдайын алдын ала таңдауға, өнімнің тепе-теңдік құрамын анықтауға, бастапқы заттардың өзгеру дәрежесінің және өнім шығымдарын теориялық есептеуде, энергетикалық балансты құруға және энергетикалық шығымды анықтауға қажетті энергетикалық эффектілерді (реакция жылуы, агрегаттық күйдің өзгеру жылуы және т.б.) есептеуге мүмкіндік береді.

Термодинамика – энергияның түрленуі туралы ғылым. Энергия ұғымы материя қозғалысынан бөлінбейді. Қозғалыс материямен байланысты, яғни оның өмір сүру түрі, ал энергия материя қозғалысының өлшемі. Материяның әртүрлі түрдегі қозғалысының, осы қозғалыстың мөлшерін сақтай отырып, өзара өзгеруі – энергияның сақталу және өзгеру заңының негізі болып табылады. Термодинамиканың маңызды ұғымдары – «үдерістің жылуы және жұмыс». Жылудың жұмысқа немесе жұмыстың жылуға түрленуі термодинамикалық үдерісте жұмысшы дене арқылы жүзеге асырылады. Егер жүйенің барлық бөлігінде қасиеті бірдей болса термодинамикалық жүйе біртекті деп аталады. Қарастырылатын жағдайда термодинамикалық жүйенің физикалық қасиетінің жиынтығы жүйе күйі деп аталады. Термодинамикалық жүйенің күйін сипаттайтын шамаларды термодинамикалық параметрлер деп атайды. Термодинамикалық параметрлерге температура, қысым, меншікті көлем, тығыздық, молярлық көлем, меншікті ішкі энергия және т.б. жатады. Термодинамикалық параметрлер экстенсивті және интенсивті деп бөлінеді. Қарастырылатын термодинамикалық жүйенің массасына немесе зат мөлшеріне пропорционалды шамалар экстенсивті деп аталады. Оларға көлем, ішкі энергия, энтродия, энтальпия және т.б. Экстенсивті параметрлер аддитивті қасиетке ие. Интенсивті шамалар термодинамикалық жүйенің массасына тәуелсіз, олар тек қана күйдің термодинамикалық параметрлері болып табылады. Оларға температура, қысым, бірлік масса, көлем немесе зат мөлшеріне келтірілген экстенсивті шамалар жатады. Химиялық-технологиялық үдерістерді жылдамдату үшін интенсивті параметрлердің өзгеруін интенсификация деп атайды.

3.1. Технологиялық үдерістердегі тепе-теңдік

Энергия жылу немесе жұмыс түрінде енгізілгенде не болмаса шығарылғанда термодинамикалық жүйе күйінің өзгеруін термодинамикалық үдеріс деп атайды. Көптеген өнеркәсіптік химиялық реакциялар қайтымды. Бұл кезде химиялық өзгеру үдерісі екі бағытта жүреді. Бастапқы заттар арасында химиялық әрекеттесулермен қатар (тура реакция) өнімдер арасында әрекеттесулер (кері реакция) жүреді. Үдерістің жүру барысында тура реакцияның жылдамдығы кемиді, кері реакцияның жылдамдығы артады. Бұл реакцияның жылдамдықтары теңескенде химиялық тепе-теңдік орнайды. Химиялық тепе-теңдік сыртқы жағдайлар өзгермеген кезде химиялық жүйені құрайтын заттардың молекулалар санының өзгермейтіндігін сипаттайды. Өйткені тұрақты температура мен қысымда тепе-теңдік өлшемі Гиббс энергиясының ($dG=0$) минимумы болса, онда химиялық тепе-теңдік кезінде:

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

теңдігі сақталуы керек.

Мұндағы: μ_j – J компонентінің химиялық потенциалы; n_j – J компонентінің мөлшері (моль).

Ал химиялық потенциалдың мәні мынаған тең:

$$\mu_j = \left(\frac{dG}{dn_j} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_j .$$

Химиялық потенциалдың μ үлкен мәні бөлшектердің реакциялық қабілетінің жоғары екендігін көрсетеді.

Химиялық үдеріс бағытының әрекеттесуші заттардың концентрациясына тәуелділігін алғаш рет 1865 жылы Н. Н. Бекетов анықтаған. Ал массалар әсер заңын математикалық түрде Гульдберг және Вааге 1867 жылы өрнектеген. Массалар әсер заңын кинетикалық қорытындылау үшін:



гомогенді реакцияны қарастырайық.

Тура реакцияның жылдамдығы А және В реагенттердің концентрацияларының көбейтіндісіне пропорционал:

$$\bar{w} = k_1 c_A^a c_B^b$$

Кері реакцияның жылдамдығы реакция өнімдері R және S концентрацияларының көбейтіндісіне пропорционал:

$$w = k_2 c_R^r c_S^s.$$

Тура және кері реакциялардың жылдамдықтары химиялық тепе-теңдік кезеңінде теңеседі:

$$k_1 c_{A,e}^a c_{B,e}^b = k_2 c_{R,e}^r c_{S,e}^s$$

Осыдан алынатыны:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{R,e}^r c_{S,e}^s}{c_{A,e}^a c_{B,e}^b},$$

мұндағы, $c_{A,e}$ $c_{B,e}$ $c_{R,e}$ $c_{S,e}$ – тепе-теңдіктік концентрациялар.

Жылдамдық константаларының қатынасы тепе-теңдік константасын береді, ол K_c арқылы белгіленеді. Сонда массалар әсер заңының өрнектелінуі:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{R,e}^r c_{S,e}^s}{c_{A,e}^a c_{B,e}^b}. \quad (2)$$

Осыдан тепе-теңдік константасы концентрацияға тәуелсіз, өйткені реакцияға қатысатын бір заттың концентрациясының өзгеруі қалған барлық заттардың концентрацияларының өзгеруін тудырады да, K_c өзінің сандық мәнін сақтайды. Осыдан массалар әсер заңының негізгі мәні барлық әрекеттесетін заттардың тепе-теңдіктік концентрацияларының арасындағы байланысты анықтайды.

Газдық фазада жүретін реакцияларды талдаған кезде тепе-теңдік константасы парциалды қысым арқылы өрнектеледі:

$$K_p = \frac{P_{R,e}^r P_{S,e}^s}{P_{A,e}^a P_{B,e}^b}.$$

Өйткені Менделеев-Клапейрон теңдеуіне $P_j = c_j RT$ сәйкес, тепе-теңдік константасы:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

болып жазылады.

Егерде (1) реакцияға қатысатын заттардың барлығы газ тәрізді болса, онда $\Delta n = (r + s - a - b)$.

Тепе-теңдік константасын реакцияға қатысатын заттардың молярлық үлесі N_j арқылы да өрнектейді:

$$K_N = \frac{N_{R,e}^R N_{S,e}^s}{N_{A,e}^a N_{B,e}^b}$$

немесе олардың p_j мөлшері арқылы да жазылады:

$$K_n = \frac{n_{R,e}^r n_{S,e}^s}{n_{A,e}^a n_{B,e}^b}.$$

Реалды жүйелер үшін тепе-теңдік константасы ұшқыштық (f) немесе (a) активтілік арқылы өрнектеуге болады:

$$K_f = \frac{f_{R,e}^r f_{S,e}^s}{f_{A,e}^a f_{B,e}^b}; \quad K_a = \frac{a_{R,e}^r a_{S,e}^s}{a_{A,e}^a a_{B,e}^b}$$

Кез келген температурада жоғары емес қысым кезінде:

$$K_a = K_f = K_p = K_N p^{\Delta n} = K_n \left(\frac{p}{n_R + n_s + n_A + n_B} \right)^{\Delta n}$$

түрінде жазылады.

Тепе-теңдік константасы мен Гиббс энергиясы арасында белгілі бір байланыс бар. Қарастырылған (1) реакция үшін Гиббс энергиясының өзгерісі төмендегідей:

$$\Delta G = r\mu_R + s\mu_s - a\mu_A - b\mu_B \quad (3)$$

Реакцияға қатысатын заттардың барлығы идеалды газдар болғандықтан, тұрақты температурада химиялық потенциал:

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln p_j \quad (4)$$

болып жазылады.

Мұндағы, μ_j^0 – J затының стандартты химиялық потенциалы.

Идеалды газдарда стандартты жағдай: $P = 0,098$ МПа, $T = 298$ К.

Химиялық потенциалдың мәнін (3) теңдеуге қойып, қосындыларды топтастырғанда алынатыны:

$$\Delta G = (r\mu_R^0 + s\mu_s^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT (r \ln p_R + s \ln p_s - a \ln p_A - b \ln p_B)$$

Жақшаның ішіндегі бірінші өрнек ΔG^0 мәніне сәйкес келеді, яғни стандартты жағдайдағы Гиббс энергиясының өзгерісі болғандықтан,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_R^r p_s^s}{p_A^a p_B^b}$$

Ал химиялық тепе-теңдік кезінде $\Delta G = 0$ болса, онда:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_{R,e}^r P_{S,e}^s}{P_{A,e}^a P_{B,e}^b}.$$

Стандартты Гиббс энергиясы тұрақты шамасы бар реакцияларға тән. Сондықтан логарифм арқылы өрнектелген шамалар тұрақты болуы керек. Оны K_p арқылы белгілегенде алынады:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (5)$$

Тендеудің құрамына кіретін K_p шамасы тепе-теңдіктің термодинамикалық константасы болып табылады. Тепе-теңдіктің термодинамикалық константасы өлшемсіз. Осыдан (5) тендеу Вант-Гофтың изотерма тендеуі деп аталады. Ол Гиббс энергиясымен тепе-теңдік константасы арасындағы байланысты көрсетеді. Стандартты ΔG^0 мәні арқылы тепе-теңдік константасын есептеуге болады. Көптеген химиялық қосылыстардың стандартты Гиббс энергиясының мәні анықтамаға топтастырылған. Егер анықтамада ΔG^0 мәні көрсетілмесе:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

тендеуі арқылы есептеледі.

Мұндағы, ΔH^0 , ΔS^0 – энтальпия және энтропияның стандартты өзгерісі. Бұлардың мәндері де анықтамада келтіріледі.

Реакцияның тепе-теңдік жағдайында ΔG^0 шамасының ретін және белгісін анықтауға мүмкіндік береді. Егер $\Delta G^0 < 0$ болса, онда тепе-теңдік оңға ығысады да, реакция өнімінің шығымы жоғары болып, тепе-теңдік константасының сандық мәні үлкен болады. Ал $\Delta G^0 > 0$ болса, онда тепе-теңдік солға ығысады да, реакция өнімі аз болады, $K_p < 1$.

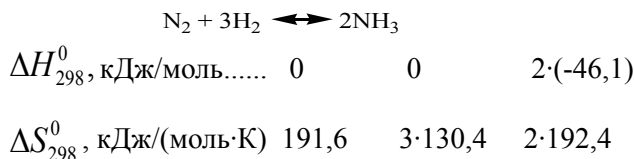
Реакция солдан оңға қарай жүру үшін ΔH^0 мәні теріс және ΔS^0 мәні оң болғаны қолайлы. Энтропиялық мүше (6) тендеуде $T\Delta S^0$ түрінде болады, сондықтан температура артқанда энтропия да артады. Кез келген температурадағы тепе-теңдікте $\Delta H^0 = T\Delta S^0$, яғни энергетикалық және энтропиялық факторлардың әсері бірдей. (5) және (6) тендеулерді K_p қатысты бірге шешкенде алынады:

$$K_p = e^{-\Delta G^0 / RT} = e^{-\Delta H^0 / (RT)} e^{\Delta S^0 / R}. \quad (7)$$

Бұл тендеуден көрсетілгендей, энтропияның артуымен жүретін экзотермиялық реакциялар ($\Delta H^0 < 0$) үшін $K_p > 1$, ал $\Delta G^0 < 0$. Энтропияның кемуімен жүретін ($\Delta S^0 < 0$) эндотермиялық реакция үшін

($\Delta H^0 > 0$) үдерістің өздігінен жүруі мүмкін емес. Егерде ΔH^0 және ΔS^0 белгілері бірдей болса, онда үдерістің термодинамикалық ықтималды жүру мүмкіндігі ΔH^0 , ΔS^0 , Т мәндерімен анықталынады.

Аммиак синтезі реакциясы мысалында үдерістің жүру мүмкіндігіне ΔH^0 және ΔS^0 бірге әсерін қарастырайық:



Бұл реакция үшін $\Delta H_{298}^0 = -92,2$ кДж/моль, $\Delta S_{298}^0 = -198,0$ Дж/(моль·К), $T \Delta S_{298}^0 = -59$ кДж/моль, $\Delta G_{298}^0 = -33,2$ кДж/моль. Келтірілген мәліметтерде көрсетілгендей, энтропияның өзгерісі теріс болғандықтан, реакцияның жүруіне қолайлы емес, бірақ үдеріс үлкен теріс энтальпиялық эффектімен ΔH^0 сипатталғандықтан үдеріс жүруі мүмкін. Температура артқанда реакция экзотермиялық (725K, $\Delta H = -113$ кДж/моль) болады, бірақ ΔS^0 теріс мәнінде температураның артуы үдерістің жүру ықтималдығын төмендетеді.

Химиялық гетерогенді жүйелерде тұрақты температура және қысым кезінде химиялық тепе-теңдіктің сақталу жағдайы:

$$dG=0; \quad \sum \mu_j dn_j = 0.$$

Қарастырылған (1)-реакцияда В компоненті қатты немесе сұйық күйде, ал қалған заттар газ түрінде болса, онда:

$$r\mu_R + s\mu_S - a\mu_A - b\mu_B = 0,$$

мұндағы, μ_B^l – осы температурада басқа μ_R , μ_S , μ_A шамаларға қарағанда тұрақты, өйткені В компонентінің қаныққан буының химиялық потенциалы болып табылады.

Қарастырылған (1)-реакция үшін тепе-теңдік константасы парциалды қысым арқылы өрнектеледі:

$$K_p = \frac{p_{R,e}^r p_{S,e}^s}{p_{A,e}^a (p_{B,e}^l)^b}$$

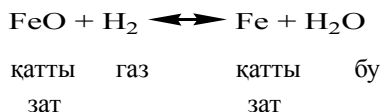
мұндағы, p_B^l – В компонентінің қаныққан бу қысымы.

Жаңа тұрақты шамаларды $K_p^l = K_p (p_{B,e}^l)^b$ енгізу арқылы гетерогенді реакциялар үшін тепе-теңдік константасы:

$$K_p' = \frac{p_{R,e}^r p_{S,e}^s}{p_{A,e}^a}$$

болып жазылады.

Берілген реакция үшін:



Тепе-теңдік константасы:

$$K_p' = p_{\text{H}_2\text{O},e} / p_{\text{H}_2,e},$$

яғни, темір оксидімен темірдің салыстырмалы және абсолютті мөлшеріне тәуелсіз су буымен сутектің парциалды қысымдарының белгілі бір қатынасында тепе-теңдікке жетіседі.

3.2. Химиялық тепе-теңдікті ығыстыру жолдары

Тепе-теңдік кезінде алынған өнім шығымы тепе-теңдіктік шығым деп аталады. Бұл берілген жағдайда (температура, қысым, бастапқы заттардың концентрациясы) максималды болып табылады. Оның шығымын үдерісті жүргізудің сыртқы факторларын өзгерту арқылы арттыруға болады. Сондықтан химиялық реакцияның тепе-теңдігіне әртүрлі технологиялық көрсеткіштердің (температура, қысым, әрекеттесуші заттардың концентрациясы) әсерін білу қажет. Сыртқы факторлардың гомогенді және гетерогенді үдерістердің тепе-теңдігіне әсері Ле-Шателье принципімен анықталынады.

Ле-Шателье принципі: химиялық тепе-теңдік күйіне келіп тұрған жүйенің жағдайының (концентрация, температура, қысым) біреуін өзгерту, тепе-теңдікті сол өзгертуге қарсы әрекет туғызатын реакция бағытына қарай ығыстырады.

Қайтымды реакцияның тепе-теңдігінің ығысуына әсер ететін маңызды факторларға температура, қысым, реакцияға қатысатын заттардың концентрациясы жатады.

Қысымның әсері. Химиялық реакцияның тепе-теңдігіне қысымның әсері реакцияға қатысатын газтәрізді заттардың моль сандарының айырымының (Δn) немесе көлем өзгерісінің (ΔV) белгісімен анықталынады. Газдық реакциялар үшін $\Delta n > 0$ болса, қысымның артуы қолайсыз әсер етеді. Тепе-теңдік оңға ығысу үшін қысымды

төмендету керек. Егер реакция моль сандарының азаюымен $\Delta n < 0$ жүрсе, қысымның артуы реакция тепе-теңдігін реакция өнімінің түзілу жағына қарай ығыстырады.

Концентрацияның әсері. Ле-Шателье принципіне сәйкес кез келген заттың қосымша мөлшерін тепе-теңдік жүйеге енгізгенде, осы зат концентрациясының кему жағына тепе-теңдік ығысады. Сондықтан жүйеге енгізілген бастапқы заттың артық мөлшері тепе-теңдікті оңға, өнімнің артық мөлшері тепе-теңдікті солға ығыстырады. Бір реагенттің артық мөлшерін қосу арқылы басқа реагенттің айналу дәрежесін арттыруға болады. Бұл химиялық технологияда кеңінен қолданылады, яғни шикізаттың қымбат тұратын компонентін толық өзгеріске айналдыруға жетіседі. Көптеген жағдайларда үдерістің тепе-теңдігін реакциялық зонадан өнімді шығару (өнім концентрациясын төмендету) арқылы оңға ығыстыруға болады. Сондай-ақ жүйеге ылғал тартқыш заттарды (концентрлі H_2SO_4 және т.б.) енгізу арқылы этерификация реакциясының тепе-теңдігін оңға ығыстыруға болады:



Инертті газдың әсері. Тұрақты қысымда жүйеге инертті газды енгізгенде жүйенің жалпы қысымы кемиді. Егер реакция моль сандарының $\Delta n < 0$ азаюымен жүрсе, жүйені инертті газбен сұйылту реакция тепе-теңдігін бастапқы реагенттер жағына ығыстырады. Ал реакция моль сандарының $\Delta n > 0$ артуымен жүрсе, онда инертті газ тепе-теңдікті реакция өнімінің түзілу жағына бағыттайды. Кейбір технологиялық үдерістерде өнімнің шығымын арттыру үшін жүйені үнемі жаңа газдармен үстемелейді. Мысалы, 100 МПа қысымда алынған азотты-сутекті-аммиакты қоспада 10% инертті газ болғанда жүйенің жалпы қысымын 25 МПа-ға дейін төмендетеді. Инертті газдың тепе-теңдік жүйеге әсері туралы қорытынды Дальтон заңына негізделіп жасалған:

$$p_j = N_j p ,$$

яғни сұйылту эффектісі (N_j кемуі) жүйедегі жалпы қысымның (p) төмендеу эффектісіне сәйкес келеді.

Температураның әсері. Тепе-теңдіктің ығысу бағытына температураның әсері реакцияның жылу эффектісінің белгісімен анықталынады. Яғни, экзотермиялық (солдан оңға қарай жылудың бөлінуі $+Q$ арқылы жүретін) немесе эндотермиялық (солдан оңға қарай жылудың сіңірілуі $-Q$ арқылы жүретін) реакциялар екенін білу керек. Осыдан температураны арттырғанда тепе-теңдік эндотермиялық

реакция жағына, ал температураны төмендеткенде тепе-теңдік экзотермиялық реакция жағына ығысады.

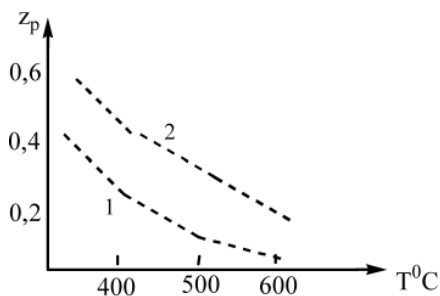
Химиялық технологияда қайтымды үдерістер кеңінен таралған. Мұндай үдерістерді жүргізу жағдайын таңдағанда тепе-теңдіктің реакция өнімінің түзілу жағына ығысу талаптарын негізге алу керек. Бұл кезде тепе-теңдіктің шығымды арттыру үшін:

- экзотермиялық реакция үшін температураны төмендету;
- эндотермиялық реакция үшін температураны жоғарылату;
- көлемнің азаюы бойынша жүретін реакциялар үшін қысымды арттыру;
- көлемнің артуы бойынша жүретін реакциялар үшін қысымды төмендету;
- бастапқы реагенттердің концентрациясын арттыру;
- реакция өнімдерінің концентрациясын төмендету сияқты талаптарды ескеру қажет.

Үдерісті практика жүзінде іске асырғанда аталған талаптар жеткіліксіз, өйткені тек қана жоғары шығымды өнім алу емес, сонымен бірге аппараттың өнімділік дәрежесіне әсер ететін үдерістің жоғары жылдамдығын да қамтамасыз ету керек.

Реакциялық қоспаны термодинамикалық талдау. Бұл химиялық өзгеріс толық аяқталған кезде қоспаның құрамына немесе реагенттердің тепе-теңдік арақатынасына (бастапқы құрамның, температураның, қысымның) әсер ету шартын анықтайды. Алынған мәліметтердің негізінде үдерістің қажеттілігі, өзгерістің толық жүру мүмкіндігі, өнім шығымының болжаған дәрежеде алыну шарты және т.б. туралы қорытынды жасайды.

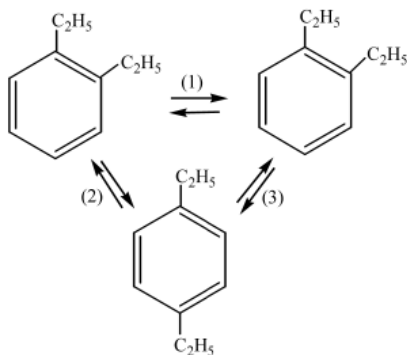
Мысал ретінде аммиак тепе-теңдігі бойынша алынған мәліметке талдау (17-сурет) берілген.



17-сурет. 10 МПа (1) және 30 МПа (2) қысымда аммиактың тепе-теңдікті шығымының Z_p температураға тәуелділігі

Суретте көрсетілгендей, 450-550°C температура аймағында катализатор жұмыс істейді де, аммиактың өндірістік шығымына (концентрациясы 20%-дан астам) 20 МПа қысымда жетісуге болады.

Келесі мысал ретінде диэтилбензолдың (ДЭБ) изомеризациясы кезінде (құрылымдық изомеризацияның ядросында этил тобы орнының өзгеруі) өнімінің шығымына талдау:



Бұл сызбанұсқада үш изомерлік өзгерістің екеуі – стехиометриялық тәуелсіз. (1) және (2) реакциялардың тепе-теңдік константалары бірібіріне тең:

$$K_{p(1)} = 1,74 \exp(-100/T); \quad K_{p(2)} = 0,86 \exp(-860/T).$$

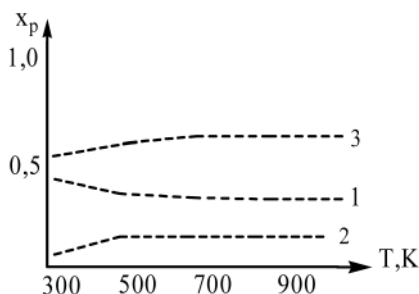
Тепе-теңдікте $K_{p(1)} = P_m / P_o$ және $K_{p(2)} = P_n / P_o$, мұндағы, P_o, P_m, P_n – әрбір изомерлерге сәйкес келетін тепе-теңдікті парциалды қысым. Бастапқы қоспа құрамында *o*-диэтилбензол бар. Оның мета- және параизомерлерге өзгеру дәрежесі – x_m және x_n . Олар осы изомерлердің мөлшеріне сәйкес келеді. Тепе-теңдік шарты:

$$K_{p(1)} = \frac{x_m}{1 - x_m - x_n}; \quad K_{p(2)} = \frac{x_n}{1 - x_m - x_n},$$

осыдан алынатыны,

$$x_m = \frac{K_{p(1)}}{1 + K_{p(1)} + K_{p(2)}}, \quad x_n = \frac{K_{p(2)}}{1 + K_{p(1)} + K_{p(2)}}.$$

Барлық изомерлердің мөлшері *18-суретте* берілген. Қызығушылық тудыратыны *p*-ди-этилбензол. Оның максималды шығымы 600 К температурада, бірақ температураға байланысты аз өзгереді. Бөгде заттардың мөлшері көп 35% -ды құрайды.



18-сурет. Диэтилбензол изомерлерінің (1-м-, 2-п-, 3-о- диэтилбензол) тепе-теңдік мөлшерінің температураға тәуелділігі

Бірақ температура артқанда пайдасы аз *орто*-изомердің мөлшері де артады.

Бақылау сұрақтары

1. Химиялық термодинамиканың заңдары негізінде технологиялық режимді таңдағанда химиялық технологияда шешілетін негізгі міндеттерді көрсетіңіздер.

2. Химиялық реакцияның бағытын қалай анықтайды? Өртүрлі реакциялар үшін Гиббс энергиясының мәнін салыстыру арқылы қайсысы өздігінен жүретіндігін анықтауға болады?

3. Химиялық тепе-теңдік нені сипаттайды?

4. Ле-Шателье принципін тұжырымдаңыз. Химиялық реакцияның тепе-теңдік күйіне температура мен қысымның әсерін болжауға қалай көмектеседі?

5. Таза қатты немесе сұйық заттардың концентрациялары тепе-теңдік константасының теңдеуінен неліктен алынып тасталынады?

6. Белгілі K_c ($2A \leftrightarrow R$ реакциясы үшін) шамасы бойынша А реагентінің тепе-теңдіктік айналу дәрежесін есептеуге қажетті теңдеуді қорытып шығарыңыз.

7. $A+B \leftrightarrow R$ реакциясы үшін жүйенің Р қысымында және K_p белгілі мәні бойынша А реагентінің тепе-теңдіктік айналу дәрежесін есептеуге қажетті теңдеуді қорытып шығарыңыз.

3.3. Химиялық-технологиялық үдерістердің кинетикасы

Химиялық термодинамика химиялық реакциялардың жүру бағытын анықтауға және реакциялық жүйенің тепе-теңдік күйін бағалауға

мүмкіндік береді. Химиялық технологиядағы химиялық өзгерістердің жылдам жүруі, қандай да бір аралық уақытта алынған реакция өнімдерінің мөлшері, күрделі аппараттармен реакторлардың типтерін дұрыс таңдауда және олардың конструкциялық өлшемдерін есептеу сияқты практикалық мәні бар сұрақтарға жауап бермейді. Сондықтан химиялық-технологиялық үдерістерге химиялық кинетиканың заңдылықтарын қолдану керек.

Кез келген химиялық-технологиялық үдеріс өзара байланысқан: әрекеттесуші компоненттердің реакция зонасына келуі, реакция зонасында жүретін химиялық реакциялар, реакция зонасынан өнімнің шығарылуы сияқты сатылардан тұрады. Үдерістің жүру жылдамдығы аппараттың реакциялық көлеміне, өнімділігіне және жұмыс істеу интенсивтілігіне тәуелді. Үдеріс жылдамдығының әртүрлі факторларға тәуелділігін біліп, үдерісті басқаруға әртүрлі әдістерді қолдану арқылы минималды шығын жұмсай отырып, максималды өнім шығымына жетуге болады.

Химиялық өзгерістің жылдамдығына әсері:

$$w = k\Delta C, \quad (1)$$

мұндағы, w – химиялық-технологиялық үдерістің жылдамдығы, k – пропорционалдық коэффициент, ΔC – үдерістің қозғаушы күші.

Үдерістің жылдамдығын сипаттайтын болғандықтан k – үдерістің коэффициенті немесе жылдамдық константасы деп аталады. Жылдамдық константасы үдерістің қозғаушы күші ескермейтін барлық факторлардың әсерін, қысқартылған тәуелділіктен бастап реалды үдерістердің барлық ауытқуларын көрсетеді.

Химиялық реакцияның жылдамдығы – бірлік фазада (гомогенді реакциялар үшін) немесе фазалардың бөліну бірлік бетінде (гетерогенді реакциялар үшін) бірлік уақытта компоненттердің моль сандарының өзгеруі.

Кинетикалық аймақта жүретін үдерістің жылдамдығы гомогенді (2) және гетерогенді (3) реакциялар үшін:

$$w = \pm \frac{1}{V} \frac{dN}{d\tau} \quad (2)$$

$$w = \pm \frac{1}{F} \frac{dN}{d\tau} \quad (3)$$

болып жазылады.

Мұндағы, N – түзілген немесе әрекеттескен заттардың моль саны; V – әрекеттесуші заттардың көлемі, фаза көлемі; F – фазалардың жанасу беті; τ – уақыт.

Реакция жылдамдығы берілген тапсырмаға сәйкес басқа да шамалармен өрнектеледі. Мысалы, фаза көлемінің орнына реактор көлемін (V_p) қоюға болады:

$$w = \pm \frac{1}{V_p} \frac{dN}{d\tau} . \quad (4)$$

$V = V_p = \text{const}$ болса,

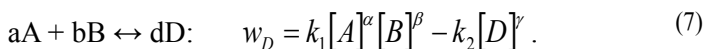
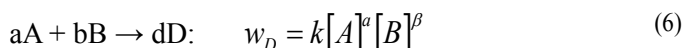
$$w = \pm \frac{d(N/V_p)}{d\tau} = \pm \frac{dC}{d\tau} . \quad (4a)$$

егер фаза көлемінің орнына заттың массасын G қойса:

$$w = \pm \frac{1}{G} \frac{dN}{d\tau} \quad (5)$$

Реакция жылдамдығы жүйе параметрлерінің функциясы. Реакция жылдамдығының жүйе параметрлеріне тәуелділігі жылдамдықтың кез келген өрнектелуінде бірдей. Сондықтан жылдамдықтың өрнектелуін өзгерткенде пропорционалдық константасы мен оның өлшемі ғана өзгереді.

Химиялық реакция жылдамдығының қайтымсыз (6) және қайтымды (7) реакциялар үшін өрнектелуін қарастырайық:



Тендеудегі α , β , γ көрсеткіштері реакцияның ретін анықтайды. Реакцияның ретін эксперименттік тұрғыдан анықтайды да, теориялық негіздейді. Ол үшін реакцияның механизмін білу керек. Реакцияның реті (α , β , γ) реакцияның молекулалығын көрсететін стехиометриялық коэффициенттерімен (a , b , d) сәйкес келмейді.

Жалпы түрде:

$$w_D = k_1[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[D]^{\gamma} - k_2[A]^{\alpha'}[B]^{\beta'}[D]^{\gamma'} \quad (8)$$

яғни, тура және кері реакцияның жылдамдықтары барлық әрекеттесетін компоненттердің концентрацияларына тәуелді. Осыдан практика

жүзінде тура және кері реакция жылдамдық константаларымен тепе-теңдік константасы арасындағы арақатынасты қолдану маңызды. Жоғарыда келтірілген реакцияларда тепе-теңдік орнағанда:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]_p^{\gamma' - \gamma}}{[A]_p^{\alpha - \alpha'} [B]_p^{\beta - \beta'}} \quad (9)$$

ал осыдан тепе-теңдік константасы:

$$K_p = \frac{[D]_p^d}{[A]_p^a [B]_p^b} \quad (10)$$

(9) теңдеудегі жылдамдық константалардың қатынасын $\frac{k_1}{k_2}$ тепе-теңдік константасының K_p функциясы ретінде қарастыруға болады:

$$\frac{k_1}{k_2} = K_p^n \quad (11)$$

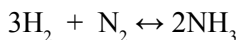
яғни

$$\frac{[D]_p^{\gamma' - \gamma}}{[A]_p^{\alpha - \alpha'} [B]_p^{\beta - \beta'}} = \frac{[D]_p^d}{[A]_p^a [B]_p^b} \quad (12)$$

және

$$n = \frac{\alpha - \alpha'}{a} = \frac{\beta - \beta'}{b} = \frac{\gamma' - \gamma}{d} . \quad (13)$$

Мысалы, аммиак синтезі реакциясы кезінде:



Бұл реакцияның тепе-теңдік константасы:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]} . \quad (14)$$

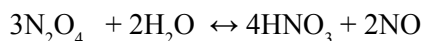
М. И. Темкин және В. М. Пыжев анықтаған реакция жылдамдығы мынаған тең:

$$w = k_1 [\text{N}_2] [\text{H}_2]^{1.5} [\text{NH}_3]^{-1} - k_2 [\text{NH}_3]^2 [\text{H}_2]^{-1.5} , \quad (15)$$

мұндағы:

$$n = \frac{1 - 0}{1} = \frac{1.5 - (-1.5)}{3} = \frac{+1 + 1}{2} = 1 .$$

Азот қышқылы түзілген жағдайда стехиометриялық арақатынас:



теңдеуі түрінде жазылуы мүмкін.

Азот қышқылының концентрациясы үнемі тұрақты болған кезде реакция жылдамдығы келесі түрде жазылады:

$$w = k_1[\text{N}_2\text{O}_4] - k_2[\text{N}_2\text{O}_4]^{1/4}[\text{NO}]^{1/4} \quad (16)$$

Бұл жағдайда:

$$n = \frac{1 - 1/4}{3} = \frac{1/2 - 0}{2} = \frac{1}{4}$$

яғни

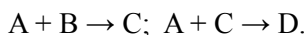
$$\frac{k_1}{k_2} = K^{1/4}.$$

Параллельді және кезектесіп жүретін реакциялар үшін $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}; \text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}.$

Егер екі параллельді реакция А және В реагенті бойынша бірінші ретті болса, онда:

$$\left. \begin{aligned} w_C &= k_1[A][B] \\ w_D &= k_2[A][B] \\ w_A = w_B &= k_1[A][B] + k_2[A][B] \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Мұндай тұжырымдар кезектесіп жүретін реакциялар үшін де орындалады:



Егер екі реакцияда қатысатын компоненттер бойынша бірінші ретті болса, онда әрбір компонент үшін реакция жылдамдығын анықтауға болады:

$$\left. \begin{aligned} w_B &= k_1[A][B] \\ w_D &= k_2[A][B] \\ w_A &= k_1[A][B] + k_2[A][C] \\ w_C &= k_1[A][B] - k_2[A][C] \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Осыдан А затының жұмсалыу жылдамдығы бірінші және екінші реакциялардың жылдамдықтарының қосындысына тең, ал С затының түзілу жылдамдығы басында оң, содан кейін нөлге тең болады да, соңында теріс, өйткені бірінші реакцияға қарағанда екінші реакцияның жылдамдығы жоғары. Сондықтан С затының концентрациясы максимум арқылы өтіп, содан кейін нөлге дейін төмендейді.

Келтірілген (6), (7) және (15)-(18) теңдеулерінде үздіксіз өзгеретін заттардың ағымдағы концентрациялары берілген. Есептеулер үшін ағымдағы концентрациялардың орнына бастапқы концентрациялары, белгілі бір τ уақыт кезеңіндегі айналу дәрежесі немесе бастапқы моль сандарымен (a, b, c, d) және әрекеттескен заттардың мөлшері алынады. Мұны идеалды ығыстыру режимінде немесе периодты жұмыс істейтін реактордағы бірінші ретті $A \rightarrow D$ реакциясы мысалында қарастырайық:

$$w = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{d\tau} = k \left[\frac{N_A}{V} \right] \quad (19)$$

$$V = \text{const}$$

$$w = -\frac{dC_A}{d\tau} = k[C_A] \quad (20)$$

C_A компонентінің ағымдағы концентрациясының бастапқы (a) зат мөлшері және әрекеттескен X_M мөлшері арқылы өрнектелі. Сонда (20) теңдеу:

$$-\frac{d(a - X_M)}{d\tau} = k(a - X_M), \quad \frac{dX_M}{d\tau} = k(a - X_M) \quad (20a)$$

болып түрленеді.

Айнымалыларды бөліп интегралдағанда:

$$X_M = a(1 - e^{-k\tau}) \quad (21)$$

Егер эксперименттік мәліметтерден $\tau_1 = X_1$, ал $\tau_2 = X_2$ белгілі болса, онда реакцияның жылдамдық константасы:

$$k = \frac{2,3}{\tau_2 - \tau_1} \lg \frac{a - X_1}{a - X_2} \quad (22)$$

теңдеуден анықталынады.

Заттың жартысы әрекеттескен уақытты жартылай ыдырау уақыты деп атайды да:

$$\tau_{1/2} = \frac{2,3}{k} \lg 2 = \frac{0,6932}{k} \quad (23)$$

болып жазылады.

Химиялық реакция жылдамдығына температураның әсері. Химиялық-технологиялық үдерістерді жүргізудің оптималды жағдайын анықтау үшін қарастырады. Екі әртүрлі жағдайды: қайтымсыз, қайтымды үдерістерді қарастырайық.

Бірінші жағдайда температура тек қана үдеріс жылдамдығына, ал

екінші жағдайда үдерістің жылдамдығына және тепе-теңдікке әсер етеді.

Қайтымсыз реакция. Реакцияның механизмін көрсететін кинетикалық теңдеу:



Химиялық реакцияның жылдамдық константасының температураға тәуелділігі:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (25)$$

Аррениус теңдеуімен анықталынады.

Мұндағы, E – активтендіру энергиясы, кДж/кмоль (ккал/кмоль); R – газ тұрақтысы; k_0 – экспоненциал алдындағы көбейтікш.

(25)-теңдеуді қолданып, белгілі температура аралықтарындағы жылдамдық константасының мәндерін анықтауға болады. Егер T_1 , T_2 үшін k_1 , k_2 белгілі болса, онда E активтендіру энергиясын есептеуге болады. Егерде T_1 температурадан жылдамдық константасы k_1 , T_2 - k_2 болса, онда:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_0 e^{-E/RT_2}}{k_0 e^{-E/RT_1}} = e^{E/R(1/T_2 - 1/T_1)} \quad (26)$$

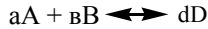
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (27)$$

$$E = \frac{19,1 T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{k_1}{k_2}. \quad (28)$$

Температура артқанда (24) және (25) теңдеулерге сәйкес реакцияның жылдамдық константасы артады. Бірақ реакцияның жүру барысында үдерістің қозғаушы күші ($[A]^m[B]^n$) кемиді де, реакция соңында нөлге ұмтылады. Осы кезде реакция шығымы максималды болады.

Қайтымды реакция. Тұрақты уақытта экзотермиялық реакциялар үшін айналу дәрежесі максимумға жетеді де, содан кейін температура артқанда төмендейді. Максималды өнім шығымына сәйкес келетін температураны оптималды температура деп атайды.

Қайтымды экзотермиялық реакция үшін оптималды температураны анықтайық:



Реакцияның жылдамдығы (8) теңдеумен жазылады:

$$w = k_1 [A]^\alpha [B]^\beta [D]^\gamma - k_2 [A]^{\alpha'} [B]^{\beta'} [D]^{\gamma'}$$

Температура бойынша жылдамдықтың бірінші туындысы анықталады:

$$\frac{dw}{dT} = \frac{dk_1}{dT} [A]^\alpha [B]^\beta [D]^\gamma - \frac{dk_2}{dT} [A]^{\alpha'} [B]^{\beta'} [D]^{\gamma'} = 0$$

$$\frac{dk_1}{dT} [A]^\alpha [B]^\beta [D]^\gamma = \frac{dk_2}{dT} [A]^{\alpha'} [B]^{\beta'} [D]^{\gamma'}$$

өйткені,

$$\frac{dk}{dT} = k \frac{d \ln k}{dT}$$

ал (25) теңдеуден алынады:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

сонда,

$$\frac{E_1 k_1}{RT^2} [A]^\alpha [B]^\beta [D]^\gamma = \frac{E_2 k_2}{RT^2} [A]^{\alpha'} [B]^{\beta'} [D]^{\gamma'}$$

мұндағы, E_1 , E_2 – тура және кері реакциялардың активтендіру энергиялары. Осыдан олардың шамасы:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_2}{E_1} \frac{[D]^{\gamma' - \gamma}}{[A]^{\alpha - \alpha'} [B]^{\beta - \beta'}} \quad (29)$$

болып жазылады.

Жоғарыда (11) теңдеуде көрсетілгендей,

$$\frac{k_1}{k_2} = K_p^n,$$

осыдан,

$$K = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/n} = \left(\frac{E_2}{E_1} \right)^{1/n} \frac{[D]^{\frac{\gamma' - \gamma}{n}}}{[A]^{\frac{\alpha - \alpha'}{n}} [B]^{\frac{\beta - \beta'}{n}}}$$

(13) теңдеуді ескеріп алынады:

$$K = \left(\frac{E_2}{E_1} \right)^{1/n} \frac{[D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (30)$$

мұндағы, K – оптималды температурадағы тепе-теңдік константасы; a , b , d – реакцияның стехиометриялық коэффициенті.

Егерде тепе-теңдік константасының температураға тәуелділігі және тура, кері реакциялардың активтендіру энергиялары, реакция механизмі белгілі болса, кез келген берілген өнім шығымы үшін қайтымды экзотермиялық реакциялардың оптималды температурасын есептеуге болады. Практикада белгілі тепе-теңдік температура қисығы арқылы тепе-теңдік температура мәні бойынша оптималды температураны есептейді:

$$T_{opt} = \frac{T_p}{1 + \frac{2,3 RT_p}{mQ_p} \lg \frac{E + mQ_p}{E}} \quad (31)$$

мұндағы, T – температура, К; R – газ тұрақтысы, кДж/(моль К); E – активтендіру энергиясы, кДж/моль; m – реакция теңдеуіндегі коэффициент; Q_p – реакцияның жылу эффектісі, кДж/моль.

Бақылау сұрақтары

1. Гомогенді және гетерогенді химиялық реакциялардың жылдамдықтары қалай ерекшеленеді?
2. Микрокинетика мен макрокинетика арасындағы ерекшелік неде?
3. Қарапайым реакциялар үшін кинетикалық теңдеу қалай жазылады?
4. Реакция механизмі белгілі және реакция механизмі белгісіз болса, күрделі реакциялар үшін кинетикалық теңдеулер қалай жазылады?
5. Химиялық реакцияның жылдамдығы қандай микрокинетикалық факторларға тәуелді?
6. Гомогенді химиялық реакцияға A және B реагенттері қатысады. Реакция A реагенті бойынша бірінші, B реагенті бойынша екінші ретті. Реакция жылдамдығының артуына қандай реагенттің концентрациясының өсуі тиімді болады?
7. Аррениус теңдеуін дифференциалды, интегралды және логарифмді түрде жазыңыз. Аррениус теңдеуінің негізі неде?
8. Температура 450-ден 500°C өзгергенде реакцияның жылдамдығы 2,73 есе артады. Реакцияның активтендіру энергиясын анықтаңыз.

4-БӨЛІМ

ХИМИЯЛЫҚ ӨНЕРКӘСІПТІҢ ШИКІЗАТЫ ЖӘНЕ ЭНЕРГЕТИКАСЫ

4.1 Химиялық өнеркәсіптің шикізаты

Химиялық өндіріс өте көп мөлшерде шикізатты өңдейді және осындай көлемде су, отын, энергия жұмсайды. Көптеген химиялық өндірісте 1 т өнімге шаққанда шикізаттың жұмсалыу коэффициенті 3-4 т жетеді, ал кейбір жағдайда 6 т құрайды. Технологиялық үдерістерде шикізатпен энергияны тиімді пайдалану химия өнеркәсібінің маңызды проблемаларының бірі. Ресурсты үнемді пайдаланудың негізгі жолдарына химиялық-технологиялық үдерістердің қозғаушы күшін жеткілікті қолдану, отын-энергетикалық ресурстарды тиімді пайдалану, аппаратпен машинаны барынша құрылымдық-функционалдық қолдану, сумен қамтамасыз етудің тұйық жолдары, химиялық өндірістің беріктілігін көтеру және қамтамасыз ету, өндірістің құрал-жабдықтарын тиімді орналастыру жатады.

Дүние жүзінде Қазақстан минералдық шикізат ресурстарының мөлшері және әртүрлілігі бойынша алдыңғы қатардан орын алады. Республиканың отын-энергетикалық комплексінің шикізат базасы минералдық шикізат экономикасының сұранысын толық қанағаттандырады. Қара және түсті металдардың, мұнай, көмір, газдың жеткілікті қоры болғандықтан минералдық шикізатқа деген сұраныстың проблемасы түбегейлі шешіліп, өндірістің салаларының тұрақты дамуына толық негіз бар. Химиялық өндірістің шикізатты пайдалану тұрғысынан ерекшеліктері:

- шикізат базасының көп варианттылығы, ауыл шаруашылық өнімдері, ауа және су, химиялық өнеркәсіпте өңделген табиғи шикізаттың (мысалы, құрамында фтор бар газдар, сульфаттар, фосфогипс және т.б.) және аралас салалардың (түсті металлургиядан, мұнай өңдеуден, коксхимиядан шығатын газдар) өнімдері;

- әртүрлі химиялық өнімдер алу үшін шикізаттың бір түрін комплексті пайдалану мүмкіндігі;

- бір шикізаттан әртүрлі химиялық өнімдер алуға мүмкіндік беретін химиялық өңдеу әдістерінің көптүрлілігі (мысалы, бензолдан каучук, поли-стирол, капролактан, улы химикаттар және басқа өнімдер алу).

Химиялық өнеркәсіптің өнімдері бастапқы зат (шикізат) аралық өнімдер (жартылай өнімдер) және дайын өнімдер деп бөлінеді.

Шикізат – өнеркәсіптік өнімдер өндірісінде қолданылатын табиғи материалдар. *Жартылай өнімдер* – сол мекемеде шикізатты өнеркәсіптік өндегенде алынған материалдар және қандай да бір өнім алу үшін бастапқы материалдар ретінде пайдалану. Практикада жартылай өнім оны дайындайтын мекеме үшін дайын өнім, ал осы жартылай өнімді тұтынатын мекеме үшін шикізат болуы мүмкін. Мысалы, түсті металлургия зауытында алынған күкірт қышқылы сол мекеме үшін дайын өнім, ал минералды тыңайтқыштар өндірісінде шикізат болып табылады. Шикізат кез келген химиялық-технологиялық үдерістің бөлінбейтін элементі және оның техникасымен экономикасын анықтаушы. Химиялық-технологиялық үдерістерде негізінен периодтық жүйенің 60 элементі қолданылады. Ал ірі тоннажды химиялық өндірістер шикізаттың белгілі бір түріне негізделген және шикізат өте үлкен мөлшерде қолданылады. Химиялық өнеркәсіпте әртүрлі шикізат өнделеді. Өнеркәсіпте шикізатқа жұмсалатын шығын өнімнің өзіндік құнының 60-70%-ы, ал мұнайхимиялық өнеркәсіпте 70%-дан астамын құрайды. Химиялық өнеркәсіптің қуаттылығы, еңбек өнімділігінің деңгейі, құрал-жабдықтың пайдалы жұмыс істеу ұзақтығы дайын өнімді шығаруға еңбек шығынының дәрежесі шикізаттың түріне және сапасына байланысты. Химиялық-технологиялық үдерістерде қолданылатын шикізат:

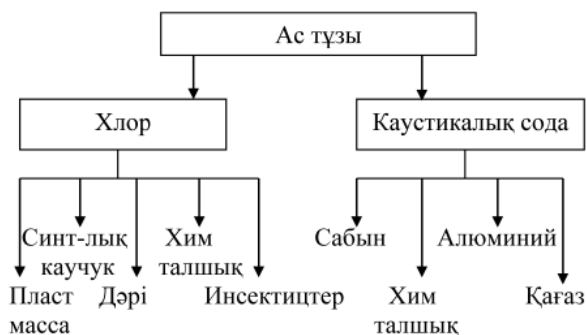
- соңғы өнімге өндеу сатыларының санын азайту;
- шикізатты химиялық өзгеріске дайындауға және үдерісті жүзеге асыруға энергетикалық, материалдық шығындарды аз жұмсау;
- бастапқы энергияның максималды шығынсыз жұмсалуды;
- әрекеттесуші заттардың агрегаттық күйінің өзгеруіне төмен температура, қысым және аз энергия жұмсау;
- реакциялық қоспада мақсатты өнімнің концентрациясын арттыру сияқты талаптарды қанағаттандыру керек.

Химиялық өнеркәсіптің шикізаты әртүрлі белгілері бойынша жіктеледі: *шығу тегіне байланысты* – минералдық, өсімдік, жануартекті; *қоры бойынша* – сарқылатын (кендер, минералдар, жанғыш пайдалы қазбалар) және сарқылмайтын (су, ауа, өсімдік және жануартекті); *химиялық құрамы бойынша* – бейорганикалық (кендер, минералдар) және органикалық (мұнай, көмір, табиғи газ); *агрегаттық күйі бойынша* – қатты, (кендер, минералдар, көмір, сланецтер, торф) сұйық (су, тұздықтар, мұнай) және газтәрізді (ауа, табиғи газ). Сондай-ақ шикізатты *біріншілік* (минералдық, өсімдік және жануартекті, жанғыш пайдалы қазбалар, су, ауа) және *екіншілік* (өнеркәсіптік және

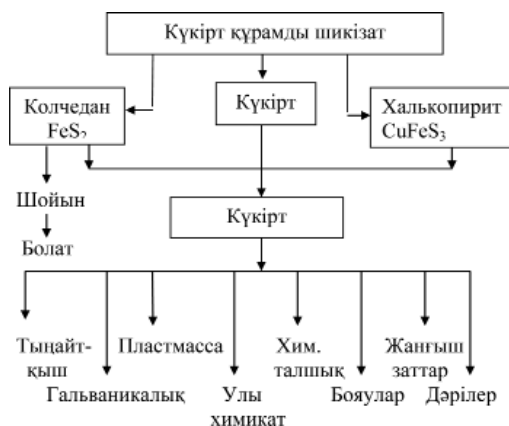
тұтынылатын қалдықтар), *табиғи* және *жасанды* (кокс, химиялық талшық, синтетикалық каучук, синтетикалық бояулар, шайырлар және т.б.) деп бөледі.

Минералды шикізат – жер қыртысынан өндірілетін пайдалы қазбалар. Минералды шикізат – кендік, кендік емес және жанғыш деп үшке бөлінеді. *Кендік минералды шикізат* – тау жыныстары. Кендік шикізаттың кейбір түрлерін өндегенде металдармен қатар химиялық өнімдер алынады. Мысалы, бір мезетте мыс, мырыш, никель өндірумен қатар күкірт қышқылын да өндіруге болады.

Кендік емес минералды шикізат – химиялық, құрылыс және басқа бейметалдық материалдар алу өндірісінде қолданылатын тау жыныстары. Бұл шикізат түрлерінен әртүрлі химиялық өнімдер алуға болады. Кейбір кендік емес шикізаттың қолданылуы келесі суреттерде берілген.

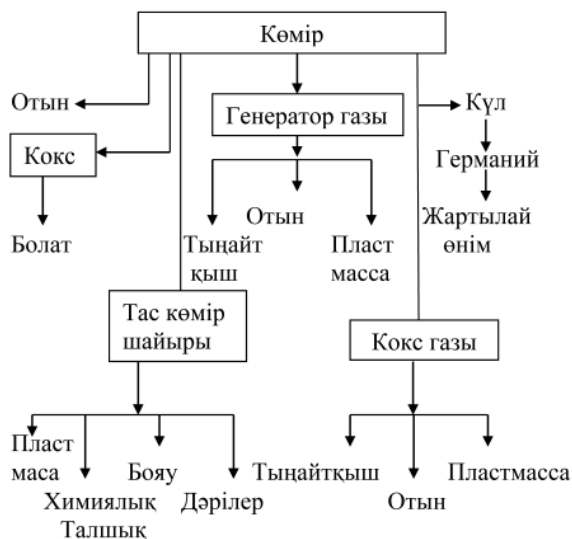


19-сурет. Ас тұзының қолданылуы

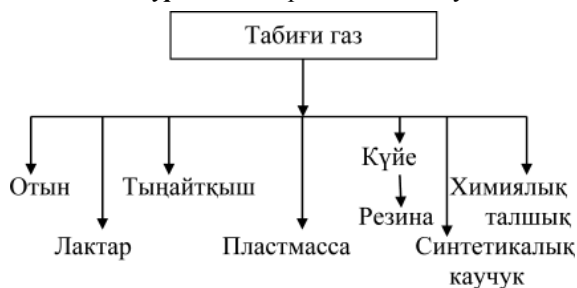


20-сурет. Күкірт құрамды шикізаттың қолданылуы

Жанғыш минералды шикізат – көмір, мұнай, табиғи газ, торф, жанғыш сланецтер және т.б. Жанғыш шикізаттан әртүрлі химиялық өнімдер алынады:



21-сурет. Көмірдің қолданылуы



22-сурет. Табиғи газдың қолданылуы



23-сурет. Мұнайдың қолданылуы

Өсімдік және жануартекті шикізат қолданылуына байланысты тағамдық және техникалық болып бөлінеді. *Тағамдық шикізат* – ауыл, орман, балық шаруашылықтарының өнімдері (картоп, қант қызылшасы, тағамдық майлар, сүт т.б.). Тамақ өнеркәсібіне жарамсыз, бірақ тұрмыстық немесе өнеркәсіптік тұтынуға қажетті өнімдерге өнделетін материалдарды *техникалық өсімдік, жануартекті шикізат* деп атайды. Мұндай шикізатқа мақта, ағаш, зығыр, сабан, былғары, жүн, жануар сүйектері, кит және треск майлары жатады (24-сурет).

Екіншілік материалды ресурстар. Екіншілік материалдық ресурстар – химиялық шикізаттың негізгі көзі болып табылады.

Өнеркәсіптік өндірісте оларды қолданудың негізгі жолдары: әрекеттеспеген шикізат және материалдарды регенерациялап өндіріске қайта жіберу; өндіріс өнімі ретінде бағалы компоненттерді бөлу; компоненттерді бөлу және оған арнаулы операциялар көмегімен тауарлық құндылық беру; қалдықтарды басқа өндірістерде немесе өнеркәсіп салаларында бастапқы зат және материалдар ретінде қолдану. Барлық жағдайда бастапқы компонент ретінде екіншілік шикізаттың екі орны бар: қандай да бір өндірісте екіншілік шикізат аздап немесе толығымен біріншілік шикізатты алмастырады; екіншілік шикізат негізінде жаңа химиялық-технологиялық үдеріс жасалады. Екіншілік шикізат табиғи ресурстарды үнемдеуге мүмкіндік береді. Мысалы, табиғи селитраны табиғи газ және ауадан өндірілетін аммиактан алынатын селитра толығымен алмастырады. XX ғасырдың 30-жылдары Өзбекстан мақтасын тыңайтқышпен қамтамасыз етуде проблема болғанда, су және ауадан селитра алу өндірісі жасалды. Су – электролиз әдісімен сутек алу шикізаты. Ауа – терең салқындату арқылы азот алу шикізаты. Су – энергия сыйымдылықты көп қажет ететін үдерістер үшін энергия көзі. Осының барлығы аммиак синтездеуге, одан азот қышқылын және одан әрі аммиакпен азот қышқылынан бағалы тыңайтқыш селитра алуға жеткілікті. Күкірт қышқылының ~30% түсті металлургиядан шығарылатын және мұнайды күкіртсіздендіру үдерісінде бөлінетін газдардан алынады.

Оларға өндіріс қалдықтары, тұтынудан қалған қалдықтар, және қосымша өнімдер жатады.

Өндіріс қалдықтары – өнім өндіру үдерісінде түзілетін аздап немесе толығымен өзінің сапасын жоғалтқан және стандартқа сәйкес келмейтін шикізат қалдығын, жартылай өнімдерді, материалдарды айтады. Химиялық және мұнай өндейтін өнеркәсіптің қалдықтарын құрамы мен қасиетіне байланысты үш топқа бөледі: бастапқы шикізатқа жақын,

мақсатты өнімге жақын, басқа өндіріс немесе салалардың шикізаты. Бірінші топ қалдықтарына әрекеттеспеген шикізатты немесе аралық өнімдерді бөліп, регенерациялаудан кейін қайтадан циклге жіберуге болатын қалдықтар, екінші топқа кейбір операциялармен тауарлы өнімге айналдыруға болатын қалдықтар, үшінші топқа басқа салаларда өндеуге болатын қалдықтар жатады. Атмосфераға, қоршаған ортаға тікелей шығаруға, жерге көмуге немесе теңіз, мұхит суларына жіберуге болатын зиянсыз немесе толық залалсыздандырылған қалдықтар ерекше топты құрайды.



24-сурет. Ағаштың қолданылуы

Тұтыну қалдықтары – қайта қалпына келтіру экономикалық тиімсіз тұтынылған әртүрлі бұйымдар мен заттар. Мысалы, толық пайдаланылған істен шыққан машиналар, шыныдан жасалынған өндірістік бұйымдар, резиналар мен пластмассалар, жұмсалған реактивтер, катализаторлар және т.б. (өнеркәсіптік тұтыну қалдықтары) немесе жеке және тұрмыста қолданылып жарамсыз күйге келген қалдықтар (тұрмыстық тұтыну қалдықтары).

Қосымша өнімдер өндірістік үдерістің мақсатты өнімі болып табылмайды, бірақ өндірістің негізгі өнімдерімен қатар шикізатты өндеу үдерісінде түзіледі. Бірақ қосымша өнімдер сапалы дайын өнімдер ретінде қолданылуы мүмкін. Олар көбінесе, мемлекеттік немесе салалық стандарттар мен техникалық жағдайларға сәйкес келетін тауар түрінде болады. Негізгі шикізатты өндіру немесе байыту кезінде алынатын қосымша өнімдерді жолай (серік) өнімдер (мысалы, мұнайға серік

газдар) деп атайды. Қосымша және сол үдерістің жолай өнімдері басқа өндіріс үшін мақсатты өнімдер болып табылады.

Өндірісте екіншілік материалдық ресурстар біріншілік шикізатпен материалдарды толығымен немесе аздап алмастырады. Мұнайхимиялық өнеркәсіпте әртүрлі көмірсутекті компоненттер, пайдаланылған катализаторлар мен реагенттер екіншілік ресурстар болып табылады. Оларды қолдану нәтижесінде жалпы тұтынудың 25%-ға дейін шикізатпен материалдарды үнемдеуге болады.

Өнеркәсібі дамыған елдерде қайтадан өндіріске пайдалану мысалы, болатты – 70%, мысты – 55%, алюминийді – 45%, қалайыны – 45%, мырышты – 21% құрайды. Химия өнеркәсібі табиғи ресурстарды тұтынушы ғана емес, сонымен бірге табиғи шикізатты үнемдеуші сала болып табылады.

4.2 Шикізатты өндеуге дайындау

Шикізаттың агрегаттық күйі негізінен оның тасымалдану және өндеуге дайындау әдістерін анықтайды. Жер қыртысынан өндірілетін шикізат құрамында мақсатты компоненттен басқа пайдасыз (бос жыныс) және зиянды бөгде заттар болады. Көптеген жағдайда зиянды бөгде заттардың мөлшері жоғары болғандықтан, шикізатты байыту үдерісі жүргізіледі. Байыту операциясы – шикізатты өндеуге жұмсалатын шығынды азайту, өнімнің сапасын жақсарту және шикізатты өндіріске тасымалдауға жұмсалатын шығынды азайту үшін қажет. Шикізатты байыту және дайындаудың негізгі әдістері төмендегідей.

Шикізатты өндеуге дайындаудың маңызды әдістерінің бірі – оны байыту. *Шикізатты байыту* – концентраттағы негізгі компоненттің мөлшерін арттыру және бос жынысты бөлу үшін минералды шикізатты өндеудің физикалық және физикалық-химиялық әдістердің жиынтығы. Байыту нәтижесінде құрамында пайдалы заттардың мөлшері аз шикізаттың орнына концентрленген шикізат алынады. Байытылған шикізатты қолдану барысында шикізаттың химиялық өзгеру жылдамдығы жоғарылау нәтижесінде өнімнің өзіндік құны төмендейді, сапасы, техникалық үдерістердің интенсивтілігі артады, отын шығыны төмендейді.

Байытуға қатты материалдар – әртүрлі тау жыныстары; сұйық материалдар – ерітінділер; газдар ұшырайды. Олар шикізат компонентінің физикалық, химиялық, физикалық-химиялық қасиеттерінің әртүрлігіне негізделген.

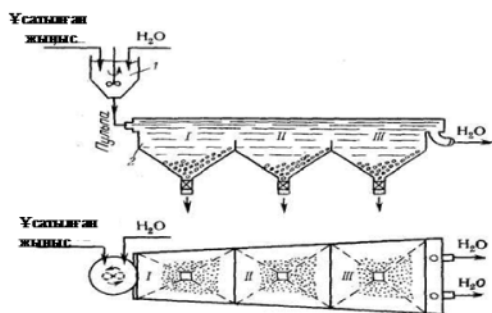
Қатты материал – пайдалы құрам бөлікпен байытылса, концентрат, ал құрамында бос жынысы бар қалдықтарды «құйыршық» деп атайды. Қатты минералды шикізат – қандай да бір таза түріндегі минерал емес. Жиі оның құрамына әртүрлі минералдар кіреді. Шикізаттың пайдалы құрам бөлігі және бос жыныс бір-бірінен физикалық, физикалық-химиялық немесе химиялық қасиеттерімен (тығыздығы, қаттылығы, ерігіштігі, жеке сұйықтармен сулануы, балқу температурасы және т.б.) ерекшеленеді. Осы қасиеттердің ерекшелігімен күрделі минералды шикізат концентрат және «құйыршық» болып бөлінеді.

Әдістердің көптеген тобы қатты материалдарды байытуға арналған. Шикізатты байыту әдістері – олардың фазалық күйіне тәуелді.

Гравитациялық байыту (ылғалды және құрғақ) ауа немесе сұйық ортада ұсатылған заттардың бөлшектерінің төмен түсу жылдамдығының бөлшек тығыздығына немесе бөлшек мөлшеріне тәуелділігіне негізделген. Бұл әдіспен негізінен қаттылығы немесе тығыздығы әртүрлі минералдарды бөледі. Көбінесе, ылғалды байыту сулы ортада орындалады. Сулы ортада пульпа үш камераға бөлінген су классификаторына келіп тұнады: (1)-камерада ірі ауыр бөлшектер, ұсақталған шикізат сумен (1) бакта араластырылады (қойыртпак); (2)-камерада орташа және (3)-камерада ұсақ және жеңіл бөлшектер тұнады, тым ұсақ бөлшектер (бос жыныстар) су ағынымен кетеді (25-сурет).

Гравитациялық (ылғалды) байытуға гидроциклон аппараттарын қолданылады.

Бұл әдіс негізінен силикат материалдар минералдық тұз және металлургия өндірістерінде шикізатты байытуға кеңінен қолданылады.

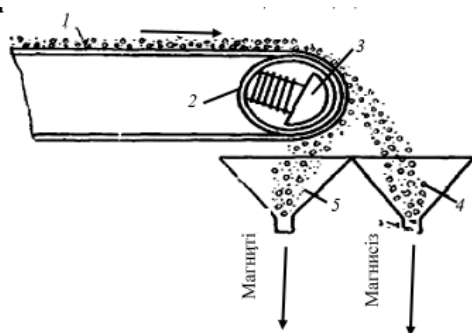


25-сурет. Ылғалды гравитациялық байытудың сызбанұсқасы:

1 – араластырғышы бар бак; 2 – тұндырғышы бар камера; (I - III) гравитациялау (ылғалды)

Электрмагниттік байыту ұсатылған заттардың магнитке тартылу қасиетіне негізделген. Ұсатылған шикізат магнит сепараторынан өткенде магнитке тартылатыны және тартылмайтыны екі фракцияға бөлінеді.

Электрмагниттік байыту әдісі көбінесе темір кендерін – магнитті темір (магнетит) қызыл темір тас, қоңыр темір тас, темір колчедан және т.б. байытуға қолданылады, осы әдіспен шикізатты ұсақтағанда сырттан қосылған темірлерді, темір жаңқасын қоладан бөліп алуға болады.



26-сурет. Электрмагнитті сепаратор

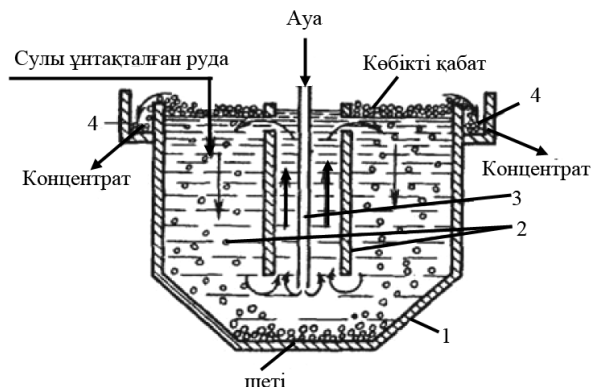
1 – транспортер лентасы; 2 – транспортер барабаны; 3 – барабан ішіндегі электрмагнит; 4,5 – бункерлер

Электрстатистикалық байыту – ұсақталған шикізат құрамындағы әртүрлі бөлшектердің электр өткізгіштігінің өзгешіліктеріне негізделген. Электрстатистикалық сепараторларда магнит өрісінің орнына жоғары вольтты ток түзеткіштерінің теріс полюсіне жалғасқан электродтар орнатылады. Электр өткізгіштігі жоғары минерал бөлшектері теріс зарядталады да, тебіліп алыстағы бункерге түседі, ал диэлектриктер транспортер лентасының астындағы бункерге жиналады. Осылай электр тогын өткізетін кендерді өткізбейтіндерден айырып алады (26-сурет).

Флотация – физикалық-химиялық байыту әдісі, әрі көп қолданылатын әдіс. Флотация ағылшынша “Flotation” – қалқып шығу деген сөз. Флотация технологиясының негізі – кендер мен бос жыныстың бөлшектеріне судың жұғу-жұкпау қасиеттерінің әртүрлі болуына негізделген. Флотация үдерісін жүргізу үшін кенді өте ұсақ етіп ұнтақтап, сумен араластырып пульпа (қойыртпак) түрінде арнаулы ыдысқа құяды, суға екі полюсті органикалық зат қосады (1 т кенге 400 г есебінде). Бос жыныс бөлшектерінің сыртына су молекулалары адсорбцияланады, өйткені

олар – жұғатын гидрофильдік заттар. Кеннің, әсіресе, күкіртті металл бөлшектерінің сыртына су молекулалары адсорбцияланады.

Пульпа құйылған флотация машинасының астыңғы жағынан сығылған ауа жібергенде, ауа көпіршіктері түзіледі, сол ауа көпіршіктерінің сыртқы қабықшасына жұқпайтын (гидрофобты) кен бөлшектері жабысады. Осындай ауаның көпіршіктері жоғары көтеріліп пульпа бетіне концентрат түзеді (маймен адсорбцияланған кеннің бөлшектері).



27-сурет. Ауа араластырғышы бар флотациялық машина

1 – резервуар; 2 – бөлгіш; 3 – ауалы түтік;

4 – концентратты қабылдайтын ыдыс

Бөлшектеріне су сіңген (гидрофильді) бос жыныс ауырлап ыдыс төбіне шөгеді. Флотация қалдықтарын (флотация құйыршығы) түзеді. Көбікті жинап, оны сығу арқылы байытылған кенді алады.

Көптеген кендер минералдарының гидрофобтық немесе гидрофильдік қасиеттері бір-біріне жақын (айырмашылықтары өте аз), оларды бір-бірінен жеке бөліп алу үшін суланғыштық қабілетін өзгерту керек. Осы мақсатпен флотация үдерісін жүргізгенде пульпаға флотореагенттер қосады.

Флотореагенттер атқаратын міндетіне байланысты: коллекторлар (жинаушы), көбік түзушілер, депрессерлер (басу, кеміту, төмендетушілер) болып үш топқа бөлінеді.

Коллекторлар ретінде беттік активті заттар биполярлы органикалық қосылыстар; мысалы: олеин қышқылы ($C_{17}H_{35}COOH$), нафтенді қышқылдар қолданылады.

1. Коллектор беттік активті зат молекуласының полярлы тобы ұсақталған минерал бөлшектеріне адсорбцияланып, антиполярлы радикалы суға бағытталған гидрофобты қабықша түзеді. Гидрофобты бөлшектер көбік бетіне жабысып, су бетіне шығады. Коллектор молекулалары адсорбцияланбаған ұсақ бөлшектер пульпада бастапқы күйінде қалып, бірте-бірте шөгіп, флотация қалдығын түзеді.

2. Көбік түзушілер – минералданған көбік берік, тығыз және қозғалмалы болуы керек. Осындай ауа көбіктерін түзу үшін пульпаға көбік түзушілер ретінде тас көмір майларының кейбір фракцияларын, ағаш қарамайын, үлкен молекулалы спирттерді қолданады. Аталған күрделі қосындылар ауа көбіктерінің сыртқы қабатына адсорбцияланған қабықша құратын заттар.

Флотореагенттер – флотациялау үдерісінің жылдамдығын арттырады. Егер флотация үдерісінің нәтижесінде минерал-концентрат және флотация қалдығына бөлінсе, жай немесе ұжымдық флотация деп атайды.

Минералды жеке жынысқа бөлуге таңдамалы флотация үдерісін жүргізеді, ол үшін флотация үдерісін арнаулы бірнеше рет қайталайды, әртүрлі таңдамалы қасиетті флотореагенттерін қолданады.

3. Депрессерлер (басу, төмендету) – пульпаға қосылған коллекторлардың тигізетін әсерін төмендететін, яғни бөлшектердің гидрофильділігін арттыратын заттар. Олар: әктар, сілтілік металдардың циан тұздары.

Флотация тиімділігін ортаның рН өзгерту арқылы да көтеруге болады.

Флотация жүргізетін машина: камерадағы пульпаны механикалық әдіспен араластыратын және пневматикалық (қысылған ауамен) әдіспен араластыратын камералы машина болып екі түрге бөлінеді.

Термиялық байыту ұсатылған шикізат құрамындағы компоненттердің балку температураларының айырмашылығына негізделген. Мысалы: гипс құрамындағы сап күкірт шикізаты 150-200°C қыздырғанда элементарлы күйінде бөлінеді.

1. *Химиялық байыту* шикізат құрамындағы компоненттердің химиялық реагенттермен әрекеттесулерінің айырмашылығына негізделген. Химиялық реакциялар нәтижесінде қоспа құрамындағы компоненттер тұнбаға тұнуы, газға айналуы, балқыған күйінде, т.б. құбылыстарға ұшырауы мүмкін. Мысалы: мыс кочеданын SiO_2 қатысумен күйдіргенде мыс штейні бөлінеді: $\text{CuFeS}_2 = \text{FeSiO}_3 + \text{CuS}$. Құрамында балласт күйіндегі органикалық қоспалары бар шикізатты күйдіру арқылы балластан тазартады және т.б.

Сұйық материалдарды байыту. Сұйық материалдарды байыту: еріткішті буландыру, ерітіндіге пайдалы компонентті үстемелеп қосу, ерітіндіден бөгде заттарды тұнбаға түсіру немесе оларды газ күйіне ауыстыру (бөгде заттарды буландыру – десорбция) сияқты әдістерге негізделген.

Газдарды байыту белгілі бір газды бөліп алу олардың қоспа құрамындағы газдардың қайнау, сұйыққа айналу температураларының, ерігіштігінің айырмашылығына негізделген.

Газдардың конденсациялану температураларының әртүрлігіне негізделген әдіс – *фракциялық конденсация* деп аталады. Мысалы, кокс газының құрамында 53-60% сутек бар. Осы кокс газының құрамынан сутекті ажыратып алу үшін, газ қоспасын жоғары қысымда қысып және температураны төмендетіп конденсациялайды. Конденсациялау үдерісінің нәтижесінде күрделі газдар қоспасының құрамынан әр газ өзіне тән температурада жеке сұйық күйінде бөлінеді. Ал көмірсутектері, көміртек оксиді, оттегі және азот, сутек газ күйінде жеке қалады (сұйылту температурасы – 1960С).

Газдарды байыту әдістерінің көп қолданатын екінші түрі – *сорбциялық әдісі* газдардың сұйыққа немесе қатты заттарға (белгілі жағдайда төменгі температура және жоғарғы қысымда) таңдамалы сорбциялануына негізделген. Сорбцияланған газды температураны көтеріп, қысымды төмендетіп жеке күйінде десорбциялап бөліп алады. Мысалы, көмір қышқыл газы және күкірт сутек этаноламинде ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) таңдамалы түрде адсорбцияланып, көмірқышқыл газын 40-45°C температурада адсорбциялап, 120°C температурада десорбциялайды.

Әртүрлі заттардың қайнау температураларының айырымына негізделген әдіс – *ректификация*. Бұл әдіспен ауаны азот және оттегіге бөледі. Ауа негізінен оттегі (20,95%) және азот (78,09%) тұрады. Сұйық оттегі (-182,95°C), сұйық азот -195,8°C температураларда қайнайды. Сұйық және газ қоспаларын бөлуде аталған әдістер химия өнеркәсібінде кеңінен қолданылады.

Бақылау сұрақтары

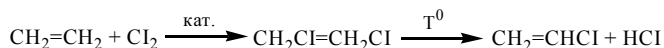
1. Шикізат, жартылай, қосымша өнімдер ұғымына анықтама беріңіз. Белгілі өндіріс орындарына мысал келтіріңіз.
2. Химия өнеркәсібінің шикізаты қандай белгілері бойынша жіктеледі?
3. Екіншілік материалдық ресурстар деген не?

4. Шикізатты байыту деген не? Оны не үшін орындайды?
5. Қатты тау жыныстарын байыту әдістерін атаңыздар
6. Флотация әдісімен байыту қандай құбылысқа негізделген?
7. Қандай минералдар гидрофобты және гидрофильді?

4.3. Шикізат ресурстарын толық пайдалану тұжырымдамасы

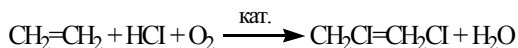
Көптеген химиялық өндірісте шикізатқа жұмсалатын шығынның едәуір бөлігін өнімнің өзіндік құны құрайды. Шикізат ресурстарын толық пайдалану тұжырымдамасы мақсатты өнімнің максималды шығымына, шикізаттың пайдалы өнімге максималды айналуына бағытталған. Бұл мақсатқа жетудің бірнеше әдістері бар:

Үдерістің сызбанұсқасын таңдау – маңызды саты, мұнда шикізат ресурстарын пайдалануды жақсартуға болады. Мысалы, винилхлоридті екі сатымен, яғни алдымен этиленді хлорлайды, содан кейін түзілген дихлорэтаннның пиролизін жүргізеді:



Әрбір сатының талғамдылығы ~95%, HCl – қалдық түрінде түзіледі. Винилхлоридтің этилен бойынша шығымы – 90%, ал екінші бастапқы зат, хлор бойынша – 50%.

Бір өнімді (Cl₂) басқа өнімге (HCl) алмастыру арқылы бірсатылы сызбанұсқаға өткенде:



екі бастапқы компоненттер бойынша өнім шығымы 95% болатын үдерісті жасауға мүмкіндік болады.

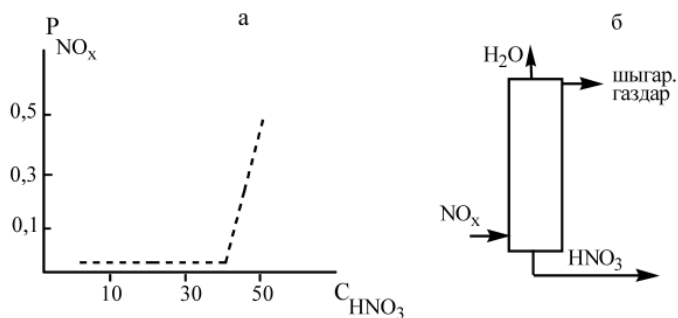
Бір реагенттің артық мөлшері – арзан және қолайлы, сонымен бірге оны үдеріске қайта жіберу мүмкіндігі. Өнім шығымын арттыруға, реагенттің артық мөлшерінің әсеріне екі фактор қолданылады.

Термодинамикалық фактор бір реагенттің артық мөлшері екінші реагенттің максималды тепе-теңдікті айналуын арттырады. Метанның бу конверсиясында (CH₄ + H₂O = CO + 3H₂) реагенттердің стехиометриялық арақатынасы (CH₄ : H₂O = 1 : 1) -ге тең. Өнеркәсіп жағдайында (P=30 атм., T=900°C) метанның тепе-теңдікті айналу дәрежесі бастапқы қоспаның көрсетілген құрамына сәйкес x_p=0,58-тең. Ал CH₄ : H₂O = 1 : 4 болған кезде: x_p=0,96. Бұл арақатынас өнеркәсіпте қолданылады.

Кинетикалық фактор жүретін үдерістің кинетикасы мен механизмінің ерекшелігіне негізделген. Аммиактың тотығу реакциясында

$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ реагенттердің стехиометриялық арақатынасы $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,25$ -ке тең. Реакция сыртқы диффузионды аймақта жүреді және катализатор бетінде аммиактың концентрациясы аз болғандықтан, оның ауысуымен жылдамдайды. Реагенттердің стехиометриялық арақатынасында да оттегь концентрациясы аз болады. Бұл жағдайда аммиак негізінен азотқа дейін тотығады. Сондықтан катализатор бетінен аммиакты ығыстыру үшін оттектің артық мөлшері қажет, сонда аммиак NO -ға дейін тотығады. Осыдан $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,8$ арақатынасын қолданып катализатор бетінде оттектің артық мөлшерін арттырғанда, аммиактың талғамдылықпен тотығуын қамтамасыз етеді. Осы арқылы аммиакты-ауа қоспасында аммиактың мөлшері 10% екенін анықтауға мүмкіндік береді.

Қарсы ағысты жанасу фазасы – ауысу үдерісінің максималды қозғаушы күшін қамтамасыз етеді. Мысалы, жылу алмастырғышта жылутасымалдағыштардың қарама-қарсы қозғалысы. Екінші мысал – азот оксидінің абсорбциясы. 28-суретте азот оксидінің тепе-теңдікті парциалды қысымының азот қышқылының концентрациясына тәуелділігі көрсетілген. Оксидтер максималды сіңірілуі үшін (олардың минималды қысымында) сұйық фаза әлсіз қышқылды болу керек. Бұған қарама-қарсы қозғалысты фазалы абсорберде жетісуге болады (28-б-сурет). Абсорбердің жоғары бөлігіне су жіберіледі, қышқыл концентрациясы минималды, шығарылатын газдың құрамында азот оксидтері аз. Сіңіру толығымен жүреді. Бұл барлық сорбционды үдерістерге тән.

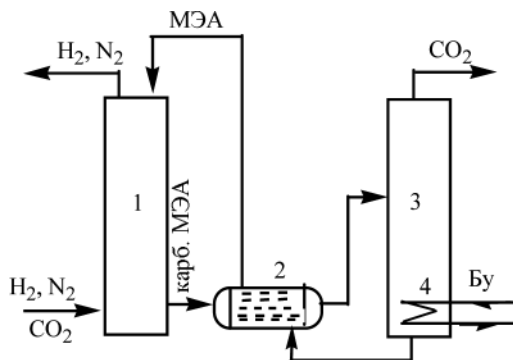


28-сурет. Азот қышқылы концентрациясының үстіндегі (C_{HNO_3})-ның NO_x тепе-теңдікті парциалды қысымына тәуелділігі (а) және адсорбциялық колоннаның сызбанұсқасы (б)

Фракциялы рециклді – бастапқы реагенттер толық емес айналу кезінде қолданады. Бөлу жүйесінде реактордан кейін әрекеттеспеген реагенттерді бөліп қайта өңдеуге жібереді. Мысалы, аммиак синтезінде

– аммиактың конденсациясымен сепарациясынан кейін қалған азот-тысутек қоспасын қайтадан реакторға бағыттайды. Мұнайхимиялық синтездің көптеген үдерістерінде көп бірқатар өнімдер түзіледі. Оларды көп колонналы жүйеде бөледі және бөлінген бастапқы компонент жаңа қоспамен бірге жүйеге жібереді. Бұл жағдайда реакторда реагенттің айналуы толық жүрмеген кезде, жүйеде бастапқы компоненттің жалпы өзгерісі толық болады.

Рециклмен регенерация. Қосымша материал қолданғаннан кейін регенерацияланып, қайтадан үдеріске жіберіледі. Мысалы, аммиак өндірісіндегі азоттысутек қоспасынан көміртек диоксидін тазарту сызбанұсқасында сіңіргіш ретінде моноэтаноламин (МЭА) ерітіндісі қолданылады. Моноэтаноламин ерітіндісімен көміртек диоксидін абсорбциялағаннан кейін, ерітіндіні қыздырып десорберге жібереді (29-сурет). Мұнда көміртек диоксиді бөлінеді де, регенерацияланған ерітінді қайтадан абсорбцияға жіберіледі.



29-сурет. Азотты-сутекті қоспадан көміртек диоксидінің абсорбция сызбанұсқасы: 1 – абсорбционды колонна; 2 – рекуперативті жылуалмастырғыш; 3 – десорбционды колонна; 4 – қыздырғыш; МЭА – моноэтаноламин; карб.МЭА – карбонизирленген моноэтаноламин

Этилбензолды стиролға дейін дегидрлеу өнімдерін ректификациялағанда стиролдың полимерленуін болдырмау үшін айдау колоннасына элементтік күкіртті қосады. Сонда да полимерлену аздап жүреді. Оның өнімдері күкіртпен бірге стиролды ректификациясынан қалған кубтық қалдықта жинақталады. Күкіртті көмірсутекті ортада регенерациялап, 5-10⁰С температураға дейін салқындатып кристалдайды. Полимерлі өнімдерден жоғары температурада (400-450⁰С) термодеструкция арқылы стиролды регенерациялайды. Реакция циклдері 30-су-

ретте көрсетілген. Бұл процесте күкірт және стиролдың регенерациясы 90-95%-ға жетеді.

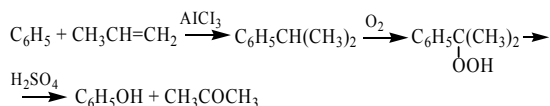


30-сурет. Реагенттерді регенерациялау арқылы стирол өндірісінің блок-сызбанұсқасы: 1 – ректификация; 2 – этилбензолда стиролдың кубтық ректификация қалдықтарының еруі (СКРҚ); 3 – күкірттің салқындауы және кристалдануы; 4 – күкірттің сүзілуі; 5 – СКРҚ мономерленуі

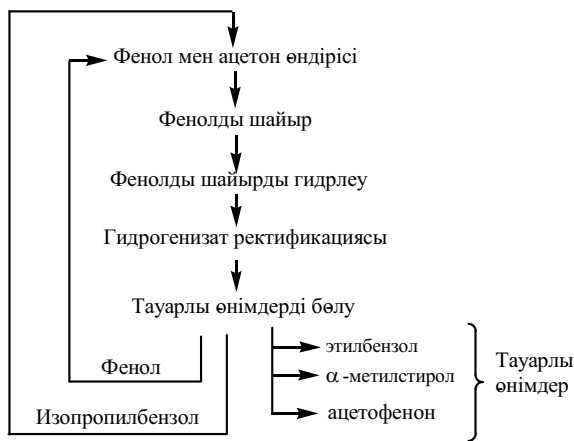
Қалдықтардың утилизациясы. Көптеген жағдайда химиялық өзгерістердің нәтижесінде таза өнім алу мүмкін емес. Егерде реакция бойынша бір емес бірнеше өнімдер түзілсе, онда мақсатты өніммен бірге қосымша реакция өнімдерінен де пайдалы өнімдер алуға болады. Аммиак синтезінде циркуляцияланатын азоттысутек қоспасы үздіксіз жүйеден шығарылады. Бұл жаңа азоттысутек қоспасының құрамында аздаған мөлшерде бөгде зат – метан болады. Ол шығарылмайды аммиакпен бірге циклде жинақталады. Оның жинақталуын болдырмау үшін біраз бөлігін жүйеден шығару керек. Бұл шикізаттың толық қолданылуына кедергі келтіреді. Сонымен бірге бұл өндірісте азот алу үшін ауа қолданылады. Ауамен бірге азоттысутек қоспасына аргон да кіреді. Ол да синтез циклінде концентрленеді, оның мөлшері ауаға қарағанда жоғары болады. Шығарылатын газдар құрамынан аргонды бөлу арқылы тағы бір қосымша бағалы өнім алынады.

Фенол және ацетон өндірісінде кумольды әдіс – бірнеше кезектесіп жүретін сатылардан (изопропил-бензол, гидропероксид изопропилбензол синтездері және соңғысының фенолмен ацетонға дейін қышқылдық айырылуы) тұрады:

Бұл өзгерістерде 1 т фенолға есептегенде 100-200 кг фенол шайыры қалдық ретінде түзіледі. Фенол шайырының құрамындағы көптеген бағалы компоненттерді қосымша тауарлы өнімдерге дейін өңдеуге немесе негізгі технологиялық үдерісте қолдануға болады:



Фенол шайырын утилизациялау арқылы 85%-ға дейін бағалы химиялық өнімдер алуға болады. Бұл сызбанұсқада изопропилбензол бойынша фракциялау рециклда бар.



Баламалы шикізат. Сарқылатын шикізатты қолданғанда оны толық пайдалану жолдарын іздестірумен қатар, басқа шикізат көздерін табу-ды міндеттейді. Басқа өндірістердің қалдықтарын қолдану – шикізат көздерін кеңейтудің бір бағыты болса, екіншісі – баламалы біріншілік шикізат көзі болып табылады.

Мұнайхимиялық өнеркәсіптің шикізатын алу негізінен мұнайды өңдеудің екі үдерістеріне – термиялық пиролизге (этилен және басқа төменгі олефиндер) және каталитикалық риформингке (бензол және басқа ароматты көмірсутектер) негізделген. Сонымен бірге мұнай өңдеу үдерістері маңызды мотор отындарымен де қамтамасыз етеді. Өте үлкен көлемде өндірудің есебінен мұнай қорының азаюы, жаңадан ашылған кен орындарда мұнай сапасының төмен болуы салдарынан мотор отындарын алудағы шикізатты баланстың диверсификациясы жүреді және құрылымының өзгеруі өндеуге жұмсалатын шығын мөлшерін арттырады. Сондықтан мұнайға баламалы шикізат ретінде көмірдің келешегі мол.

Көмір – көміртекқұрамды кең тараған пайдалы қазба. Оған соңғы жылдары баламалы шикізат ретінде қызығушылық артуда. Оны сұйық

көмірсутекке және отынға айналдырудың бірнеше әдістері белгілі. Бұл жөнінде арнаулы бір тарау берілген.

Синтез газды өңдеудің екі негізгі бағыты: синтез газды этилен және басқа көмірсутектерге дейін өңдеп, одан өнеркәсіптік маңызды химиялық өнімдер алу; екіншісі синтез газды немесе метанолды тікелей синтездеу арқылы мақсатты өнімдер алу. Баламалы шикізатты өңдеу бір химиялық-технологиялық жүйеде меңгеру мүмкін емес, ауқымы өте кең.

4.4. Химия өнеркәсібіндегі ауа және су

Ауа мен суды жиі тұтынушылардың бірі химия өнеркәсібі болып табылады. Ауа – сарқылмайтын шикізат. Жерден биіктігі 2000 км дейін газ қабықшасын атмосфералық ауа құрайды. Жер атмосферасының жалпы массасы 5100 трлн. т., бұл массаның 90% биіктігі 16 км қабатта шоғырланған. Ауаның тұрақты құраушы компоненттері: азот – 78,16%, оттегі – 20,90%, аргон 0,93%, гелий, неон, криптон және басқа инертті газдар – 0,01%. Техникалық есептеулерде 79% және 21% оттегі деп алады. Ауаның барлық құрам бөліктерінен әртүрлі өнімдер мен материалдар алынады (*31-сурет*).

Ауа химия өнеркәсібінде негізінен технологиялық үдерістерде шикізат, жылу тасымалдағыш және суытқыш немесе реагент, ал энергетикалық мақсатта әртүрлі отындарды жағып жылу энергиясын алу үшін тотықтырғыш ретінде қолданылады.

Сығылған ауа әртүрлі барботажды араластырғыштарда сұйықтармен пульпаларды араластыру және форсункаларда, реакторларда сұйықтарды шашырату үшін кеңінен пайдаланылады. Атмосфералық ауа өнеркәсіпті газдар оттегі, азот, аргон, неон, криптон, ксенон алуда шикізат болып табылады. Бұл газдарды әлемде өндірудің жылдық өсімі кез келген басқа өнімдердің түрлерімен салыстырғанда 1,2-1,4 есе артуда.

Сығылған газдар (азот, оттегі, аргон, гелий, сутек) криогенді техникада және криохимиялық технология үдерістерінде суықта химиялық заттармен минералдар, органикалық және бейорганикалық синтездің өнімдерін, ерекше қасиеті бар қатты фазалы композициялар (ферриттер, қатты электролиттер, катализаторлар) алу үшін кеңінен қолданылады. Ауадан өнеркәсіптік масштабта барлық инертті газдар алынады. Тек қана ауаның құрамында концентрациясы төмен болғандықтан гелий табиғи газдан алынады.



31-сурет. Ауаның қолданылуы

Оттекті тотықтырғыш ретінде қолданғанда энергетикалық пайдалы әсер коэффициентінің өсуіне сәйкес экзотермиялық үдерістердің температурасын арттырады да, біруақытта реакциялық көлемді төмендетеді. Мысалы, азот қышқылы өндірісінде оттекті қолданғанда азот оксидінің тотығу жылдамдығының 200 есе артуын қамтамасыз етеді. Бұл кезде жанасу аппараты түйіндерінің көлемі 4 есе, абсорбциялық түйіндер 5 есе, ал абсорбциялық колонна 30 есе қысқарады.

Химиялық өндірістерде су универсалды еріткіш, жылу тасымалдаушы және шикізат ретінде қолданылады. Су – сутек және оттегі алудың көзі, қышқыл, сілті алуда, сонымен бірге көптеген химиялық үдерістерде реагент болып табылады. Оны қатты, сұйық, газтәрізді ерітінділерін дайындау үшін қосымша материал, ал газдарды тазалауда абсорбент ретінде пайдаланады. Су табиғатта таза күйінде болмайды, онда әртүрлі тұздар еріген түрде болады. Кейбір химия зауыттарында тәулігіне 1 млн.м³-ке дейін су қолданылады. Су гидравикалық, жылулық және атомдық электростанцияларда қысым туғызу үшін пайдаланады. Судың химия өнеркәсібінде көп қолданылатындығын келесі мысалдан көруге болады. Мысалы, 1 т вискоз талшығын өндіргенде 2500 м³, 1 т аммиак өндіргенде 1500 м³, 1 т күкірт қышқылын өндіргенде 50 м³ су жұмсалады. Су тек қана жұмсалмайды, кейбір химиялық үдерістердің тас көмірді, ағашты құрғақ айдағанда, көмірсутектерді жакқанда, аммиакты тотықтырғанда және т.б. нәтижесінде көп мөлшерде бөлінеді.

Судың жалпы көлемі 1386 млн. км³, ал осы көлемнің ішуге жарамды тұщы суы тек қана 35 млн. км³ немесе 25% құрайды. Жер шарының 70% қабаты мұхит және теңіз қоршаған. Тұщы судың 70%-ы (мұздықта), мұзда, ал 30%-ы жерасты суында болады. Сонымен тұтынатын өзен және атмосфералық тұщы су – барлық тұщы судың ең аз мөлшерін, яғни 0,3 % құрайды. Қазақстандағы жалпы су көлемі 101 км³. Оның 58 км³ Қазақстан жерінде, ал 43 км³ көршілес елдерден (ҚХР, Ресей, Өзбекстан, Қырғызстан) келеді.

Теңіз және мұхит сулары көптеген химиялық элементтерді өндірудің шикізаты болып табылады. Өнеркәсіп көлемінде судан натрий және магний хлоридінің, бром, иод және т.б. өндіреді. Қазіргі кезде су басқа да химиялық элементтерді өндірудің негізгі көзі ретінде қарастырылады. Мысалы, мұхит суындағы элементтердің құрамы берілген, (%): калий (К) – $3,8 \cdot 10^{-2}$, ванадий (V) – $2,0 \cdot 10^{-8}$, алтын (Au) – $4,0 \cdot 10^{-10}$, күміс (Ag) – $5,0 \cdot 10^{-9}$, уран (U) – $2,8 \cdot 10^{-7}$.

Планетамыздағы барлық судың салмағы $1,4 \cdot 10^{18}$ тонна десек, онда судағы алтынның мөлшері $5,6 \cdot 10^6$ т, ал уран – $2,8 \cdot 10^9$ т. Осы уранның тек қана 0,01% Жер шарын 100 жыл бойы электр энергиясымен қамтамасыз етуге жетеді. Химиялық өндіріс орындарында қажетті су осы кезде 69% мөлшерде айналмалы сумен қамтамасыз етілген.

Судың негізгі бөлігі күннің және жер қыртысының жылу энергияларының әсерінен мәңгілік айналыста болады. Табиғатта су айналысының жалпы әлемдік балансы (км³/жыл): құрлықпен теңіз бетінен булануы 62 000 және 333 000, теңіз, құрлық үстінде жаңбыр мөлшері 295 000 және 100 000, атмосфера арқылы судың ауысуы 38 000, жаңбыр суының жерасты суына ауысуы 62 000, оның 38 000 әлем Мұхиттарына түседі. Өндіріс, шаруашылық үшін өзен суларының маңызы зор. Мұның себебі өзен сулары тұщы және үлкен жағалауы болады. Тарих көрсеткендей өзен жағалауында үлкен қалалар мен кенттер орналасқан. Жер шарының барлық өзендерінің су қоры 1200 км³ құрайды, бұл су көлемі орташа есеппен, әрбір 12 тәулікте қайта қалпына келеді.

Табиғи сулар атмосфералық, жер бетіндегі және жер астындағы болып жіктеледі.

Атмосфералық сулар – жаңбыр және қар сулары құрамындағы қоспалар: оттег, көміртек диоксиді (CO₂), күкірт оксидтері, күкіртті сутек, кейбір органикалық заттар және шаң-тозаң. Еріген минерал тұздар болмайды.

Жер бетіндегі сулар – өзен, көлдер, теңіз, мұхит сулары. Су

құрамында тұз, газ, негіз, қышқыл және т.б. қоспалар бар. Теңіз суында еріген тұз мөлшері 10 г/кг, кейде одан да көп болады.

Жерасты сулары – минералды тұздардың біраз, органикалық заттардың аздаған мөлшері бар артезианды бұрғылау, құдық, бұлақ сулары.

Судың сапасы физикалық, химиялық және бактериологиялық анализдермен анықталынады. Су сапасының маңызды көрсеткіштеріне физикалық және химиялық сипаттамалары: мөлдірлігі, түсі, иісі, температурасы, жалпы тұз мөлшері, су кермектілігі, тотығу шамасы, құрғақ қалдық, жалпы сілтілігі, жүзгін заттардың мөлшері және су реакциясы (сутек көрсеткіші pH) жатады. Осы көрсеткіштер су құрамындағы қоспалардың бар жоғын анықтайды.

Жүзгін заттардың мөлшері судың қатты ерімейтін қосындылармен суспензия түрінде құм, саз, топырақ бөлшектерімен ластануын сипаттайды. Олардың мөлшері (мг/л) өрнектеледі.

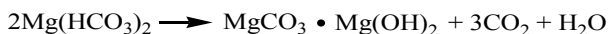
Құрғақ қалдық судың құрамында шын еріген, коллоидты күйде болатын минералды және органикалық қосындылардың жалпы мөлшерін сипаттайды. Оның сандық мәні алдын ала белгілі көлемі сүзілген суды буландырғанда қалған қалдықпен анықталады және (мг/л) өрнектеледі.

Судың жалпы сілтілігі – су құрамындағы аниондардың (OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , HSiO_3^{2-} , SiO_3^{2-}) және кейбір әлсіз органикалық қышқылдар тұздарының (ммоль/л) өрнектелген жиынтықты концентрациясы.

Анионның типіне байланысты гидрокарбонатты $\text{C}_{\text{гк}}$ (HCO_3^-), карбонатты - $\text{C}_{\text{к}}$ (CO_3^{2-}), силикатты - $\text{C}_{\text{с}}$ (SiO_3^{2-}), гидратты деп бөлінеді. Жалпы сілтілік $\text{C}_{\text{ж}} = \text{C}_{\text{гк}} + \text{C}_{\text{к}} + \text{C}_{\text{с}} + \text{C}_{\text{г}} + \text{C}_{\text{р}}$ (OH^-), фосфатты - $\text{C}_{\text{ф}}$ (PO_4^{3-}) $\text{C}_{\text{ф}}$ тең. Табиғи суларда тек қана гидрокарбонатты иондар кездеседі, сондықтан бұл сулар үшін жалпы сілтілік гидрокарбонатты сілтілікке тең болады.

Судың кермектілігі – судың кальций, магний және темір (II) катиондарының болуына байланысты қасиеттерінің жиынтығы. Еріген түрінде Са және Mg тұздары көп су кермекті су деп аталады. Су кермектілігі уақытша, тұрақты және жалпы болып үшке бөлінеді.

Уақытша (карбонаттық) кермектік құрамында Са және Mg бикарбонаттары болуына байланысты. Суды қайнатқанда ол тұздар суда ерімейтін тұздарға ауысып, тығыз тұнба (қақ) түзіледі.



Тұрақты (карбонаттық емес) су құрамында кальций, магниден басқа тұздар (хлоридтер, сульфаттар, нитраттар) болуынан туады.

Тұрақты кермектілік кезінде су қайнағанда тұздар сол еріген қалпында су құрамында қалады.

Уақытша және тұрақты кермектіліктің қосындысы – *жалпы кермектілік* (J_k) деп аталады. Жалпы кермектілік бойынша табиғи сулар жұмсақ ($J_k < 2$), орташа ($J_k = 2-10$), қатты ($J_k > 10$) деп бөлінеді.

Кермектілік өлшемі – 1 литр судағы кальций немесе магний иондарының миллиграмм эквивалент санына тең болады. Су кермектілігі бірге тең деген 1 л суда 1 мг/экв кальций ионы, яғни 20,04 мг Ca^{2+} немесе 12,16 мг Mg^{2+} катиондары болады. Табиғи сулардың кермектілігі бойынша жіктелуі 5-кестеде берілген.

5-кесте

Кермектілігі бойынша судың жіктелуі

Ca^{2+} және Mg^{2+} 1 дм ³ судағы мөлшері, мг-экв	Су кермектілігінің класы
0-1,5	өте жұмсақ
1,5-3	жұмсақ
3-6	орташа (баяу) кермекті
6-10	кермекті
>10	өте кермекті

Жалпы тұз мөлшері су құрамындағы минералдық және органикалық қоспаларды сипаттайды. Жалпы тұз мөлшерін анықтау үшін 1 л суды буландырып, ыдыс түбінде қалған құрғақ қалдықты 105-110°C температурада тұрақты салмаққа дейін қыздырады. Құрғақ қалдық мг-мен өлшенеді (мг-л). Табиғи сулар тұз мөлшеріне байланысты *тұщы су* – тұз құрамы 1г/кг дейін; *тұздылау* – тұз құрамы –г/кг; *тұзды су* – тұз құрамы г/кг артық болып бөлінеді. Теңіз суында тұз құрамы 35 г/кг дейін болады.

Судың мөлдірлігі – фотоэлемент көмегімен немесе цилиндр түбіне орналасқан белгіні көре алатын тереңдікті көздеу арқылы анықталады.

Судың тотығуы – судың бұзылмай сақталу мезгілін көрсетеді. Судың сақталу мерзімі су құрамындағы тотығатын зат мөлшеріне тәуелді. Су татықтырғыштығы 1 л калий перманганатының ерітіндісін 10 мин. қайнатқанда $KMnO_4$ концентрациясының азаю шамасымен анықталады.

Судың реакциясы – судың қышқылдық немесе сілтілік сипаттамасы: егер рН-6,5-7,5 су бейтарап; рН<6,5 қышқыл, рН>7,5 сілті. Судағы қоспалар белгілі бір ГОСТ-пен анықталады.

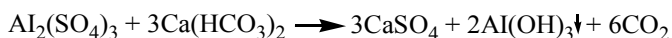
4.5. Өнеркәсіптегі суды дайындау

Өндіріске келетін суда еріген заттардан басқа, ерімеген заттар болады. Олар құм, сазбалшық, өсімдік және жәндіктердің қалдықтары, түрлі микроорганизмдер болады. Сондықтан суды тазарту керек. Суды тазарту жолдары: мөлдірлеу, зиянсыздандыру, жұмсарту, тұзсыздандыру, газсыздандыру.

Мөлдірлеу – су құрамындағы механикалық қоспалардан суды тазарту үшін үлкен бетондалған ыдысқа тұндырады, қалған заттардан ажырату мақсатымен құм сүзгіштен өткізеді. Осыдан кейін коллоидты қоспалардан тазарту үшін ыдысқа коагулянттар қосады. Коагулянт ретінде темір немесе алюминий сульфаттары қолданылады. Коагулянттар суда гидролизденіп, аморфты темірмен алюминий гидроксидінің тұнбасын түзеді. Осы тұнбаға коллоидты қоспалар адсорбцияланып, ыдыстың түбіне шөгеді. Соңында реакция былай жүреді:



Алюминийдің сульфаты судың құрамындағы кальций мен магнийдің бикарбонатымен әрекеттесіп, алюминийдің гидроксидін түзеді:

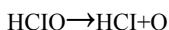
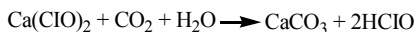


Сонымен суды коллоидты қоспалардан тазартумен бірге оның уақытша кермектігі де төмендейді.

Суды зиянсыздандыру – суды микроорганизмдерден және бактериялардан тазарту әдісі: хлорлау, озондау немесе қайнату.

Қазіргі уақытта суды зиянсыздандыру үшін хлор, кальцийдің гипохлориді және т.б. қолданылады. Хлорлау үшін 1т суға 0,7г ғана хлор жеткілікті.

Суды кальций гипохлоридімен зиянсыздандырғанда жүретін реакция:



Атомдық күйдегі оттегі өте күшті тотықтырғыш болғандықтан, судағы микроорганизмдер жойылады, ал органикалық қосындылар тотығады. Кейінгі кезде суды озонмен зиянсыздандырып жүр. Озонды оттегімен байытылған ауаға электр зарядымен әсер ету арқылы алады. Суды өндегенде озон атомдық оттегіне айырылады.

Суды хлормен өндегенде суда хлордың иісі шығады, ал озон-

мен өндегенде иіс шықпайды. Суды күміс иондарымен, ультракүлгін сәулемен, ультра қысқа толқынмен де зиянсыздандырады.

Суды жұмсарту – су құрамындағы ерітінді түріндегі Са және Mg тұздарынан жарым-жартылай немесе толық тазарту. Суларды жұмсарту әдістері: физикалық, химиялық және физикалық-химиялық болып бөлінеді.

Физикалық әдіс – суды термиялық өндеуге негізделген, яғни қайнату, дистилляциялау және қатыру.

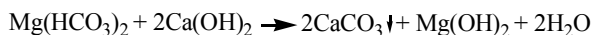
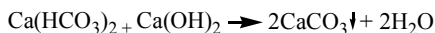
Суды қайнатқанда бикарбонаттар ыдырап, карбонатқа ауысып тұнбаға түседі.



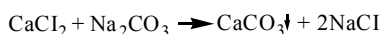
Химиялық әдістер суды химиялық қосындыларымен өндеуге негізделген. Өндірісте негізінен *эк-сода* және *фосфат* әдістері қолданылады.

Эк-сода әдісі бойынша суды алғашқыда әкпен, содан соң сода ерітіндісімен өңдейді. Химиялық реакцияның нәтижесінде Са тұздары Са карбонатына, Mg тұздары Mg гидроксидіне және карбонатына айналады.

Уақытша кермектілік:

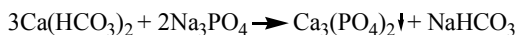


Тұрақты кермектілік:



Эк-сода әдісі көп қолданылады және ең арзан әдіс, бірақ суды жұмсарту дәрежесі төмен (0.3 мг-экв.л⁻¹).

Фосфат әдісі суды натрий фосфатымен өндеуге негізделген:



Са және Mg фосфаттарының суда ерігіштігі өте төмен, сондықтан бұл әдіс өте тиімді (тұздардың мөлшері 0,03 мг экв/л-ге дейін төмендейді, яғни эк-сода әдісінен 10 есе жақсы тазартады). Бірақ бұл

әдіс қымбат, сондықтан комбинациялау сызбанұсқасы бойынша – негізгі тұз массаларын әк-сода әдісімен тұндырады, соңында фосфат әдісімен жұмсартады.

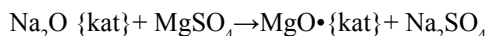
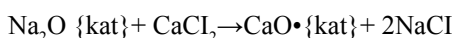
Суды жұмсарту және тұзсыздандырудың физикалық-химиялық әдісіне ион алмасу жолы жатады.

Ион алмасу жолы иониттардың судағы еріп жүрген тұздардың ионымен ион ауыстыру қабілеттілігіне негізделген. Иониттар суда және басқа еріткіштерде ерімейтін, ион алмастыруға қабілеті бар қатты заттар. Иониттар – катиониттар және аниониттар болып екіге бөлінеді. *Катиониттер* – құрамында қозғалмалы натрий немесе сутек катиондары болғандықтан олар натрий катиониты немесе сутек катиониты деп аталынады. *Аниониттер* – құрамында қозғалмалы гидроксил тобы болғандықтан ОН-аниониті деп аталады. Na – катиониттер ретінде: глаугонит, цеолит, пермутит және т.б., Н – катиониттер ретінде сульфирленген көмір (концентрлі күкірт қышқылымен өңделген) және т.б. да синтетикалық шайырлар (құрамындағы окси-, карбоксил- және сульфотоптары бар, фенол, резорцин, пирогаллол, таннин және басқа үлкен молекулалы қосылыстар) алюмосиликаттар қолданылады.

Аниониттар ретінде синтетикалық үлкен молекулалық қосылыстар, мысалы, карбониттер, (меламин, гуадин, анилин, метафенилендиамин және т.б.) қолданылады.

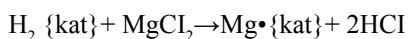
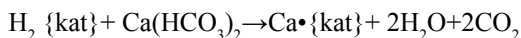
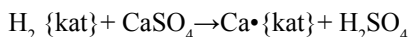
Металл иондарымен тазарған суды анионит арқылы өткізіп, судан аниондарды шығарады.

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ құрамды алюмосиликатты алып катион алмасу реакциясын жазайық:



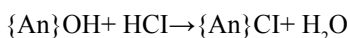
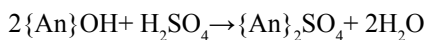
мұндағы, $\{\text{kat}\}$ – алмасуға қатыспайтын молекула бөлшегі, яғни $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Н – катионитын қолданғанда ионалмасу үдерісі мынадай сызбанұсқамен өрнектеледі:

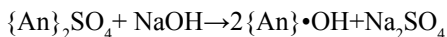


Уақыт өткен сайын катиондардың қоры таусылады, сондықтан алмасатын иондарды қайтадан толықтыру мақсатымен қышқылмен жуады.

Анион алмасу мынадай сызбанұсқамен өрнектеледі:



Анионитты регенерациялау үшін оны сілті ерітіндісімен жуады:



Суды тазарту үшін алдымен Н катионит сүзгішінен өткізеді. Онда су Са, Mg және Na иондарынан тазарады. Одан кейін екінші аниониттер сүзгішінен өткенде су аниониттардан тазарады. Әрі қарай 3 дегазаттарда көміртек оксидінен тазарады. Осылай тазарған су тұтынушыға жіберіледі.

Бұл тәсілдің әк-сода әдісінен артықшылығы бар: аппараттың қарапайымдылығы суды жақсы тазалайды (0,035-0,07 мг/экв л⁻¹) аппараттардың бақылау торда жұмыс істеудің қарапайымдылығы және ең негізгісі – арзандылығы.

Суды газсыздандыру – суды еріген газдан тазарту. Суды газсыздандыруға химиялық және физикалық әдістер қолданылады.

Химиялық әдіс еріген газдардың химиялық реагенттермен реакцияласуына негізделген, мысалы: көмір қышқыл газы еріген суды сөндірілген әк арқылы сүзсе, CaCO_3 тұнбаға түседі. Суды еріген оттеппен тазарту үшін, суды темір үгінділері арқылы сүзеді, оттеп темірмен әрекеттесіп суда ерімейтін темір оксидін түзіп, су оттектен тазаланады.

Физикалық әдіс суды аэрациялауға (ауамен жанастыру) немесе вакуумда, қыздыруға негізделген.

Суды тұзсыздандыру – суды қыздырып, әуелі бұға айналдырып суытып, қайта сұйылтады.

Су қағы – кермекті суды қайнатқанда ыдыс қабырғаларына тұрып қалатын тұздар. Су қағының өндіріске тигізетін зияны өте мол. Мысалы, аппарат қабырғаларының жылу өткізгіштігі төмендейді. Қазандар мен түтіктер қатты қыздырылғандықтан жарылып кетеді.

Су қағының түрлері: Карбонат су қағы – негізінен 50%-дан аса CaCO_3 , MgCO_3 құралған аморфты тұздар; гипс су қағы негізінен 50%-дан аса CaSO_4 қатты масса; силикат су қағы – құрамында 20-25% SiO_2 болатын аморфты масса; алюмосиликат су қағы – негізінен SiO_2 және Al_2O_3 оксидтерден құралған; аралас су қағы – құрамында Са және Mg карбонаты, кальций сульфаты және силикаттары бар күрделі қоспалардан құралған қатты масса.

Су қағының түзілу себептері: аса қаныққан ерітінділерден

ерігіштігі аз тұздарының суды қыздырғанда тұнбаға тұнуы; ерігіштік температура коэффициенті оң тұздар: Са, Mg хлоридтері және нитраттары ерігіндісін салқындатқанда тұнбаға тұнады; ерігіштік температура коэффициенті теріс тұздар қыздырғанда тұнбаға тұнады.

Су қағының түзілуіне қарсы жүргізілетін шаралар: суды жұмсарту; суды коррекциялау, түзету – суға сода, фосфор қышқылын, натрий фосфатын және т.б. реагенттер қосып, қақтың жеңіл кетуіне жағдай жасау; антиқақтар қолдану. Антиқақтар ретінде көбінесе сілті, сода, фосфор қышқылының натрий тұзы, хром қышқылының натрий тұзы және т.б. қолданылады; электрохимиялық әдіс – ыдыс қабырғасын тұрақты электр тогының теріс полюсімен жалғастырып, катодқа айналдырып, қабырғада көпіршік түрінде су қағының байланысуына кедергі келтіреді.

Бақылау сұрақтары

1. Химиялық технологияда ауа және су қандай мақсаттарда қолданылады?
2. Табиғи су қандай белгілері бойынша жіктеледі?
3. Судың сапасын қандай көрсеткіштермен анықтайды?
4. Судың айналысы деген не? Оны қандай мақсатта қолданылады?
5. Өнеркәсіптік суды дайындаудың негізгі операцияларын атаңыз.
6. Судың кермектілігі деген не? Оны жоюдың қандай әдістері бар?
7. Ионалмасу әдісі бойынша суды жұмсарту үдерісі неге негізделген?

4.6. Химиялық өндірістегі энергия

Химиялық өндірісте энергияның бөлінуімен немесе жұмсалыуымен, өзара түрленуімен және бір түрден екінші түрге ауысуымен байланысты әртүрлі үдерістер жүреді. Химиялық өндіріс көп мөлшерде энергия тұтынады. Энергия тек қана химиялық реакцияны жүргізу үшін емес, сонымен бірге материалдарды тасымалдауға, қатты заттарды бөлшектеуге, ұнтақтауға, сүзуге, газдарды сығуға және т.б. жұмсалады. Өнеркәсіптің барлық өнімдеріне жұмсалатын энергия үлесі 2,5%, ал мұнайхимиялық және химиялық салалардың өнімдері үшін 8,9% құрайды. Химиялық өндірістегі үдерістер арасында энергия түрлерін тұтынудың көрсеткіштері: химиялық реакциялар-

да – 5-40%, масса алмасу үдерістерінде – 30-80%, жылу алмасу үдерістерінде – 60-90%.

Химия өнеркәсібінде қолданылатын энергия түрлері: электр, жылу, химиялық, жарық, ішкі ядролық, атом және екіншілік энергетикалық ресурстар. Бұл энергия түрлерін тұтыну сипаттамалары: жылу энергиясы – 48%, электр энергиясы – 44%, отын энергиясын тікелей қолдану – 8%.

Электр энергиясы электрхимиялық (ерітінділер мен балқымалардың электролизі), электртермиялық (қыздыру, балқыту, возгонка, жоғары температуралық синтездер және т.б.) үдерістерді жүргізумен қатар, механикалық энергияға айналдыруға, материалдарды тасымалдауға, бөлшектеуге, ұнтақтауға, газдарды сығуға және т.б. қолданылады.

Жылу энергиясы химия өндірісінде әртүрлі физикалық үдерістерді (балқыту, құрғату, дистилляция, химиялық реакцияларды жүргізуге және т.б.) іске асыру үшін қолданылады.

Химиялық энергия гальваникалық элементтерде және аккумуляторларда электр энергиясына түрлендіру үшін қолданылады. Химиялық энергияның болашақта маңызы ерекше, өйткені оның пайдалы әсер коэффициенті жоғары (60-70%).

Жарық энергиясы өте көп мөлшерде химиялық өндірістерде түрлі фотохимиялық реакцияларды жүргізуге қолданылады.

Ішкі ядролық энергия радиоактивті сәулелердің әсерімен жүретін реакцияларға қолданылады.

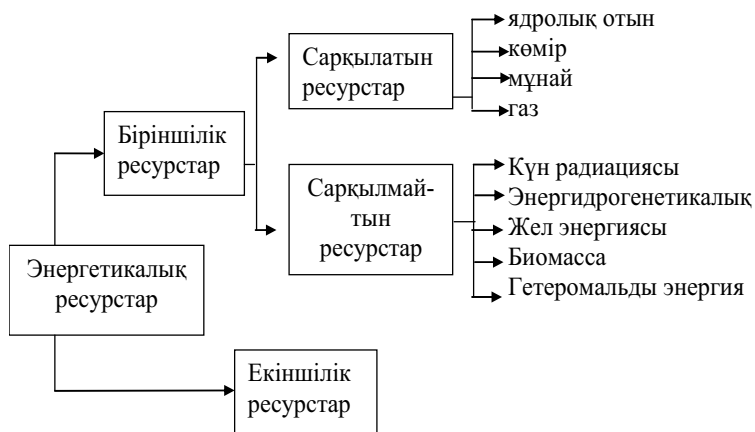
Екіншілік энергетикалық ресурстар – өндірістің жоғары температуралы қалдықтары немесе жартылай өнімдерін үдеріске қолдану арқылы қоршаған ортаға бөлінетін энергия шығынын азайтады.

Атом энергиясы – атом және электрстанцияларында электр энергиясын өндіруге қолданады. Атом энергиясы атом ядролары өзгеріске түскенде немесе сутек ядросын синтездегенде және т.б. күрделі үдерістер нәтижесінде бөлінеді.

Химиялық өндірістің энергияны тұтынуы энергия сыйымдылығымен бағаланады.

Өндірістің энергия сыйымдылығы – бірлік өнімді алуға жұмсалған энергия мөлшері. Ол кВт·сағ (кДж) немесе тоннаны өнімге шаққандағы шартты отын тоннасымен өрнектеледі. Химиялық өндіріс энергия сыйымдылығы бойынша үш класқа бөлінеді:

I-класс. 1 т өнім өндіруге 2 т ($58 \cdot 10^3$ кДж) шартты отын жұмсалатын өндіріс. Бұл өндіріске химиялық талшық, ацетилен, капролактан, полиэтилен, акрилонитрил және т.б. жатады.



32-сурет. Энергетикалық ресурстардың жіктелуі

2-класс. 1 т өнімге 1-ден 2 тоннаға дейін ($29 \cdot 10^3$, $58 \cdot 10^3$ кДж) шартты отын жұмсалатын өндіріс. Бұл өндіріске натрий карбонаты, аммиак, кальций карбиді, метанол және т.б. жатады.

3-класс. 1 т өнімге 1 тоннадан кем емес ($29 \cdot 10^3$ кДж) шартты отын жұмсалатын өндіріс. Бұл өндіріске сұйытылған азот қышқылы, этиленгликоль, сірке қышқылы, анилин, полистирол, қос суперфосфат және т.б жатады.

Кейбір өндірістердің энергия сыйымдылығы өте кең аралықта өзгереді: 1 т алюминий өндіруге $20 \cdot 10^3$ кВт сағ, ал күкірт қышқылын өндіруге 60 - 100кВт сағ. жұмсалады.

Энергия көзі. Энергия көздері шартты түрде *біріншілік* және *екіншілік* болып бөлінеді (32-сурет). *Біріншілік энергия көздері* адамзат қызметіне тәуелсіз табиғи үдерістердің салдарынан пайда болатын энергетикалық потенциал көздері. Оларға жанатын пайдалы қазбалар (көмір, мұнай, жанатын сланецтер, табиғи газдар), жел, Күн және өзен, теңіз, мұхит суларының энергиялары жатады. Біріншілік энергия көздері ішінде химиялық өнеркәсіпте негізінен газтәрізді және сұйық отындар көп қолданылады, сондай-ақ жылу электрорталықтардан (ЖЭО) және өнеркәсіптің өзінің қазандығынан алынатын жылуда пайдаланылуы мүмкін.

Екіншілік энергетикалық ресурстар (ЕЭР) – технологиялық агрегатта түзілетін, бірақ сол агрегаттың өзінде қолданылмайтын қалдықтардың, қосымша және аралық өнімдердің энергетикалық потенциалы. Ол басқа өндірістерді аздап немесе толығымен энергияны қамтамасыз ету үшін

қолданылуы мүмкін. ЕЭР-дің көзі болып табылатын сол өндірістің өзі ЕЭР-ді қолданып өзінің энергия шығынын төмендете алмайды, бірақ энергияны үнемдеуге басқа энергия тұтынатын қондырғылар есебінен жетіседі. Энергетикалық потенциалы төмен болғандықтан ЕЭР пайдалану қарапайым түрде емес. Сонда да оларды утилизациялау керек, өйткені мөлшері жоғары.

Энергия түрі бойынша екіншілік энергетикалық ресурстар: жанатын (отындық), жылулық, артық қысымды болып үш топқа бөлінеді.

Жанатын екіншілік энергетикалық ресурстар – көміртекті шикізатты химиялық және термохимиялық өндеудегі технологиялық үдерістердің қалдықтарының, балқытатын пештердің (домналық, шахталық, конверторлық және т.б.) қосымша ыстық газдардың, орман және ағаш өңдейтін өнеркәсіптегі одан әрі технологиялық өндеуге қолданылмайтын ағаш қалдықтарының, буландырылған ыстық целоктың, целлюлоза-қағаз өнеркәсібінің ағаш қалдықтарының және т.б. химиялық энергиясы. Олардың құрамында сутек, көміртек монооксиді және басқа жанатын компоненттер болады. Қазандық-пештік отын ретінде пайдаланып, негізгі отынға қосады. Қолданудағы негізгі қиыншылық – құрамында қоршаған ортаны ластайтын, қазандық аппаратурасын коррозияға ұшырататын, су жылытатын түтікше бетіне қонатын бөгде заттардың болуы.

Жылулық екіншілік энергетикалық ресурстар – технологиялық агрегаттардан шығарылатын газдардың, негізгі өндірістің басты, қосымша, аралық өнімдердің және қалдықтардың, технологиялық, күштік қондырғыларда жұмыс істеген ыстық су және будың физикалық жылуы. Оны сәйкес жылу тасымалдағыштарға (ағысты қыздыру, бу жасап шығару) беру арқылы тікелей жылу алу үшін қолданады. Оларды температураға байланысты жоғарғы және төменгі потенциалды деп бөледі.

Жоғарғы потенциалды ЕЭР – (температурасы 120°C-тан жоғары) қазандық-утилизаторда бу жасап шығару үшін қолданылады.

Төменпотенциалды ЕЭР – (температурасы 50-120°C) негізінен энергетикалық қондырғылардың (қазандық қондырғыда суды жылыту үшін) жұмысында пайдаланылады. Оларды пайдаланудың негізгі қиыншылығы – жылуды беруде қозғаушы күштің аздығынан және ластаушы бөгде заттардың болуынан көп капиталды шығынның жұмсалуды. Тиімділігі – төменгі потенциалды ЕЭР-ды абсорбционды салқындатқыш машиналарда қолданып жасанды төмен температура (суық) алу.

Артық қысымды екіншілік энергетикалық ресурстар – технологиялық агрегаттардан артық қысыммен шығатын газдар мен сұйықтардың потенциалды энергиясы. Олар турбиналарда жұмысшы машиналарын іске қосу және электр энергиясын жасап шығару үшін қолданылады.

Жұмысшы дененің түрлері мен параметрлеріне байланысты екіншілік энергетикалық ресурстардың пайдаланылуы: *отындық* (жанатын компоненттерді тікелей отын ретінде қолдану), *жылулық* (утилизациялық, абсорбционды салқындатқыш қондырғыларда екіншілік энергетикалық ресурстар есебінен бөлінетін жылу мен суықты тікелей жылу ретінде қолдану), *күштік* (утилизациондық қондырғыда екіншілік энергетикалық ресурстар есебінен бөлінетін механикалық немесе электр энергиясын пайдалану), *комбинирленген* (екіншілік энергетикалық ресурстар есебінен бір мезетте бөлінетін электр немесе механикалық энергияның жылуын пайдалану) төрт негізгі бағытта жүреді.

Қазақстанның отын-энергетикалық комплексі. Құрлықтың барлық территориясының 1,8%-ын алатын Қазақстанда минералды отынның әлемдік баланстық қорының 0,5%-ы (30 млрд.т. шартты отын) шоғырланған. Оның ішінде көмір – 80%, мұнай және газ-конденсаты – 13%, табиғи және ілеспе газдар – 7%. Бұл шикізат базасының күйі – Қазақстанның отын-энергетикалық комплексінің дамуының потенциалы мен болашағын анықтайтын маңызды факторлардың бірі болып табылады. Отын-энергетикалық комплекстің потенциалды мүмкіндігі толық жетілмеген. Мысалы, 1993 жылы өзінің өндірісі есебінен Қазақстан электр энергиясымен – 90%, мазутпен – 87%, бензинмен – 86%, дизель отынымен – 74%, табиғи газбен – 42% қамтамасыз етілген. Бұл бұрынғы Кеңес Одағының құрамында жоспарлы даму салдарынан қалыптасқан отын-энергетикалық комплекстің жетістігі болып табылады. Қазақстан территориясында отын-энергетикалық ресурстар біркелкі таралмаған: көмірдің негізгі қоры солтүстік және орталық, мұнай мен газдың қоры батыс аймақтарда шоғырланған. Негізгі гидроэнергетикалық ресурстар шығыс және оңтүстік-шығыс аймақта орналасқан. Қазақстанның отын-энергетикалық балансы көмірсутекті шикізат базасына негізделген (6-кесте).

Отын-энергетикалық ресурстарға бай болса да, Қазақстанда көмір мен мұнайдың энергетикалық қоры артық, ал газ және электр энергиясы тапшы. Қазақстанның көмір өндіретін өнеркәсібінің қазіргі уақытта Кузнецкий және Орта Азия көмірлерінің импортынан бас тартып,

Шығыс және Оңтүстік Қазақстан аймақтарын отандық көмірлермен қамтамасыз етуге толық мүмкіндігі бар. ТМД елдеріне және сыртқы рынокқа сортты, күлділігі төмен көмірлерді экспорттау мүмкіндігі 40-50 млн.т.-ға болжанған. Қазақстанда мұнай мен конденсаттың үлкен қоры бар. Бірақ мұнай тасымалдайтын жүйе Қазақстанның Ресейге мұнай экспорттауын міндеттейді және бір мезетте өзінің мұнай өндейтін зауыттары үшін ресейлік шикізатты алады, яғни бұл Қазақстанның Ресейге инфрақұрылымдық тәуелділігін көрсетеді.

6-кесте

Қазақстанның отын-энергетикалық балансы

Отын түрлері өлшем бірлік		1990	1995	2000		2010	
				мин.	макс	мин.	макс.
1	2	3	4	5	6	7	8
Өндіріс							
Көмір	млн.т	131	83	85	97	120	145
Мұнай және конденсат	млн.т	26	21	24	30	35	55
Газ (табиғи және ілеспе)	млрд.м³	7	5	5	18	17	31
Электрэнергиясы	млрд. кВт.сағ	87	67	76	84	96	112
Тұтыну							
Көмір	млн.т	82	55	57	69	80	95
Оның ішінде энергетикада	-	45,7	41,6	40,0	45,0	47,0	54,0
Мұнай және конденсат	млн.т	18	19	16	28	16	40
Оның ішінде энергетикада	-	4,3	1,8	2,8	3,0	3,1	3,5
Газ	млрд.м³	15	9	7	13	13	26
Оның ішінде энергетикада	-	8,3	2,9	5,0	7,7	10,7	15,3
Электрэнергия	млрд. кВт.сағ	105	74	75	80	95	105
Экспорт							
Көмір	млн.т	32	23	28	28	40	50
Мұнай және конденсат	млн.т	22	9	15	8	25	21
Газ (табиғи және ілеспе)	млрд.м³	3	3	6	8	13	16
Электрэнергиясы	млрд. кВт.сағ	11	7	1	4	1	7
Импорт							
Көмір	млн.т	14	1	-	-	-	-
Мұнай және конденсат	млн.т	14	7	7	6	6	6
Газ (табиғи және жолай)	млрд.м³	9	7	7	7	9	11
Электрэнергиясы	млрд. кВт.сағ	29	14	-	-	-	-

Қазіргі кезде Қазақстанның экспорттық мүмкіндігі шикізат базасының потенциалымен емес, отандық шикізатты тасымалдауды қамтамасыз ететін мұнай құбырларының болуымен анықталады. Мұнайды басты тұтынушылар өнеркәсібі дамыған Еуропа және Солтүстік Америка елдері болып табылады. Олардың үлесіне әлемдік мұнай тұтынудың 48%, ал Таяу Шығыс елдерінің үлесі 6%. Сондықтан Қазақстанның мұнай индустриясының негізгі мақсаты – мұнай өндіруші елдерден мұнай тұтынушы елдерге мұнайды тасымалдау. Құрылысы жоспараланған Теңіз-Новороссийск, Ақтау-Тегеран, Батыс Қазақстан-Құмкөл мұнай құбырлары салынса, Қазақстан мұнайдың әлемдік рыногына шығуына және Павлодар, Шымкент мұнай өңдеу зауыттарын Сібір мұнайынан Жаңажол-Кеңқияқ мұнайына толық алмастыруға мүмкіндік болады. Осыдан аталған зауыттар толық қуатында жұмыс істесе, 40-40,5 млн.т-ға дейін мұнай өңделсе, Қазақстан мұнай өнімдеріне деген импортты қысқартып, өзін автобензин, авиакеросин, мазутпен қамтамасыз ете алар еді.

Көмір мен мұнай қоры мол болса да, газдың қоры бойынша тапшылық бар. Республикада газ өндіру артса да, ішкі талапты қанағаттандыру үшін газдың біраз бөлігін (1 млрд. м³ дейін) Ресей, Өзбекстан, Түркменстаннан импорттайды. Газ өндірудің мөлшерін 4-5 млрд.м³ арттырғанда, республиканың солтүстік және шығыс аймақтарын газбен қамтамасыз етуге, сонымен бірге шетелге сатуға мүмкіндік болар еді.

Қазақстанның табиғи отын-энергетикалық ресурстарының мүмкіншілігі – қуатты отын-энергетикалық комплексті дамытуға, республиканың біріншілік энергетикалық ресурстармен ғана емес, олардың өңделген өнімдерімен және шикізатпен соңғы өнімдердің экспортына жағдай жасауға толық жетеді.

4.7. Өндірісте энергияны ұтымды пайдалану

Химия өнеркәсібі өте көп мөлшерде энергия қолданылатындықтан, алынған өнімдердің құнына ерекше әсер етеді. Энергияны экономикалық тиімді пайдалану – маңызды проблемалардың бірі. Энергияның барлық түрлерін ұтымды пайдаланудың критерийі энергияны пайдалану коэффициенті болып табылады.

Энергияны пайдалану коэффициенті – бірлік өнім алуға жұмсалатын, теориялық есептелген энергия мөлшерінің практика жүзінде жұмсалған энергия мөлшеріне қатынасына тең. Ол:

$$\eta_b = \frac{W_T}{W_{np}} 100 \%$$

былай өрнектеледі.

Мұндағы, W_T , W_{np} – бірлік өнім өндіруге теория бойынша және практика жүзінде жұмсалған энергия мөлшері.

Көптеген өндірістерде энергия үнемсіз жұмсалады, сол себептен пайдалану коэффициентінің мәні өте төмен болады. Сондықтан пайдалану коэффициентін көтеру жолдарын іздестіру қажет. Іздестіру жолдары екі топқа топтастырылған: энергия үнемдейтін технологияларды жасау және өндірістік үдерістерде қолданылатын энергияны жақсарту. Бірінші топты жүзеге асыру шаралары:

- жаңа энергиялық-экономикалық технологиялық сызбанұсқаларды жасау;
- катализаторлардың активтілігін көтеру;
- өнімдерді бөлу әдістерін энергияны аз қажет ететін әдістерге алмастыру;
- комбинирленген энергиялық-технологиялық сызбанұсқаларды жасау.

Екінші топты жүзеге асыру шаралары:

- аппарат бетінің сәулелену және тиімді жылу изоляциясы есебінен жылу шығынын төмендету;
- электрохимиялық өндірістердегі кедергі шығынын төмендету;
- екіншілік энергетикалық ресурстарды қолдану.

Химия өндірісінде барлық энергиялардың ішінде көп қолданылатыны – жылу энергиясы. Оның пайдаланылу дәрежесі жылулық пайдалы әсер коэффициентімен анықталынады.

Жылулық пайдалану әсер коэффициенті – негізгі химиялық реакцияны жүзеге асыруға пайдаланылатын жылу мөлшерінің жалпы жұмсалған жылу мөлшерінің қатынасына тең. Ол:

$$\eta_3 = \frac{Q_{\text{пайдалан. жылу}}}{Q_{\text{жалпы жылу}}}$$

былай өрнектеледі. Мұндағы, Q_T , Q_{np} – химиялық реакция жүруге теория бойынша және практика жүзінде жұмсалған жылу мөлшері.

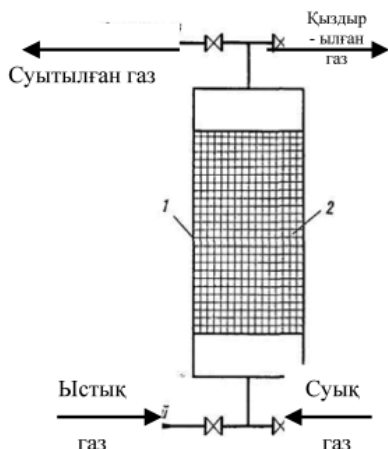
Химия өндірісінде реакциялық аппараттан шыққан газдардың, сұйықтардың, қатты заттардың жылуын (жылу регенерациясы) және газдармен сұйықтардың сығылу энергияларын (энергия регенерациясы) қолдану химия өндірісінің негізгі міндеті.

Шығарылатын ыстық газдардың жылуын – реакциялық аппаратқа түсетін материалдарды алдын ала қыздыруға немесе өндіріске қажетті бу алу үшін қолданады. Бұл мақсатты жылу алмастырғыштар (рекуператор мен регенератор) және утилизатор-қазандық арқылы жүзеге асырады.

Рекуператор (33-сурет) – кәдімгі цилиндрлі аппарат (2), ішіне түтікшемен вальцирленген плита (1) орналастырылған. Реакциялық аппараттан шығатын ыстық газдар рекуператордың түтікшелерімен (3) өтеді, ал реакциялық аппаратқа жіберілетін суық газдар түтікше аралық кеңістікпен қозғалады. Нәтижесінде жылу алмасу түтікше қабырғасы арқылы жүзеге асып, ыстық газдар салқындайды да, суық газдар қыздырылады.



33-сурет. Рекуператор.
1 – плиталар, 2 – аппарат корпусы, 3 – түтікше

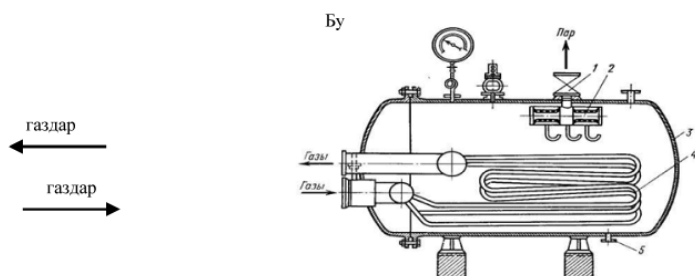


34-сурет. Регенератор.
1 – камера, 2 – қондырма

Регенератор (34-сурет) – қондырмалармен толтырылған периодты түрде жұмыс істейтін камера. Алдымен реакциялық аппараттан шығатын ыстық газдар камера (1) арқылы өтеді. Газдар қондырмамен (2) жанасып, оған жылу беріп салқындайды, ал қондырма қызады. Содан кейін ыстық реакциялық газдарды жіберу тоқтатылады да, ыстық қондырма арқылы суық газдар жіберіледі. Суық газдар қыздырылады да, қондырма салқындайды. Салқындатылған қондырма арқылы ыстық газдар жіберіліп, үдеріс жалғастырылады. Үздіксіз үдеріс жасау үшін екі регенератор орнатады. Бір камера қондырмалардың қыздырылуына жұмыс істесе, екінші камера арқылы суық газдар жіберіледі де, жылу

алмасу жүреді. Белгілі бір аралық уақытта газ ағысы автоматты түрде тоқтатылады. Регенераторлар 700-800⁰С және одан жоғары температурасы бар газдар үшін қолданылады. Төмен температуралық газдарды қолдану үшін қосымша рекуператорлар орнатылады.

Утилизатор-қазандық (*35-сурет*) – шығарылатын газдардың жылуынан бу алу үшін қолданылады. Ыстық газдар қазандықтың (3) ішіне орнатылған түтікпен (4) қозғалады. Су қазандықтағы түтік аралық кеңістікте штуцер (5) арқылы келеді. Алынған бу ылғал бөлгіш (2) және вентиль (1) арқылы шығарылады.



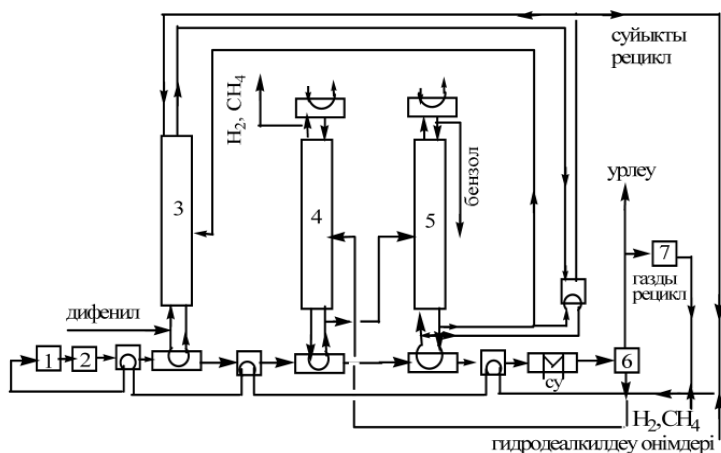
35-сурет. Утилизатор – қазандық: 1 – вентиль; 2 – ылғалды бөлгіш; 3 – қазандықтың корпусы; 4 – түтікше; 5 – штуцер

Қазіргі уақытта екіншілік энергетикалық ресурстар болып табылатын шығарылатын газдардың жылуы, газдар немесе сұйықтардың сығылу энергиясы энергетикалық пайдалы әсер коэффициентін жоғарылатуға мүмкіндік береді.

4.8. Энергетикалық ресурстарды толық пайдалану тұжырымдамасы

Энергетикалық ресурстарды толық пайдалану тұжырымдамасы энергетикалық және жылулық шығындарды минималды мөлшерге келтіріп, оларды үдерістерге толық пайдалануға бағытталған.

Жылу және энергия регенерациясы. Кейбір жағдайда үдерісті жүргізу үшін (мысалы, реакторда) ағысты қыздырады, содан кейін оны міндетті түрде салқындату керек. Кірегін ағысты шығатын ағыспен қыздыруға болады. Мұндай сызбанұсқа циркуляциялық түрде беріледі. Егер реакция экзотермиялық болса, мұндай шешім өте тиімді. Мұндай жылуды регенерациялау сызбанұсқасы өнеркәсіпте кеңінен таралған. Толуолды гидродеалкилдеу үдерісіндегі жылуды максималды регенерациялау сызбанұсқасын қарастырайық (*36-сурет*).

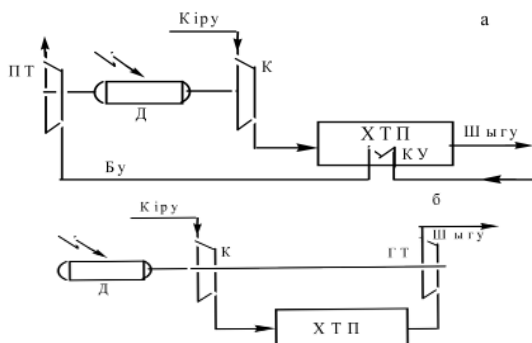


36-сурет. Толуолды гидродеалкилдеу үдерісіндегі жылуды максималды регенерациялау сызбанұсқасы

Ыстық газдар реактордан кейін бөлу колоннасының қыздырғышында және реакциялық қоспаны алдын ала қыздыру үшін қолданылады. Бұл жүйеде бөгде жылутасымалдағышымен тек бір қыздырғыш бар.

Жылу қазандық-утилизаторда бу алу үшін қолданылуы мүмкін; содан кейін бу осы өндірістің бу түтікшелеріне энергия тасымалдағыш (37 а-сурет) немесе технологиялық мақсатта жылу тасымалдағыш ретінде пайдаланылады.

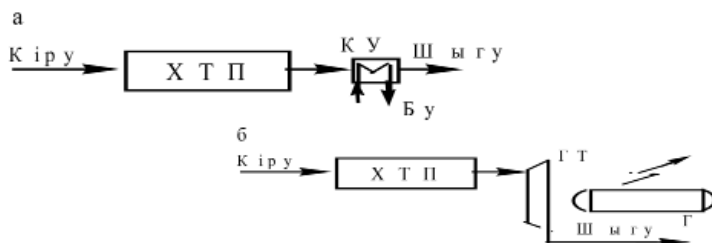
Энергияның регенерациясын қысым қатысында жүретін үдерістерде жүзеге асырады. Бастапқы газ компрессорда сығылады да технологиялық аппараттарға жіберіледі. Сығылған газдың қалған бөлігі



37-сурет. Жылуды (а) және энергияны (б) қосымша приводты компрессормен бу және газ турбиналардан регенерациялау сызбанұсқасы: К – компрессор; Д – негізгі электрлік привод; ГТ және ПТ – газ және бу турбиналары; ҚУ – қазандық-утилизатор; ХТҮ – химиялық-технологиялық үдеріс

компрессормен бір валда орналасқан газ түтікшелеріне бағытталады (37 б-сурет). Бұл жағдайда компрессорды жұмысқа келтіруге кететін энергия мөлшері азаяды.

Жылу және энергия утилизациясы. Ағыстың жылуы немесе энергиясы сол өндірісте пайдаланбайтын жылулық (бу, ыстық су), электрлік және басқа да энергетикалық ресурстарды өндіру үшін қолданылады. Химиялық өндіріс энергияны химиялық-технологиялық үдерісті қамтамасыз ету үшін қолданады, көптеген бөлігі технологиялық ағыстардың (эндотермиялық реакцияға тұтынатын энергияны, термодинамикалық қайтымсыз үдеріске кететін және қоршаған ортаға жоғалатын шығындарды есептемегенде) энергиясы түрінде қалады. Сонымен бірге энергия экзотермиялық реакцияларда бөлінуі мүмкін. Ағыстардың жылулық энергиясын, мысалы, қазандық-утилизаторда (38 а-сурет) бу күйінде өңдеп шығару арқылы қолдануға болады. Қысымның энергиясын электргенераторын жұмысқа келтіру үшін пайдалану мүмкін (38 б-сурет). Белгілі бір энергиясы бар осындай ағыстар екіншілік энергетикалық ресурстардың көздері болып табылады. Олар өнеркәсіптік өндірісте ерекше рөл атқарады.

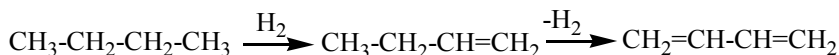


38-сурет. Ағыс жылуын утилизациялау арқылы энергетикалық буды (а) және қысым энергиясын пайдалану арқылы генераторда электр энергиясын (б) өндіру сызбанұсқасы

Баламалы энергия көздері. Дәстүрлі энергия көздері – бу, ыстық жылу тасымалдағыштар, электр энергиясы отын ресурстарын тұтынғанда шығарылады. Жеңіл қалпына келетін және арзан көздерден, мысалы, атомдық қазандықтан, күн энергиясынан және т.б. шығарылатын энергияның келешегі мол. Олардың қолданылуы арнайы, бірақ кейбір жағдайда өндірістегі таптырмайтын отын ресурстарының үнемді жұмсалуына әкеледі.

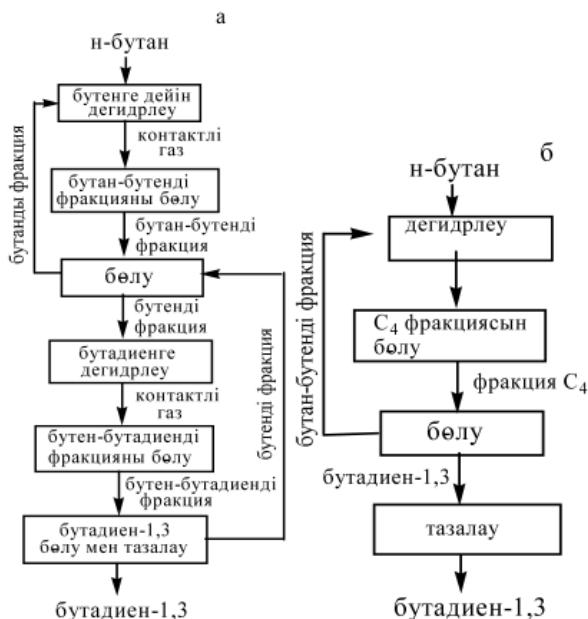
Өнімді алудың химиялық сызбанұсқасын алмастыру арқылы сатысы аз үдеріске ауысу. Бұл ағыстарды қыздыру және салқындату санын,

гидравликалық кедергіні асуға жұмсалатын шығынды қысқартады. Бұл бутадиен-1,3($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) өндірісінің мысалында көруге болады. Мономерді күрделенген алу технологиясында бутанды екісатылы дегидрлеу жолы жиі қолданылады:



Екі сатыда да дегидрлеу реакциясы (н-бутан және бутилен алу) – эндотермиялық, каталитикалық – жоғары температура ($550-600^\circ\text{C}$) мен қысымда, атмосфералық қысымға жақын немесе вакуумда көлемнің артуымен жүреді. Бутадиен-1,3 алудың екісатылы сызбанұсқасы (39 а-суретте) келтірілген. Бұл әдіс мақсатты мономердің жоғары шығымымен (65%) ерекшеленеді, бірақ бірнеше кемшіліктері бар: әрбір саты сайын газды қоспаны бөлу керек, жоғары капиталды салым және энергетикалық шығын.

Өндірісте н-бутанды бірсатылы дегидрлеу арқылы бутадиен-1,3 синтезінің баламалы сызбанұсқасы жүзеге асырылған. Бірсатылы үдеріс кезінде аталған реакциялар катализаторда біруақытта жүреді,



39-сурет. Қалыпты бутанды дивинилге дейін дегидрлеудің екісатылы (а) және бірсатылы (б) сызбанұсқасы

нәтижесінде катализатор бетінде көмірлі жабынды түзілуінен жылдам дезактивтелінеді. Катализатордың регенерациясы жабындыны өртеу арқылы жүзеге асырылады. Дегидрлеуді 580-600⁰С температурада вакуумде (0,05-0,06 МПа) дегидрлеу циклі мен катализатордың регенерациясы кезектесіп жүретін регенеративті типті адиабатты реакторда жүргізіледі. Тиісінше дегидрлеу үдерісі кезектесіп әртүрлі реакторларда жүреді. Үдерістің сызбанұсқасы (39 б-суретте) берілген.

Катализатордың жұмысшы циклі қысқа (бірнеше минут). Катализатор регенерациясы кезінде бөлінетін жылу аккумуляцияланып, дегидрлеу циклінде қолданылады. Бұл жұмысшы цикліне шығатын жылуды үнемдейді. Осындай типті реакторлардың тиімді жұмыс істеу шарты – реакция және регенерация жылуларын баланстау болып табылады. Өндірістің қуаттылығына байланысты қондырғыда циклді жұмыс істейтін реакторлардың саны 5-8 аппаратты құрайды. Барлық ағыстарды ауыстыру автоматтандырылған, нәтижесінде бастапқы заттармен соңғы өнімдерді үздіксіз ағысы қамтамасыз етіледі. Қысқа технологиялық сызбанұсқа және үдерістің жеке сатыларының балансталған жылулары жылу мен энергияның шығынын едәуір қысқартады.

Бақылау сұрақтары

1. Химия өнеркәсібінде энергияның қандай түрлері қолданылады?
2. Технологиялық үдерістерді жүргізуде отын мен энергияның рөлі қандай?
3. Энергетикалық ресурстардың негізгі түрлері қандай? Қандай энергия түрінің келешегі зор?
4. Екіншілік энергетикалық ресурстар деген не? Энергия түрі бойынша қалай жіктеледі?
5. Отын мен энергияны үнемдеуде екіншілік энергетикалық ресурстардың рөлі қандай?
6. Рекуператор, регенератор және утилизатор-қазандық қандай мақсатта қолданылады?
7. Химиялық өндірістің энергия сыйымдылығы деген не? Қандай кластарға бөлінеді?
8. Химиялық отынның энергетикалық бағалылығы нені сипаттайды?

5-БӨЛІМ

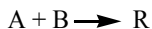
ГЕТЕРОГЕНДІ-КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҮДЕРІСТЕР

Химия ғылымының дамуының бастапқы сатысында реакцияға көрінетіндей түрде қатыспайтын заттардың әсерінен химиялық өзгерістердің жылдамдау құбылысы белгілі болған. Катализге деген ерекше қызығушылық өнеркәсіптік химияның қарқынды даму периодында байқалды, өйткені химиялық реакцияны энергия жұмсамай қажетті бағытта жылдамдату және катализатор болатын заттың реакция барысында жұмсалмауы катализге жоғары практикалық маңыз берді. Байланысқан азот технологиясының алдындағы міндетті шешуде, мұнайдың 80%-ы каталитикалық үдерістердің қатысында өңделетінін және органикалық синтездің көптеген үдерістерін катализатор қатысынсыз жүзеге асыру мүмкін емес екенін ескерсек, катализдің алатын орыны ерекше болып табылады. Соңғы жылдары энергетикалық, экологиялық міндеттерді шешуде, яғни жылу элементтерін жасауда, автомобильдер және өндіріс шығаратын газдарды тазалауда катализаторларды кеңінен қолдана бастады.

5.1. Катализ туралы жалпы түсініктер

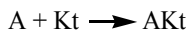
Катализаторлар – реакцияға қатысушылармен көптеп аралық әрекеттесуге түсіп, оның механизмін өзгерте отырып, реакция жылдамдығын арттырады. Олар аралық әрекеттесулердің әрбір циклінен кейін өздерінің химиялық құрамын қайта қалпына келтіреді.

Химиялық реакцияның механизміне катализатордың әсерін активтендіру энергиясы E_0 болатын бір сатылы қарапайым реакция негізінде түсіндіруге болады:

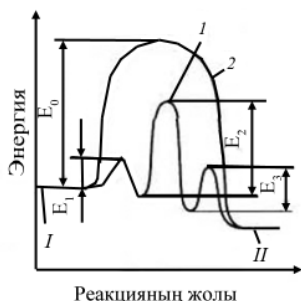


Реакцияның жүру барысы энергетикалық диаграмманың (40-сурет) екінші қисығында бейнеленген.

Катализатор қатысында реакция механизмі өзгереді де, ол бірнеше кезектесіп өтетін сатылар арқылы жүреді (1-қисық). Мысалы, бірінші сатыда аралық активтелген комплекстің АКт түзілуі мүмкін:

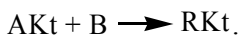


Мұндағы, Kt – катализатор



40-сурет. Каталитикалық және каталитикалық емес реакциялардың энергетикалық диаграммасы. энергетикалық деңгей: I – бастапқы заттардың, II – реакция өнімі, 1 – каталитикалық реакцияның жолы, 2 – катализатор қатысынсыз реакция жолы

Содан кейін активтелген комплекс екінші реагентпен әрекеттескенде өніммен катализатор арасындағы комплекс түзіледі:



Соңғы сатысы – RKt комплексі өнім R және жаңа каталитикалық цикл үшін босап шыққан катализаторға айырылады:



Әрбір кезектесіп өтетін сатылар өздерінің активтендіру энергияларының E_1 E_2 E_3 мәндерімен (қисық 2) сипатталады, бірақта әрбір потенциалды тосқауылдың биіктігі E_0 активтендіру энергиясынан төмен болады. Сондықтан катализатор қатысында реакция энергетикалық жағынан тиімді жолмен жүреді де, үдерісті үлкен жылдамдықта жүргізуге мүмкіндік болады.

Реакциялық жүйенің бастапқы (I) және соңғы (II) энергетикалық күйлері катализатор қатысында және қатысынсыз бірдей жағдайда болады. Осыдан, катализатор реакцияның жүру жолына тәуелсіз химиялық тепе-теңдік күйді өзгерте алмайды.

Катализатордың рөлі – тепе-теңдік күйге жету жылдамдығын өзгерту болып табылады. Катализатор термодинамикалық мүмкін болатын үдерістердің жылдамдығын арттырады, бірақ химиялық термодинамиканың заңдарына сәйкес берілген жағдайда жүруі мүмкін емес реакцияны иницирлей алмайды.

Кейбір химиялық реакциялар активтендіру энергиясы өте жоғары болғандықтан катализаторсыз мүлдем жүрмейді. Жоғары энергетикалық тосқауылдан өту үшін температураны арттыру арқылы молекулалардың кинетикалық энергиясын жоғарылатуға болар еді. Бірақ көптеген қайтымды экзотермиялық реакциялар үшін температураны арттыру тепе-теңдікті кері бағытқа ығыстыруға әкеледі де, термодинамикалық

мүмкін емес реакцияға айналдырады. Мұндай жағдайда катализатор қолдану қажет. Катализатор реакцияның активтендіру энергиясын төмендетеді және оны төмен температурада жүзеге асыруға мүмкіндік береді.

Мысал ретінде активтендіру энергиясы өте жоғары (280 кДж/моль) аммиак синтезі реакциясын қарастырайық. Мұндай үлкен энергетикалық тосқауылдан өту үшін реагенттерді 1000°C-тан жоғары температураға дейін қыздыру керек, бірақ жоғары қысымда өзгерудің тепе-теңдік дәрежесі өте аз.

Темір негізіндегі катализатор қатысында аммиак синтезінің активтендіру энергиясы 160 кДж/моль дейін төмендейді де, 400-500°C температурада және жоғары қысымда жеткілікті жоғары жылдамдықта үдерісті жүргізуге болады, бұл кезде бастапқы шикізаттың өзгеру дәрежесі 20-35 %-ға жетеді.

Күрделі реакциялар үшін катализатордың рөлі өте маңызды, өйткені катализатор тек қана бір керекті реакцияның жылдамдығына селективті әсер етеді. Мәселен, қазіргі кезде үдерісті жоғары сапалы бензин алу жағына бағыттайтын селективті әсер ететін цеолитті катализаторсыз мұнай өнімдерінің крекинг үдерісін жүргізу мүмкін емес.

Каталитикалық үдерістер гомогенді және гетерогенді болып екі үлкен топқа бөлінеді. Өнеркәсіпте гетерогенді-каталитикалық үдерістер кеңінен қолданылады. Өз кезегінде, газтәрізді немесе сұйық реакциялық ортада жүретін көптеген гетерогенді-каталитикалық үдерістерде фазалардың бөліну шекарасын қатты катализатордың беті атқарады. Мұндай үдерістердің басты ерекшелігі реакция өнімдерінің және қайта қолдануға қажетті катализатор бөлшектерінің қарапайым жеңіл бөлінуі болып табылады.

Жиырмасыншы ғасырдың соңында катализдің жаңа бағыты активті дамып, гомогенді және гетерогенді катализ едәуір дәрежеде бір-біріне жақындады. Яғни полимерлі гелдерге гомогенді комплексті катализаторларды химиялық немесе басқа байланыстармен иммобилизациялаудың келешегі ашылды. Технологиялық үдерістерді жұмсақ жағдайда (температура, қысым жоғары емес) жүргізудің жаңа мүмкіндігі катализде иммобилизацияланған ферменттерді қолданғанда пайда болды. Бірақ бұл үдерістің кеңінен дамуына ферменттердің бағасы қымбат болғандықтан ерекше бағыт алған жоқ.

Сондықтан бұл тарауда негізінен «қатты катализатор – газтәрізді (сұйық) реакциялық орта» жүйесіндегі гетерогенді-каталитикалық үдерістердің кинетикасының ерекшелігі қарастырылады.

5.2. Қатты катализаторлардың технологиялық сипаттамасы

Өнеркәсіптік үдерістерді жүргізуге қажетті катализаторларды таңдау – өте күрделі міндет. Катализаторлар әртүрлі химиялық реакцияларға өте сезімтал болып келеді. Қазіргі бар катализ теориялары бұл нәзіктікті энергетикалық және геометриялық факторлармен түсіндіреді де, нәтижесінде берілген катализатор өте қысқа топтағы немесе тек қана бір реакцияның жылдамдығына әсер етеді.

Қатты катализаторлар – белгілі бір кеуекті және кристалдық құрылымымен, активтілігімен, селективтілігімен қатар басқа да технологиялық сипаттамалары бар ішкі беті дамытылған жоғары кеуекті заттар.

Қатты катализаторлардың сипаттамалары:

Активтілік. Әртүрлі катализаторларды салыстырғанда негізгі технологиялық қажеттіліктерді қанағаттандыратын активті катализаторды таңдайды.

Катализатор активтілігі – берілген реакцияға қатысты жылдамдату әсерінің өлшемі.

Каталитикалық үдерістердің әртүрлігіне байланысты активтіліктің бірыңғай сандық критерийі жоқ. Бұл бір химиялық реакция үшін әртүрлі катализаторды қолданғанда оның механизмін түрлі бағытта өзгертеді. Катализатор реакцияның ретін, активтендіру энергиясын, предэкспоненциалды көбейткіштің мәндерін өзгертеді.

Берілген реакция үшін катализатор активтілігінің сандық критерийі стандартты жағдайда әртүрлі катализаторда өлшенген жылдамдық константасы болып табылады. Катализаторлардың активтілігін реакция жылдамдығы немесе стандартты жағдайда реагенттердің өзгеру дәрежесі, катализатордың бірлік бетінде бірлік уақытта әрекеттесуге түскен реагент мөлшері бойынша салыстырады.

Технологиялық есептеулерде каталитикалық активтілікті бірлік көлем немесе катализатор массасына келтірілген стандартты жағдайдағы реакция жылдамдығымен анықтайды.

Егерде каталитикалық реакция (k^{kt}) реті, каталитикалық емес (k) реакцияның ретімен бірдей болса, олардың жылдамдық константаларының өлшем бірліктері де бірдей болады да, катализатор активтілігі константалар арақатынасымен анықталады:

$$A = \frac{k^{kt}}{k} = \frac{k_0^{kt} \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)}{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)},$$

Мұндағы, E , E' , E – каталитикалық және каталитикалық емес реакциялардың активтендіру энергиялары.

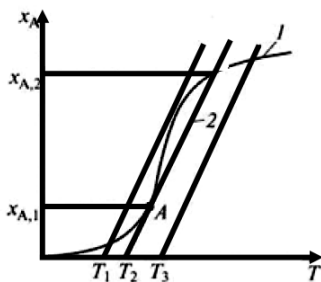
Теңдеуде көрсетілгендей, катализатор қатысында активтендіру энергиясы неғұрлым төмендесе, соғұрлым активтілік жоғары болады. Бірақ катализатор қатысында тек қана активтендіру энергиясы өзгермейді, сонымен бірге экспоненциал алдындағы көбейткіште өзгереді. Активтендіру энергиясының төмендеуі есебінен активтіліктің артуы k_0 салыстырғанда k^{Kt} төмендейді (бұл жерде компенсациондық эффект орындалады).

Жану температурасы. Активтілікпен қатар маңызды технологиялық сипаттаманың бірі – катализатордың жану температурасы $T_{жану}$.

Жану температурасы – практикалық мақсатта жеткілікті жылдамдықпен технологиялық үдерістің жүрудегі минималды температура.

«Жану» ұғымы – температура шектіден жоғары өскенде, яғни $T_{жану}$ тең болғанда реакция жылдамдығы шұғыл секіrmелі түрде артуын білдіреді.

Ағынды реакторда экзотермиялық реакцияны жүргізгенде материалдық және жылулық баланстың теңдеуінің жүйесін графикалық түрде шешуін қарастырайық (41-сурет).



41-сурет. Ағынды қондырғының жылулық және материалдық баланстарының теңдеуі

Егер реакциялық қоспаның бастапқы температурасы T_1 -ге тең болса, реакторда жоғары температура болуы мүмкін емес, сондықтан берілген уақыт барысында терең өзгеру нәтижесінде реакция жылдамдығы жоғары болады. Енді 2-сызық жылулық баланстың теңдеуін өрнектесе, 1-сызыққа жүргізілген жанаманың қиылысуындағы А нүктесі материалдық баланстың теңдеуін көрсетеді. Сонда реакторға кіретін

жердегі бастапқы температураның T_1 -ден ΔT -дан $T_1 + T$ -ға дейін өзгеріс $x_{A-\text{дан}}$ $x_{A-\text{ге}}$ дейін секірмелі айналу дәрежесіне әкеледі. Бұл реактормен реагенттің бірдей жұмсалыу көлемдерінде реакция жылдамдығы шұғыл артатынын көрсетеді.

Осыдан T_2 температурасы жану температурасы болып табылады. T_2 -нің сандық мәні графикте (А нүктесінің орналасу орынына сәйкес) біріншіден 1-линия материалдық баланс теңдеуіне әсер ететін реакцияның кинетикалық ерекшелігімен анықталады. Өйткені әрбір катализатор өзінің параметрімен сипатталатындықтан, жану температурасы да әртүрлі катализаторлар үшін әртүрлі болады.

Технологиялық тұрғыдан жану температурасы төмен катализаторларды қолдану тиімді, себебі реакциялық қоспаны алдын ала қыздыруға кететін энергетикалық шығынды төмендетуге мүмкіндік береді.

Экзотермиялық реакциялар үшін «жану температурасы» түсінігі сандық тұрғыда нақтыланған. Үдерісті жүргізу температурасы неғұрлым төмен болса, соғұрлым реакция жылдамдығы төмен және жылу аз бөлінеді. Сондықтан экзотермиялық реакция үшін жану температурасы – үдерісті автотермиялық режимде жүргізуге қажетті минималды температура.

Қайтымды экзотермиялық реакцияны жүргізгенде катализатордың жану температурасы жоғары болмағаны дұрыс, өйткені үдерістің жоғары емес температурасында реакция тепе-теңдігін өнімнің түзілу жағына ығыстыруға мүмкін болады.

Талғампаздық. Күрделі каталитикалық реакциялар бірнеше термодинамикалық мүмкін болатын бағытта жүріп, көптеген әртүрлі өнімдер түзіледі. Басымдық алатын реакциялардың барысы қолданылатын катализаторға байланысты, оның ішінде термодинамикалық ең қолайлы бірнеше мүмкіндіктен барлық үдеріс жылдамдамайды.

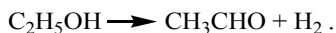
Катализатордың талғампаздығы – бірнеше қосымша реакциялардан мақсатты реакцияны селективті жылдамдату қабілеті.

Катализатордың сандық талғампаздығын үдерістің талғампаздығы деп бағалауға болады.

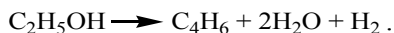
Егерде бір уақытта бірнеше параллельді реакция жүрсе, әрбір реакция үшін әртүрлі селективті катализатор таңдап алуға болады. Мысалы, алюминий немесе торий оксидтері қатысында этанол негізінен этиленге және суға айырылады:



Күміс, мыс және басқа металдар қатысында тек қана спирттің дегидрлену реакциясы жүріп, сірке альдегиді түзіледі:



Аралас катализатор ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$) қатысында жоғары талғампаздықпен дегидратация және дегидрлену реакциялары жүріп, бутадиен түзіледі:



Талғампаздық таңдап алынған катализаторға ғана емес үдерісті жүргізу жағдайына, гетерогенді-каталитикалық үдерістің жүру аймағына да (кинетикалық, сыртқы немесе ішкі диффузиялық) тәуелді.

Катализатордың кеуекті және кристалдық құрылымы. Катализатордың маңызды қасиеті – оның кеуекті құрылымы, ол кеуектің түрімен өлшемімен, кеуектілігімен, меншікті бетімен сипатталады. Кеуектілік – бос кеуек көлемінің жалпы көлемге қатынасы. Катализатордың меншікті беті – бірлік массаға немесе көлемге келетін бет.

Гетерогенді газдық реакция үшін активті катализатор болатын қатты затты таңдағанда әрекеттесуші газдарға катализатор бетінің тиімділігі маңызды рөл атқарады. Әрбір берілген катализатор үшін бет үлкен болса, әрекеттесуші газдарға да тиімді, сондықтан сол катализаторда бірлік уақытта реагенттердің жұмсалыу жылдамдығы жоғары болады.

Өнеркәсіптік катализаторлардың сыртқы бетіне қарағанда ішкі беті дамыған үлкен болғандықтан жылдам улануға ұшырамайды. Катализатордың кеуектілігі неғұрлым жоғары болса, кеуектің диаметрі аз болып ішкі бет үлкен болады. Қазіргі катализаторлар үлкен меншікті бетпен ($10\text{-}100 \text{ м}^2/\text{г}$) сипатталады.

Бірақ кеуектің өлшем бойынша таралуы әртүрлі, өйткені әрекеттесуші молекуланың өлшемі үлкен болса, катализатор бетінің бір бөлігі қолайсыз болады да, кеуекке реагенттің диффузиясының қиындауы салдарынан соңғы өнімге айналу жылдамдығы төмендейді.

Кеуектілігі дамыған құрылымды катализатор алу үшін оларды дайындаудың арнаулы әдістері қолданылады. Катализатор ретінде табиғи немесе жасанды жоғары кеуекті адсорбенттерді (алюмо-силикаттар, цеолиттер, силикагель, активтелген көмір) пайдаланады. Бұл заттар өздерінің бетіне активті компоненттерді қондыратын тасымалдағыштар болып табылады.

Кеуекті құрылыммен қатар катализатордың кристалдық құрылымы да ерекше рөл атқарады. Бір заттың әртүрлі кристалдық модификациясының каталитикалық активтілігі де әртүрлі. Мысалы, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ өзінің $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ауысқанда дегидрлеу катализаторы ретінде активтілігін бірнеше есе төмендетеді.

Катализатордың промоторлануы және улануы. Негізгі катализаторға өте аз мөлшерде бөгде қосындыны енгізгенде активтілігі шұғыл артады, не болмаса, керісінше, бірнеше есе төмендейді. Мұның бірінші жағдайы катализаторды промоторлау, ал екіншісі катализатордың улануы болып табылады.

Қатты катализаторларды промоторлау механизмі әртүрлі. Қосындылар негізгі катализатормен химиялық әрекеттесіп, бетте жоғары каталитикалық активті өнім түзеді. Олар негізгі компонентпен промотор жанасқан орындарда реагенттің әрекеттесу жағдайын өзгертуі мүмкін. Сонымен қатар катализатордың кеуектілік және кристалдық құрылымдарын тұрақтандырады немесе дисперстілігін арттырады.

Мысалы, V_2O_5 күкірт диоксидінің тотығу реакциясына қатысты каталитикалық активтілігі сілтілік металдардың сульфатының аздаған мөлшерін қосқанда жүз есе артады; ал аммиак синтезінің катализаторына 2-3% Al_2O_3 енгізгенде ұзақ уақыт реакцияның ортасының әсерінен өзгермейтін тұрақты геометриялық құрылымның пайда болуын қамтамасыз етеді.

Каталитикалық улардың әсерінен катализатордың активтілігінің төмендеуі каталитикалық үдерістердің практикалық қолданылуына жиі кедергі келтіреді. Мысалы, егер ванадий катализаторында тотығуға түсетін күкірт диоксидінде SiF_4 мөлшері $4\text{--}5\text{ мг/м}^3$ болса, катализатордың активтілігі күрт төмендейді. Бұл активті орталықтар теориясымен түсіндіріледі. Катализатордың барлық беті каталитикалық активтілік көрсетпейді, әрекеттесуші молекулалармен энергетикалық және геометриялық сәйкестіктері бар бөліктер – яғни активті орталықтар ғана активті болады. Каталитикалық улар активті орталықты жабады да, олармен беттік химиялық қосылыстар түзеді.

Улану қайтымды және қайтымсыз болады. Егер реакциялық қоспада каталитикалық улар болмаса, қайтымды улану кезінде катализатордың активтілігі біртіндеп қалпына келеді. Қайтымсыз улану кезінде жаңа дайындалған реакциялық қоспа көмегімен де активтілікті қалпына келтіру мүмкін емес. Бір зат әсер ету уақытына, реакциялық қоспаның концентрациясына, үдерістің температурасына байланысты қайтымды және қайтымсыз улануды тудыруы мүмкін.

Мысалы, аммиак синтезіндегі темір катализаторына оттек және құрамында оттек бар қосылыстар (CO , CO_2 , H_2O) – каталитикалық улар болып табылады. 450°C температурада, 30 МПа қысымда жұмыс істейтін катализаторға келетін газдар құрамында $1 \cdot 10^{-2}\%$ CO болса, алты тәуліктен кейін катализатордың активтілігі 25%-ға төмендейді. Оның активтілігін таза газбен бір тәуліктен кейін толық қалпына келтіруге болады.

Өнеркәсіптік жағдайда катализатордың жұмыс істеу қабілетін арттыру үшін технологиялық сызбанұсқаларда әрекеттесуші заттарды каталитикалық улар болып табылатын бөгде қосындылардан толық тазартады (мысалы, күкірт қышқылы өндірісінде – мышьяк, фтор қосылыстарынан, аммиак өндірісінде – CO , CO_2 , күкірт қосылыстарынан). Кейбір жағдайда катализатор реакцияның қосымша өнімдерімен уланады. Мәселен, органикалық қосылыстардың реакциясында (крекинг, дегидрлеу, изомеризация) катализатордың бетін жауып қалатын жоғары көміртекті полимерлі қабықшаның (кокс) түзілумен катализатор уланады. Одан құтылу үшін катализ циклі катализатор регенерациясы циклімен (жоғары температурада ауа үрлеу арқылы коксты көміртек диоксидіне айналдырады) алмасады.

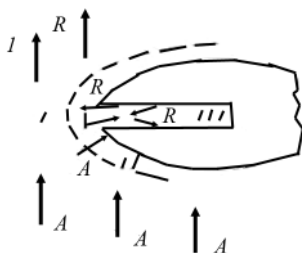
Бақылау сұрақтары

1. Қандай заттар катализаторлар деп аталады?
2. Катализатор әсерінің табиғаты неде?
3. Химиялық реакцияның тепе-теңдігін катализатор ығыстыра ала ма?
4. Қатты катализатордың негізгі технологиялық сипаттамаларын атаңыздар.
5. Қандай каталитикалық үдерістерде жоғары талғампазды катализаторларды қолданады?
6. Жанасу улары деген не? Оларды шикізаттан қалай бөледі?

5.3. Гетерогенді-каталитикалық үдерістердің негізгі сатылары және кинетикалық ерекшеліктері

Қатты катализатордың бетіндегі гетерогенді-каталитикалық реакция – күрделі көпсатылы үдеріс. Каталитикалық реакцияның жалпы жылдамдығы физикалық және химиялық табиғаты бойынша әртүрлі

бірнеше сатылардың жылдамдықтарына байланысты. Газтәрізді реагенттердің кеуекті катализатордың түйіршіктерімен әрекеттесу үдерісінің негізгі сатыларын қарастырайық (42-сурет).



42-сурет. Катализатор түйірінің сызбанұсқасы

I – катализатор түйірін жабатын газ ағысы, II – газдық қабықшаның шекарасы, III – катализатордың ішкі кеуегі, A – бастапқы реагент, R – реакция өнімі.

Бірінші саты. Гетерогенді каталитикалық емес үдерістегі сияқты алдымен газдық қабықша арқылы катализатор түйіршегінің сыртқы бетінде газтәрізді реагенттің диффузиясы жүреді, бұл кезде реагент концентрациясы төмен, ал өнімнің концентрациясы жоғары болады. Бұл сатыны сыртқы диффузия сатысы деп атайды.

Екінші саты. Газтәрізді реагенттің негізгі бөлігі катализатордың ішкі кеуегіне диффузияланады (ішкі диффузия сатысы). Кеуекті орта арқылы молекула диффузиясының жылдамдығы, олардың үдемелі қозғалысының жылдамдығынан бірнеше есе аз. Бұл катализатор арқылы молекула өткенде кеуектің қабырғасымен және басқа молекуламен соқтығысып ретсіз қозғалысқа әкелуімен түсіндіріледі. Молекуланың еркін қозғалу ұзындығының және кеуек диаметрінің арақатынасына байланысты көлемдік газ, Кнудсен, ықтиярсыз газ ағыстары деп бөледі. Барлық бұл диффузия түрлері молекулалық диффузия тендеуімен (Фик заңдары) өрнектеледі.

Үшінші саты. Реагент молекуласы катализатор бетіне адсорбцияланады. Адсорбция – газ (адсорбат) қатты денемен (адсорбент) жанасқанда газ мөлшерінің азаюымен байланысты жүретін құбылыс. Қатты дененің бетінде адсорбат молекуласының концентрленуінен пайда болатын күштердің табиғатына байланысты адсорбция физикалық және химиялық деп бөлінеді. Егер бұл күштердің табиғаты газдар, сұйықтардағы және қатты денелердегі молекулалық әрекеттесулердегі күштердің табиғатындай болса, онда физикалық адсорбция болып та-

былады. Хемосорбция кезінде химиялық әрекеттесу күштері жүріп, адсорбат молекуласы өзінің жеке қасиетін жоғалтып, адсорбентпен беттік қосылыс түзеді.

Каталитикалық үдерістер жүргенде негізгі рөлді хемосорбция немесе активтелген адсорбция атқарады да, нәтижесінде реагентпен катализатор арасында тұрақсыз аралық қосылыс активтелген комплекс түзіледі. Активтелген адсорбция сатысы катализатордың әртүрлі реакцияларға ерекше әсерін анықтайды. Егерде реагентпен адсорбент арасындағы байланыс күшті болса, өнім түзуге әкелетін комплексдің бұзылуы қиын жүреді. Ал егер адсорбентпен адсорбат арасындағы байланыс әлсіз болса, онда каталитикалық үдерістің активтендіру энергиясын төмендететін адсорбат молекуласындағы байланыстың босаңсуы жүрмейді.

Төртінші саты. Активті комплексдің қайта топтасуы, неболмаса бір адсорбцияланған реагенттің молекуласы басқа молекуламен әрекеттесуі нәтижесінде адсорбциядан кейін беттік химиялық реакция жүреді. Бұл реакцияның механизмі әртүрлі болуы мүмкін, кинетикалық теңдеудің түрі соған байланысты. Беттік реакция нәтижесінде адсорбцияланған өнім түзіледі.

Бесінші саты. Үдерістің келесі сатысы катализатор бетінен өнімнің десорбциясы. Бұл сатыда катализатордың ерекше қасиеттері: адсорбентпен адсорбцияланған өнімнің байланыс энергиясы десорбцияның көлемге өтуіне қиындық туғызбау керек.

Каталитикалық үдеріс барысында 3,4,5 сатылар басты болып табылады. Олардың қосындысын беттік химиялық реакция деп қарастырады. Бұл сатылар біруақытта катализатор түйіршегінің сыртқы бетінде, сонымен бірге кеуектің ішкі бетінде де жүруі мүмкін.

Алтыншы саты. Десорбцияланған газтәрізді өнімдер кеуектен катализатордың сыртқы бетіне диффузияланады (кері ішкі диффузия өтеді).

Жетінші саты. Газтәрізді өнімдер катализатор түйіршігін қоршаған қабықша арқылы катализатор бетінен газдық фазаға диффузияланады.

Осыдан, гетерогенді-каталитикалық үдеріс – табиғаты әртүрлі кезектескен және параллельді сатылардан тұратын күрделі жүйе.

Газдық фаза арқылы масса алмасудың әсері. Адсорбцияға дейін бастапқы реагенттер және реакциядан кейін десорбция өнімдері газдық көлемнен катализатор бетіне немесе одан газ көлеміне тасымалдануы керек. Егерде реакция ағынды жүйеде жүрсе, газдың жылдамдығы жоғары болады да, масса алмасу турбулентті диффузия механизмі бойынша

өтеді. Бұл кезде үдерістің жалпы жылдамдығы сыртқы диффузияның жылдамдығына әлсіз тәуелді немесе тәуелсіз болады. Каталитикалық үдеріс катализатор түйіршіктерінің диаметрі үлкен болғанда сыртқы диффузиялық аймақта жүреді. Бұл кезде катализатордың сыртқы бетіндегі реагенттің c_A және өнімнің c_R концентрациялары газдық көлемдегі c_A , c_R концентрациядан күрт ерекшеленеді:

$$\begin{aligned} c_{A,s} &<< c_{A,g} \\ c_{R,s} &<< c_{R,g} \end{aligned} \quad (2)$$

Концентрациялардың өзгеруі $\Delta c_A = c_A - c_{A,s}$ және $\Delta c_R = c_{R,s} - c_R$ диффузиялық қабаттың шекарасында пайда болады, қабаттың қалыңдығы δ бірнеше факторларға тәуелді, мысалы, ламинарлы ағыста $\delta = aRe^{-0.5}$ тең, мұндағы a – сызықты өлшем; Re – Рейнольдс саны.

Сыртқы диффузиялық аймақта жүретін үдерістің жылдамдығы (2) теңсіздікті ескергендегі сыртқы бетке ауысудағы диффузия жылдамдығымен өрнектелуі мүмкін:

$$w_{rA} = w_{kA} = - \frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} \approx \beta_A C_{A,g} \quad (3)$$

Мұндағы, S – катализатордың сыртқы беті; β_A – A компонентінің диффузия коэффициенті және шекаралық диффузия қабатының қалыңдығына тәуелді масса беру коэффициенті.

Өртүрлі газтәрізді заттардың диффузиясы кезінде (3)-теңдеу баяу диффузияланатын компонентке жатады. (3)-теңдеуде көрсетілгендей, сыртқы диффузиялық аймақта жүретін каталитикалық реакцияның механизміне және үдерістің жылдамдығының шын кинетикалық заңдылығына тәуелсіз формальды түрде бірінші ретті реакция теңдеуімен өрнектеледі (газтәрізді реагенттің концентрациясына тура пропорционал).

Бұл аймақтағы гетерогенді-каталитикалық үдерістің активтендіру энергиясы диффузия коэффициентіне температуралық тәуелділікпен формалды анықталады. Өйткені бұл тәуелділік әлсіз, активтендіру энергиясы үлкен емес және кейбір жағдайда нөлге тең. Сондықтан температураны арттырғанда диффузия жылдамдығына қарағанда реакция жылдамдығы жылдам артатындықтан жоғары температура аймағында диффузия жылдамдығы үдерісті лимиттейді.

Каталитикалық үдерісті сыртқы диффузиялық аймақта жүзеге асыру кейбір жағымсыз құбылыстардың жүруіне әкелуі мүмкін. Соның салдары-

нан масса- және жылу алмасу құбылысының диффузия коэффициентінің қиындатуынан катализатор бетінен газдық көлемге жылу берілу жоғары емес. Бұл экзотермиялық реакция үшін катализатордың қатты қызуына әкеледі де, тепе-теңдікті кері бағытқа ығыстырады.

Реакцияның кинетикалық аймақта жүруімен салыстырғанда үдерістің жылдамдығы сыртқы диффузиялық аймаққа ауысқанда едәуір төмендейді, мысалы аммиактың тотығу жылдамдығы 99%, ал күкірт диоксидінің тотығуы 2,5-47%-ға кемиді.

Үдерістің сыртқы диффузиялық аймақтан кинетикалық аймаққа ауысуы – үдерістің температурасының төмендеуін, газдың сызықты жылдамдығының немесе араластыру интенсивтілігінің артуын, қысымның төмендеуін, катализатор грануласының өлшемінің азаюын қамтамасыз етеді.

Кеуектегі масса алмасудың әсері. Каталитикалық реакция негізінен катализатор кеуегінің бетінде жүреді, өйткені катализатордың сыртқы бетімен салыстырғанда катализатордың ішкі беті бірнеше есе артық. Сондықтан катализатор кеуегіне реагенттің тасымалдануы химиялық реакцияның жүруіне ерекше әсер етеді.

Егерде катализатор кеуегінде химиялық реакциямен салыстырғанда диффузия жылдам жүрсе, онда катализатордың барлық беті реакцияға қатысады, өйткені реагенттер әрекеттесуден бұрын ішкі кеуек бетіне өтеді. Бұл кезде катализатор түйіршігінің сыртқы және ішкі бөліктері арасында концентрацияның өзгерісі үлкен емес, сондықтан бөлшектің ішінде әрекеттесуші молекулалардың қозғалысы және түзілген молекулалардың шығуы байқалады. Баяу химиялық реакциялар үшін катализатордың ішкі беті пайдалы.

Мұндай баяу реакцияларды кеуектің ішіне кірместен соңғы өнімге айналатын өте активті катализаторда жүретін тез реакциялармен салыстыруға болады. Түйіршіктің сыртқы бетінде концентрацияның шұғыл градиенті пайда болып, реагент молекулалары сыртқы ортаға тез диффузияланады. Нәтижесінде реакция катализатордың сыртқы бетінде жүреді де, кеуекті құрылымның ішкі бөлігі қолданылмайды.

Сондықтан кеуекке диффузиясы және катализатордың ішкі бетінің химиялық реакцияға тиімді дәрежеде қолданылуы екі параллельді жүретін үдерістердің интенсивті арақатынасына байланысты.

Катализатордың ішкі бетінің тиімді қолданылуы. Катализатор бетін тиімді қолдану – үдерісті жүргізудің жағдайлары: температура, қысым және реакцияның жылдамдық константасына, диффузия коэффициентіне әсер ететін факторларға тәуелді. Мысалы, аммиакты

синтездеудің каталитикалық реакциясын промоторланған темір катализаторында жүргізгенде (температура 500°C, қысым 30 МПа) беттің пайдалану дәрежесі 5,4%-ға тең, ал күкірт диоксидінің тотығу реакциясын ванадий катализаторында жүргізгенде (450°C, 0,98 МПа) -71%-ға тең болады.

Катализатор бетінің сандық тиімді қолданылуын тиімділік коэффициенті (ϵ) бойынша бағалайды. Ол катализатор кеуегінде реагенттің жұмсалудың орташа жылдамдығының максималды жұмсалудың жылдамдығына қатынасына тең, яғни реакцияны тежейтін ішкі диффузияның әсері болмайды.

Ішкі бетті қолданудың тиімділік коэффициентін есептеу үшін радиусы R ұзындығы L түзу цилиндрлі кеукті катализаторды қарастырайық (33-сурет) және онда бірінші ретті химиялық реакция жүреді, оның жылдамдығы:

$$w_{rA} = w_{kA} = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = k_s C_A$$

тендеуімен өрнектеледі.

Мұндағы, S – катализатор беті; k_s – бірінші ретті беттік реакцияның жылдамдық константасы.

Кеуктің ұзындығы бойынша A -реагенттің концентрациясы ішкі диффузияның тежегіш әсерінен төмендейді де, кеуктің басында және соңында реакция жылдамдығы бірдей емес. Егер кеуктің барлық ұзындығында реагенттің концентрациясы оның сыртқы беттегі концентрациясына тең болса, реагенттің жұмсалудың жылдамдығы максималды болады:

$$-\frac{1}{a} \left(\frac{dn_A}{d\tau} \right)_{\max} = k_s S c_{A,s}.$$

Бет S – бұл цилиндрлі кеуктің ішкі беті:

$$S = 2\pi RL. \quad (4)$$

(4)-тендеуді ескергенде:

$$-\frac{1}{a} \left(\frac{dn_A}{d\tau} \right)_{\max} = 2\pi RL k_s c_{A,s}. \quad (5)$$

Химиялық реакцияға A затының ішкі диффузияның қиындауы жағдайында жұмсалуды молекулалық диффузия салдарынан A затының кеуктің ұшына түсу жылдамдығынан жоғары болуы мүмкін емес:

$$-\frac{1}{a} \left(\frac{dn_A}{d\tau} \right)_{\text{опт}} = D\pi R^2 \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z=0} \quad (6)$$

мұндағы, z – координата.

(5) және (6) теңдеулерді ескеріп, ішкі бетті тиімді қолдану коэффициенті:

$$\varepsilon = \frac{D\pi R^2 \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z=0}}{2\pi RLk_{sA,s}} = \frac{DR \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z=0}}{2k_{sA,s}} \quad (7)$$

түрінде өрнектеледі.

Кеуектің ұшындағы градиент концентрацияны $(dc_A/dz)_{z=0}$ есептеу үшін $c_A(z)$ тәуелділігін алу керек. Бір-бірінен dz қашықтықта орналасқан екі параллельді қимамен қиылған шексіз аз көлемді ішкі кеуек үшін материалдық баланс құрастырайық (40 а-сурет). Бұл көлемге A заты тек қана диффузия салдарынан түседі:

$$-\pi R^2 D \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_z. \quad (8)$$

A затының жұмсалуды $z+dz$ қимасындағы диффузия салдарынан жүреді:

$$-\pi R^2 D \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z+dz} = -\pi R^2 D \left(\frac{dc_A}{dz} + \frac{d^2 c_A}{dz^2} dz \right) \quad (9)$$

және беттік химиялық реакция нәтижесінде:

$$2\pi R dz k_{sA}. \quad (10)$$

Стационарлы режимде (8),(9),(10) ағыстардың алгебралық қосындысы нөлге тең:

$$\pi R^2 D \frac{d^2 c_A}{dz^2} dz - 2\pi R dz k_{sA} = 0$$

немесе

$$\frac{d^2 c_A}{dz^2} - \frac{2k_{sA}}{RD} = 0.$$

Белгілеулер жүргізсе,

$$\frac{2k_{sA}}{RD} = m^2. \quad (11)$$

Сонда біртекті дифференциалды теңдеу екінші ретті болады:

$$c_A^{II} = m^2 c_A = 0. \quad (12)$$

Оның шешімін келесі шекаралық жағдайда табуға болады: яғни $z=0$ болғанда:

$$c_A = c_{A,s} \quad (13)$$

$z=L$ кезінде,

$$\left(\frac{dc_A}{dz}\right)_L = 0 \quad (14)$$

яғни кеуектің түбінде диффузиондық ағыс жоқ (40 б-сурет).

(12)-теңдеудің жеке шешімін $c_A = e^{Az}$ түрінде іздейді. Сонда $c' = Ae^{Az}$ және $c'' = A^2 e^{Az}$, (12)-теңдеу келесі түрге ауысады:

$$A^2 e^{Az} - m^2 e^{Az} = 0,$$

осыдан $A = \pm m$.

(12)-теңдеудің жеке шешімі $c_A = e^{mz}$ және $c_A = e^{-mz}$ болып табылады, ал оның жалпы шешімі сызықты комбинация:

$$c_A = M_1 e^{mz} + M_2 e^{-mz}.$$

Тұрақты интегралдауды M_1, M_2 (13), (14)-теңдеулердің шекаралық шартынан табылады. (13)-теңдеудің шартынан $z=0$, $c_{A,s} = M_1 + M_2$ немесе

$$M_2 = c_{A,s} - M_1.$$

(14)-теңдеудің шартынан:

$$z=L; \left(\frac{dc_A}{dz}\right)_{z=L} = M_1 m e^{mL} - M_2 m e^{-mL} = 0,$$

немесе (15)-теңдеуді ескерсе,

$$M_1 e^{mL} - c_{A,s} e^{-mL} + M_2 e^{-mL} = 0,$$

осыдан,

$$M_1 = c_{A,s} \frac{e^{-mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} = c_{A,s} \frac{e^{-mL}}{2ch(mL)},$$

мұндағы, $ch(mL) = (e^{mL} + e^{-mL})/2$.

Сонымен кеуектің ұзындығы бойынша концентрацияның c_A мәні:

$$c_A = c_{A,s} \frac{e^{-mL} e^{mz}}{2ch(mL)} + c_{A,s} \frac{e^{mL} e^{-mz}}{2ch(mL)} = c_{A,s} \frac{ch[m(L-z)]}{ch(mL)}.$$

Енді кеуек түйіріндегі градиент концентрациясының мәні:

$$\left(\frac{dc_A}{dz}\right)_{z=0} = \frac{c_{A,s} m}{ch(mL)} sh(mL) = m c_{A,s} th(mL) \quad (16)$$

(16)-теңдеуді (7)-теңдеуге қойып, (11)-теңдеуді ескеріп алынатыны:

$$\varepsilon = \frac{DRmc_{A,s}th(mL)}{2k_sLc_{A,s}} = \frac{th(mL)}{mL}.$$

$mL = L\sqrt{\frac{2k_s}{RD}} = h_1$ шаманы Тиле модулы деп атайды («1» индексі бірінші ретті реакцияны білдіреді).

Сонымен:

$$\varepsilon = \frac{1}{h_1}thh_1$$

Гиперболалық тригонометриялық функцияның $th h_1$ графигінде (35-сурет) көрсетілгендей, $h_1 \leq 0,5$ кезінде $th h_1 \approx h_1$ болады, осыдан h_1 аз мәнінде бетті пайдалану коэффициенті 1-ге тең. Бұл егерде катализаторда қысқа кең кеуек және беттік реакцияның жылдамдық константасы диффузия коэффициентімен салыстырғанда аз болғанда байқалады. $h_1 > 4$ кезінде $th h_1 \approx 1$ деп қабылдайды, сонда h_1 көп болғанда ε соғұрлым аз болады. Сондықтан катализатордың ішкі бетін пайдалану тиімділігі аз, егер катализаторда ұзын тар кеуек болса, онда диффузия коэффициенті аз болып, беттік реакцияның жылдамдық константасы жоғары келеді (егер $h_1 \gg 1$, сонда $\varepsilon \rightarrow 0$).

Адсорбция сатысы. Гетерогенді-каталитикалық үдерістің барысында катализатор бетіне реагенттердің адсорбциялану сатысы басты рөлді атқарады. Адсорбция сипаты каталитикалық реакторларды есептеуге арналған кинетикалық теңдеудің түріне әсер етеді. Сондықтан адсорбция сатысының кейбір ерекшеліктерін қарастырайық.

Физикалық адсорбция кезінде газдық фазадағы адсорбцияланған бөлшектер арасында жылдам тепе-теңдік орнайды, яғни адсорбция және десорбция жылдамдықтары теңеседі. Физикалық адсорбция жылуы үлкен емес, ол конденсация жылуына жақын, яғни 10-40 кДж/моль құрайды. Температура төмендегенде физикалық адсорбция маңызды рөл атқарады, яғни бұл кезде газ бу күйінде болады. Хемосорбция адсорбенттің критикалық температурасынан төмен және жоғары болғанда да жүреді. Физикалық адсорбциядан ерекшелігі хемосорбция адсорбентпен адсорбаттың химиялық табиғатына тәуелді. Хемосорбцияның жылуы химиялық реакцияның жылуына жақын. Физикалық адсорбциямен салыстырғанда хемосорбцияланған затты адсорбент бетінен бөлу қиын, сондай-ақ десорбция химиялық реакция арқылы жүреді. Мысалы, көмірден оттектің термиялық десорбциясында оттектің орнына беттен CO және CO₂ қоспасы бөлінеді.

Хемосорбция үдерісі екі сатыдан тұрады: алдымен газдың жылдам физикалық адсорбциясы өтеді, содан кейін ол қатты дене бетінен баяу химиялық реакцияға түседі.

Төмен температурада хемосорбция жылдамдығы аз болғандықтан тек қана физикалық адсорбция байқалады. Керісінше, жоғары температурада физикалық адсорбция байқалмай, тек қана хемосорбция жүреді.

Гетерогенді-каталитикалық реакцияның жылдамдығы адсорбцияланған молекулалардың беттік концентрациясына пропорционал. Практикада катализатор бетінде адсорбционды-десорбционды тепе-теңдік болады, ол реагенттердің беттік концентрациялары туралы қатты дененің бетімен және газдық фаза арасында адсорбат молекуласының тең таралуын айтады. Бұл таралу қысым, температура, адсорбент және адсорбат табиғатына, адсорбент ауданына тәуелді.

Адсорбция изотермасының бірнеше түрі бар. Ленгмюр адсорбциясының изотермасын қорытып шығаруды қарастырайық. Мұның негізінде бірнеше тұжырымдар жатыр, ол күрделі теңдеуге әкеледі. Ол тұжырымдар:

- адсорбцияланған бөлшектер адсорбент бетінде локализован орталықтармен байланысқан;
- әрбір орталық тек қана бір адсорбцияланған бөлшекті қосып алады;
- адсорбцияланған бөлшектің энергиясы беттің барлық орталығында бірдей, сонымен бірге көрші орталықтарда адсорбцияланған бөлшектің болу және болмауына тәуелді емес.

Ленгмюр адсорбциясының изотерма теңдеуі тепе-теңдік кезінде, яғни адсорбция және десорбция жылдамдықтары теңескенде алынады. Тек қана бір А заты адсорбциялансын, ал оның газдық фазадағы тепе-теңдік қысымы P_A тең. Бетте белгілі бір адсорбция саны N_0 бар, оның біраз бөлігі адсорбцияланған молекулалармен толған N_A , ал біраз бөлігі бос $N = N_0 - N_A$. Десорбция жылдамдығы N_A пропорционал деп алынады:

$$W_{\text{дес}} = k_1 N_A,$$

мұндағы, k_1 – десорбция жылдамдығының константасы.

Адсорбция жылдамдығы бос орталықтардың санына N және газдың қысымына пропорционал:

$$W_{\text{адс}} = k_2 P_A N = k_2 P_A (N_0 - N_A),$$

мұндағы, k_2 – адсорбция жылдамдығының константасы.

Тепе-теңдік кезінде $W_{\text{дес}} = W_{\text{адс}}$ тең болғанда:

$$W_{\text{адс}} = k_2 p_A N' = k_2 p_A (N_0 - N_A), \quad (17)$$

Адсорбция және десорбция жылдамдық константаларының қатынасына тең адсорбция коэффициенті b_A енгізіледі:

$$b_A = \frac{k_2}{k_1}.$$

Сонда (17) теңдеуден алынады:

$$N_A = N_0 \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}. \quad (18)$$

Толтырылған орталықтардың санының жалпы адсорбцияланған орталықтардың санына қатынасы беттің толтырылу дәрежесіне тең:

$$\Theta_A = N_A / N_0.$$

Сонда Ленгмюр адсорбциясының изотерма теңдеуі:

$$\Theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} \quad (19)$$

болып жазылады.

Жоғарыда келтірілген (18), (19) теңдеулерді анализдегенде, төмен қысымда адсорбцияланған газдың мөлшері оның қысымына пропорционал:

$$N_A = N_0 b_A p_A$$

$$\Theta_A = b_A p_A.$$

Яғни бұрышты коэффициенті b_A сызықты функциямен өрнектеледі, ал жоғары қысымда адсорбат барлық бос орынды толтыруға ұмтылады және $\Theta_A \rightarrow 1$ (43-сурет).

Қоспадан n газтәрізді заттардың адсорбциясы кезінде алынатын теңдеу:

$$N_i = N_0 \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j p_j} \quad (20)$$

немесе

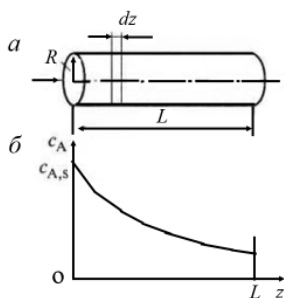
$$\Theta_i = N_0 \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j p_j}$$

Мұндағы, N_i – J затының молекуласымен толтырылған адсорбциялық орталықтардың мөлшері; b_j – J реагентінің адсорбциондық коэффициенті; p_j – J затының парциалды қысымы; Θ_j – беттің адсорбцияланған J затымен толтырылу дәрежесі.

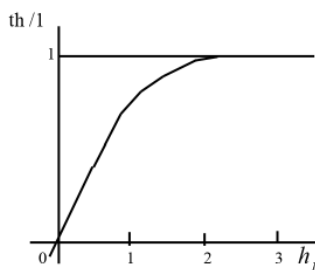
Адсорбциондық коэффициент (b_A) адсорбция жылуымен температураға тәуелді, Ленгмюр изотермасы шеңберінде толтырылу дәрежесіне тәуелсіз және тұрақты:

$$b_A = b_{A,0} \exp\left(\frac{Q_A}{RT}\right)$$

мұндағы, $b_{A,0}$ – жиілік көбейткіші; Q_A – A компонентінің адсорбция жылуы.



43-сурет. Катализатор дәніндегі тура цилиндрлі кеуек (а) реагенттің ұзындығы бойынша таралуы (б)



44-сурет. Гиперболаалық тригонометриялық функция

Адсорбция сипатының гетерогенді катализ кинетикасына әсері. Каталитикалық реакторды есептеу үшін нақты кинетикалық теңдеу болу керек, яғни үдеріс жылдамдығының температураға, реакцияға қатысатын заттардың концентрациясына және т.б. тәуелділігі. Каталитикалық реакцияның жылдамдығы адсорбцияланған бөлшектердің беттік концентрациясына тәуелді. Практикада беттік емес, газдық фазадағы компоненттердің көлемдік концентрациялары немесе олардың парциалды қысымдары белгілі. Сондықтан гетерогенді-каталитикалық реакциялардың кинетикалық теңдеулерін жылдамдықтың газдық фазадағы реагенттердің концентрациясына тәуелділік түрінде береді.

Кинетикалық теңдеуді қорытып шығару күрделі. Барлық химиялық

және физикалық құбылыстарды есепке алу мүмкін емес, сондықтан теория жасағанда кейбір қысқартуларды қолданады. Солардың ішінде Ленгмюр-Хиншельвуд кинетикалық моделі кең тараған. Бұл модель шеңберінде әрекеттесуші заттардың беттік концентрациялары олардың көлемдік концентрацияларына қатысты тепе-теңдікті концентрация болып табылады, ал адсорбциялық қабаттағы молекулалар қозғалмалы болғандықтан, десорбция алдында көптеген соқтығысуларға ұшырайды.

Осындай тұжырымдаулар нәтижесінде адсорбция тепе-теңдігі Ленгмюр изотермасымен өрнектеледі, ал реакция жылдамдығы беттік әсерлесу заңымен анықталады.

Мысал ретінде қайтымсыз моно- және бимолекулярлы реакциялар үшін кинетикалық теңдеулерін қорытып шығарайық. Массалар әсерлесу заңына сәйкес мономолекулярлы $A \rightarrow R + M$ реакцияның жылдамдығы адсорбцияланған бөлшектердің беттік концентрациясына пропорционал:

$$w_{rA} = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = kV_A,$$

мұндағы, $V_A = N_A / S$ – бірлік бетке адсорбцияланған молекулалардың саны (сәйкесінше, $\sigma = N_0 / S$ – бірлік бетте адсорбцияланған бөлшектердің жалпы саны).

Ескеріп алынатыны:

$$w_{rA} = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = k\sigma \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_R p_R + b_M p_M}.$$

Егер R және M өнімдер әлсіз адсорбцияланса, онда:

$$w_{rA} = k\sigma b_A \frac{p_A}{1 + b_A p_A} = k' \frac{p_A}{1 + b_A p_A},$$

мұндағы, $k' = k\sigma b_A$.

Осыдан, мономолекулярлы реакцияның жылдамдығы Ленгмюр теңдеуімен өрнектеледі, ал төмен қысымда A компоненті реакция жылдамдығына пропорционал p_A , жоғары қысымда шекті мәнге k_0 ұмтылады.

Жылдамдық константасының температураға тәуелділігінен каталикалық реакцияның шын және эксперименталды түрде анықталған активтендіру энергиялары ұғымына келуге болады. Жылдамдық константасының температураға тәуелділігі:

$$k' = k'_0 \exp\left(\frac{-E'}{RT}\right) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \sigma b_{A,0} \exp\left(\frac{Q_A}{RT}\right)$$

мұндағы, E' – каталикалық реакцияның эксперименталдық түрде

анықталған активтендіру энергиясы; E – адсорбцияланған бөлшектердің қатысуымен жүрген беттік реакцияның шын активтендіру энергиясы.

σ және $b_{A,0}$ шамаларының температураға әлсіз тәуелділігі ескерілмесе, алынады:

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E'}{RT^2} = \frac{E - Q_A}{RT^2}.$$

Шын активтендіру энергиясы эксперименталды анықталған адсорбция жылуынан артық болады.

Бимолекулярлы беттік реакция $A + B \rightarrow R + S$ үшін кинетикалық теңдеуі:

$$w_{rA} = -\frac{1}{aS} \frac{dn_A}{d\tau} = kV_A V_B$$

болып жазылады.

(20) теңдеуді қолданып, адсорбция кезінде бинарлы қоспадан V_A және V_B анықтау үшін:

$$w_{rA} = k\sigma \frac{b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B + b_R p_R + b_S p_S)^2}$$

теңдеуі алынады.

Мұндай есептеулер арқылы алынған теңдеулер бірнеше каталитикалық үдерістерді жеткілікті түрде жақсы сипаттайды. Өнеркәсіптік үдерістер үшін кинетикалық теңдеулерді қорытып шығарғанда реакцияның көп сатылығын есепке алып және реакциялық қоспаның катализатор құрамына, қасиетіне әсерін ескеру керек.

Физикалық адсорбция және хемосорбция. Гетерогенді катализ зерттеулері көрсеткендей, каталитикалық реакция катализатор бетінде жүреді, сондықтан бұл құбылысты адсорбция үдерісімен түсіндіреді. Адсорбция – Гиббс энергиясының азаюымен жүретін $\Delta G < 0$, фазалардың бөліну шекарасында заттардың концентрацияларының өздігінен өзгеру үдерісі. Гетерогенді катализде адсорбент – катализатор, адсорбат – әрекеттесуші заттардың молекуласы. Физикалық адсорбция және хемосорбция болып бөлінеді, бірақ олардың арасында нақты шекара жоқ. Физикалық адсорбция төмен температурада аз активтендіру энергиясында жылдам жүреді. Физикалық адсорбцияның шамасы адсорбаттың химиялық табиғатына әлсіз тәуелді, бірақ адсорбаттың сығылу температурасына жақын температурада едәуір өседі. Бірақта физикалық адсорбцияның температуралық өту аймағы адсорбаттың конденсациялану температурасынан асып кетуі мүмкін емес.

Физикалық адсорбция қайтымды, өйткені адсорбцияның стандартты энтальпиясы экзотермиялық, оның мәні -10, -50 кДж/моль, тек қана кейбір жағдайда -70 кДж/моль жетеді. Физикалық адсорбция неліктен үнемі экзотермиялық $\Delta H < 0$ екенін түсіндіру керек. Бұл процесте энтропия кемиді ($\Delta S < 0$), өйткені газдық немесе сұйық фазамен салыстырғанда адсорбциялық қабатта молекуланың ретсіздігі артады. Осыдан адсорбцияның Гиббс энергиясы азаю үшін $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ энтропияның теріс шамасында ΔH экзотермиялық болады, яғни нөлден аз немесе адсорбцияның термохимиялық жылуы, $Q > 0$.

Жоғарыда айтылғандарды нақтылау үшін бірқатар заттардың күйдегі физикалық адсорбциясының термодинамикалық сипаттамасын келтірейік: аргон үшін $T = 140\text{K}$ кезінде $\Delta S^0 = -79,4$ Дж/моль К, $\Delta H^0 = -8,9$ кДж/моль; бензол үшін $T = 291\text{K}$ кезінде $\Delta S^0 = -97$ Дж/моль К, $\Delta H^0 = -36,2$ кДж/моль.

Физикалық адсорбцияның шамасы катализатор бетінің химиялық құрамына әлсіз тәуелді. Осыған орай физикалық адсорбцияны катализатордың жалпы бетін, түрін және оның бөлшегінің өлшемін анықтауға қолданған қолайлы. Физикалық адсорбция жылдамдығының температураға тәуелділігі әлсіз байқалады.

Хемосорбция – беттік химиялық реакция болып табылады, яғни көлемдік фаза түзілмей жүретін қатты катализатор бетінің газбен немесе еріген затпен химиялық әрекеттесуі. Бұл кезде адсорбент бетінде адсорбат молекуласының ұстап тұратын күштер молекуладағы атомдар арасындағы химиялық байланысқа ұқсас болады да, нәтижесінде адсорбцияланған комплексте электрондық тығыздықтың қайта таралуы жүріп, хемосорбцияланған молекулада байланыстың әлсіреуіне немесе үзілуіне әкеледі.

Кез келген химиялық реакциядағыдай, хемосорбцияның энтальпия мәні кең аралықта жатады, көптеген жағдайда абсолютті шамадан (100 кДж/моль) асып кетеді. Бірақ хемосорбция кезінде адсорбция энтропиясы нөлден кіші, сондықтан хемосорбция жылуды сіңірумен ($\Delta H > 0$) жүреді. Физикалық адсорбциядан артықшылығы хемосорбция адсорбенттің химиялық құрамына тәуелді, сондықтан катализатор бетінің тазалығына өте сезімтал.

Хемосорбция тек қана газдық фазадан реагент молекуласы катализатор бетімен жанасқанда ғана жүрмейді, сонымен бірге аралық саты физикалық адсорбция арқылы да жүреді. Хемосорбция аралық активтелген комплекстің түзілуі арқылы жүзеге асады, яғни оның энергиясы бастапқы заттардың энергиясынан активтендіру энергиясының шама-сына артық болады.

Хемосорбцияның жүруінің температуралық аймағы шексіз, ол төмен және жоғары температурада да жүреді. Температура артқанда хемосорбцияланған заттың мөлшері кемиді, ал үдерістің жылдамдығы Аррениус теңдеуіне сәйкес өседі.

Егерде десорбция кезінде адсорбат газдық фазаға адсорбцияға дейінгі түрде өтсе, хемосорбция қайтымды болып табылады. Кейбір жағдайларда хемосорбция қайтымсыз, өйткені десорбция кезінде мықты хемосорбцияланған байланыстар үзіліп, адсорбатпен байланысқан қатты дененің атомдары газдық фазаға ауысады. Мысалы, вольфрамда немесе молибденде хемосорбцияланған оттек жоғары температурада сублимация реакциясы нәтижесінде оксид түрінде десорбцияланады.

Кейбір жағдайда бір адсорбатта адсорбцияның екі типі де байқалады: төмен температурада физикалық адсорбция, ал жоғары температурада хемосорбция жүреді. Аралық аймақ физикалық адсорбциядан хемосорбцияға ауысу үдерісін сипаттайды, ол температура артқанда адсорбцияланған заттың мөлшерінің өсуімен өтеді. Мысалы, мыста сутектің адсорбция шамасы 70-100K температура аралығында кемиді, содан кейін температура 450K өскенде артады, бұл температурадан жоғары температурада қайтадан кемиді.

Адсорбцияның екі үдерісінде тек қана хемосорбцияда адсорбцияланған молекуланың энергетикалық күйі өзгереді және активтендіру энергиясының төмендеуі есебінен оның реакциялық қабілеті жоғарылайды, мұны каталитикалық эффекті түсіндіреді. Бірақ физикалық адсорбция хемосорбцияның жүзеге асуын қамтамасыз ететіндіктен каталитикалық үдерістің сатысы болып табылады.

Катализдің термодинамикалық және кинетикалық аспектілері. Белгілі бір температурада каталитикалық реакция, каталитикалық емес болсын және катализатор қатысуына тәуелсіз термодинамикалық шамалармен $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ сипатталады. Егер реакция тура бағытта термодинамикалық мүмкін болса, яғни $\Delta_r G^0 > 0$, реакциялық жүйеге катализатор енгізгенде оның жүруіне әкелмейді, бірақ кері реакцияны жылдамдатады.

Егерде реакцияның жүруі мүмкін болса, $\Delta_r G^0 < 0$ және термодинамикалық константамен K^0 сипатталатын тепе-теңдік күйге келтірсе, катализатор тепе-теңдік күйге жылдам жетуді қамтамасыз етеді. Бұл кезде катализатор тура және кері реакциялардың жылдамдығын бірдей арттырады, өйткені тепе-теңдік константасы тура және кері реакциялардың жылдамдық константаларының қатынасына тең, бірақ ол тепе-теңдікті ығыстырмайды – бұл белгілі арақатынастан

$\Delta G^0 = -RT \ln K^0$ туындайды. Катализатордың тепе-теңдікті ығыстыруға әсер етсе, онда термодинамиканың екінші заңына қайшы келер еді. Химиялық үдеріс бастапқы заттардағы байланыстың үзілуімен және өнімде жаңа химиялық байланыстың түзілуімен жүреді. Активтендіру энергиясымен сипатталатын энергетикалық тосқауыл арқылы реакция жолының ауысуымен мүмкін болады.

Бірқатар зерттелген реакцияларда көрсетілгендей, жаңа байланыстар түзілгенде бөлінетін энергия есебінен компенсацияланатын үзілетін байланыстар энергиясының қосындысынан активтендіру энергиясы аз болады. Заттың реакцияға түсу қабілетін сипаттау үшін Г. К. Боресков компенсация дәрежесі (η) ұғымын енгізді:

$$\eta = \Sigma D_i - E / \Sigma D_i$$

мұндағы, E – активтендіру энергиясы, ΣD_i – үзілетін байланыстардың энергия қосындысы. $E \rightarrow \Sigma D_i$ $\eta \rightarrow 0$ болғанда, компенсация жоқ, ал $E \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1$ кезінде компенсация дәрежесі 100 %.

Радикалдар қатысындағы реакцияларда компенсация дәрежесі 95 % ($H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$, $E=8,4$ кДж/моль), ал қаныққан молекулалар арасындағы реакциялар үшін 70 % ($H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$, $E=180$ кДж/моль).

Осыдан молекулалар арасындағы реакциялар үшін жоғары активті тосқауылдан өту керек, сондықтан олардың жылдамдығы төмен.

Энергетикалық тосқауылдың болуы бізді қоршаған әлемді тұрақтандырады, егер компенсация толық болып, барлық энергетикалық тосқауыл жоғалып кетсе, онда катастрофаға әкелер еді: барлық мүмкін болатын реакциялар жүзеге асар еді, органикалық заттар су мен көмір қышқыл газына айналар еді, жер шөлмен шөлейтке айналар еді.

Катализ – энергетикалық тосқауылды жеңілдетуде, химиялық өзгерістердің жолын реттеуде үлкен рөл атқарады. Катализатор бастапқы әрекеттесуші заттармен әрекеттесіп және тікелей активтелген комплекстің түзілуіне қатысады, компенсация дәрежесін арттырады да, энергетикалық тосқауылдың шамасын төмендетіп, химиялық реакцияның жылдамдығын арттырады.

Жанасу аппаратының көрсеткіштері. Гетерогенді каталитикалық үдерістерді жүргізуге арналған химиялық реакторлар жанасу аппараттары деп аталады. Катализатордың күйіне және оның аппараттағы қозғалысының режиміне байланысты жанасу аппараты: катализатор қабаты қозғалмайтын, катализатор қабаты қозғалмалы, жалған сұйылу қабаты бар жанасу аппараттары болып бөлінеді. Жанасу аппаратының жұмысы және өнімділігі жанасу уақыты, газдың (сұйықтың) көлемдік

жылдамдығы, катализатордың меншікті өнімділігі (интенсивтілігі) параметрлеріне тәуелді.

Жанасу уақыты – реагенттің катализатормен жанасу уақыты. Ол:

$$\tau_K = \frac{V_{\text{кат}}}{V_r} \quad (21)$$

болып анықталады.

Мұндағы, V_r – бірлік уақытта катализатор арқылы өтетін газдық (сұйықтық) реакциялық қоспаның көлемі, $\text{нм}^3/\text{с}$; V_K – катализатордың көлемі, м^3 ; τ_K – жанасу уақыты, с .

Көлемдік жылдамдық – бірлік уақытта ($\text{нм}^3/\text{м}^3 \text{ сағ.}$ немесе сағ.^{-1}) катализатордың бірлік көлемі арқылы өтетін реакциялық қоспаның көлемі. (21) теңдеуден көлемдік жылдамдық:

$$w = \frac{1}{\tau_K} \quad (22)$$

болып анықталады.

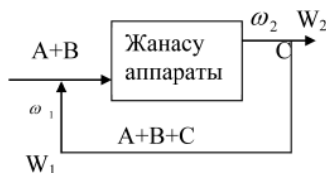
Катализатордың меншікті өнімділігі – бірлік уақытта катализатордың бірлік көлемінен алынатын өнімнің массасы ($\text{кг}/\text{м}^3 \text{ сағ.}$). Газтәрізді жүйе үшін:

$$g_K = V_{\text{он}} \rho, \quad (23)$$

мұндағы, $V_{\text{өнім}}$ – бірлік уақытта катализатордың бірлік көлемінен алынған газтәрізді өнімнің көлемі, $\text{нм}^3/\text{м}^3 \text{ сағ.}$; ρ – өнімнің тығыздығы, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Жанасу аппаратының жұмысының тиімділігіне тәуелді катализатордың меншікті өнімділігі реакциялық қоспаның көлемдік жылдамдығы мен ондағы мақсатты өнімнің мөлшеріне байланысты. Сондықтан қайтымсыз үдерістерді жүргізгенде жанасу аппаратынан шығатын мақсатты өнімнің мөлшері ескеріледі. Ал қайтымды үдерістерді жүргізгенде аппараттан шығатын өнімнің және үдеріске қайтадан жіберілетін мақсатты өнімнің бөлінбеген бөлігін де ескеру керек. Катализатордың меншікті өнімділігі, реакциялық қоспаның көлемдік жылдамдығы мен ондағы мақсатты өнімнің мөлшері арасындағы тәуелділікті анықтау үшін $A+B \leftrightarrow C$ реакциясын қарастырайық. Ол үшін келесі белгілеулер жүргізіледі: W_1, W_2 – жанасу аппаратына жіберілген және шығарылған кездегі реакциялық қоспаның көлемдік жылдамдықтары, ω_1, ω_2 – жанасу аппаратына жіберілген және шығарылған кездегі реакциялық қоспадағы өнімнің (C) көлемдік

үлестері, V_c – жанасу аппараты арқылы бір рет реакциялық қоспа өткенде түзілген мақсатты өнімнің көлемі, $\text{нм}^3/\text{м}^3 \text{ сағ.}$ (45-сурет).



45-сурет. Қайтымды үдерістегі катализатордың меншікті өнімділігін есептеу сызбанұсқасы

Аппарат арқылы өткенде мақсатты өнімнің көлемі: $\omega_1 W_1$ – аппаратқа жіберілгендегі, $\omega_2 W_2$ – аппараттан шығарылғандағы. Осыдан жанасу аппаратында жаңадан түзілген өнімнің көлемі:

$$V_c = \omega_2 W_2 - \omega_1 W_1. \quad (23a)$$

Бірақ белгілі уақытта түзілген өнімнің көлемі есебінен $A+B \leftrightarrow C$ реакциясының жүруі нәтижесінде көлемдік жылдамдық төмендейді:

$$W_2 = W_1 - V_c \quad (23ә)$$

(23ә) теңдеуіндегі W_2 мәнін (23a) теңдеуіне қойса, алынады:

$$V_c = (W - V_{c1})\omega_2 - W_1\omega_1, \quad (23б)$$

бұл теңдеуді V_c қатысты шешсе:

$$V_c = \frac{W_1(\omega_2 - \omega_1)}{1 + \omega_2}. \quad (24)$$

Алынған мақсатты өнімнің көлемін оның тығыздығына көбейтсе, катализатордың меншікті өнімділігі:

$$g_k = \frac{p_c W (\omega_2 - \omega_1)}{1 + \omega_2}. \quad (25)$$

Ашық технологиялық сызбанұсқа бойынша жүретін үдерістер үшін: $\omega_1 = 0$ және $V_c = \omega_2 W_2$. Сонда:

$$V_c = \frac{\omega_2 W_1}{1 + \omega_2} \quad (25a)$$

Ал катализатордың меншікті өнімділігі:

$$g_k = \frac{p_c W_1 \omega_2}{1 + \omega_2}. \quad (25a)$$

Бақылау сұрақтары

1. Қатты кеуекті катализаторда жүретін каталитикалық реакцияны өрнектеу үшін гетерогенді үдерістердің қандай кинетикалық моделі қолданылады?
2. Катализатор бетін пайдаланудың тиімділік коэффициенті деген не?
3. Ленгмюр адсорбция изотермасын қорытуда қандай болжамды негізге алады?
4. Ленгмюр адсорбция изотермасының теңдеуін қорытып шығарыңыз.
5. Неліктен каталитикалық реакцияның эксперименталды түрде анықталған активтендіру энергиясының шамасы шын активтендіру энергиясының шамасынан төмен болады?
6. Ленгмюр-Хиншельвуд кинетикалық моделінің негізгі қағидалары қандай?
7. Катализатордың меншікті өнімділігінің жалпы формуласын қорытып шығарыңыз.

6-БӨЛІМ

ХИМИЯЛЫҚ ОТЫНДЫ ӨНДЕУ

«Отын» ұғымы біздің түсінігімізше жанумен байланысты. Бірақ отын – жылу көзі ғана емес, химиялық өндірістің шикізаты. Отыннан каучук, мата, ұшақ детальдары, тыңайтқыш, бояулар және көптеген тұтыну заттарын алады.

Отын – табиғатта немесе жасанды дайындалған заттар түрінде болатын жылу энергиясының көзі және химиялық өндірістің шикізаты. Отынның әлемдік қоры өте көп. Академик А. Е. Ферсманнның мәліметі бойынша, қоңыр көмірдің үлесі – 2100 млрд.т., тас көмір – 3200 млрд.т., антрацит – 600 млрд.т., мұнай және конденсат – 1150 млрд.т., табиғи газ – 310 млрд.т. құрайды.

Өндіріске пайдалану үшін балансты отын-энергетикалық ресурстарды негізгі төрт категорияға бөледі: *A* – барланған, өндіруге зерттелген және дайындалған; *B* – өнеркәсіптік өндіруге дайындалған; *C₁* – геологиялық зерттеулер арқылы анықталған; *C₂* – геологиялық болжамдар негізінде анықталған. Үш категорияның қосындысы $A+B+C_1$ кен орындарының өндірістік қорын көрсетеді.

Қазақстанның жер қойнауы әртүрлі отындарға бай. Қазақстанда көмірдің әлемдік өнеркәсіптік қорының 3,3%-ы шоғырланған. Көмір өндіру көлемі бойынша әлемде 8 орында, ал ТМД елдерінде 3 орын алады. Қазақстанда геологиялық қоры 176,7 млрд.т. болатын 100 көмір кен орындары бар, оның ішінде өнеркәсіптік қоры 34,1 млрд.т. болатын 40 кен орындары толық зерттелген. Көмірдің баланстық қоры (1993 жылғы есеп бойынша) 38,63 млрд.т. бағаланды. Қазақстан территориясында көмір қорларының орналасуы (7-кесте).

7-кесте

Қазақстанда көмір қорының таралу құрылымы

Аймақтар	Геологиялық қоры, млрд.т.	Баланстық қоры, млрд.т.
Шығыс Қазақстан	4,5	3,04
Батыс Қазақстан	2,9	1,79
Солтүстік Қазақстан	81,8	18,52
Орталық Қазақстан	54,5	14,8
Оңтүстік Қазақстан	33,0	0,48
Барлығы	176,7	38,63

Қазақстандағы барлық көмірлер: тас және қоңыр болып екі категорияға бөлінеді. Жалпы баланстық қордың негізгі бөлігін тас көмірлер (24,3 млрд.т.) құрайды, оның ішінде 6,1 млрд.т. кокстелуге жарамды. Сондықтан Қазақстан жалпы өндірілетін көмірдің 20%-ын және кокстелінетін көмірдің 16%-ын ТМД елдеріне экспорттайды. Отандық баланстық көмір қорының құрылымы келесі кестеде берілген.

8-кесте

Баланстық көмір қорының құрылымы

Көмір түрі	Баланстық қоры, млрд.т.	Оның ішінде	
		A+B+C ₁	C ₂
Қоңыр көмір	14,33	12,39	1,94
Тас көмір	24,30	21,75	2,55
Кокстелінетін	6,12	5,82	0,31
Барлығы	38,63	34,14	4,49

Кокстелінетін тас көмірлер негізінен Қарағанды бассейнінде өндіріледі, оның бассейн бойынша үлесі 55%. Қоңыр көмірлер негізінен Солтүстік Қазақстанда (Торғай, Майкүбен кен орындары) шоғырланған. Республика бойынша ашық әдіспен өндірілетін көмірдің қоры жылына 400 млн.т бағаланады. Ашық әдіспен өндірілетін көмірдің өнеркәсіптік қоры 21 млрд.т. құрайды, ол негізінен Екібастұзда (51%), Торғайда (26,4%), Майкүбенде (8,8%), Шұбаркөлде (7%) шоғырланған. Ашық әдіспен өндірілетін көлем бойынша көмірдің қоры Қазақстанға 200 жылға жетуі мүмкін. Ашық әдіспен көмірді өндіру жер астында өндірумен салыстырғанда 3-5 есе арзан.

Қазақстан көмірсутекті шикізаттың жалпы барланған қоры бойынша әлемде алғашқы ондыққа кіреді. Республикада барланған мұнайдың қоры – 2,1 млрд т., конденсаттың қоры – 0,7 млрд.т., газдың қоры – 2,6 трлн м³ болатын 191 көмірсутекті шикізаттың кен орындары ашылған. Мұнай мен газдың барланған геологиялық қоры – 20 млрд т шартты отын немесе 7 млрд.т. мұнай мен конденсат және 7,5 трлн м³ газ. Мұнайдың негізгі қоры Батыс Қазақстанда (64%) Каспий ойпатында, қордың 86%-ы 12 ірі кен орындарында шоғырланған, оның ішінде Теңіз, Қарашығанақ, Жаңажол кен орындарының қоры 100 млн.т.

Республика бойынша газдың потенциалды ресурсы 8616 млрд м³, оның 1862 млрд. м³ A+B+C₁ категориялары бойынша, 94,5 млрд. м³

C₂ категориясы бойынша барланған. Ал 5656 млрд.м³ келешектегі және болжанған қорлар.

Отындарда жүретін үдерістердің табиғаты бойынша, олар ядролық және химиялық болып бөлінеді. Ядролық отындарда ауыр элементтердің ядролары ыдырағанда энергия бөлінеді. Ал химиялық отындарда тотығу-тотықсыздану экзотермиялық реакциялары жүргенде энергия бөлінеді. Химиялық отын: *пайда болуы* бойынша *табиғи* (көмір, мұнай, табиғи және ілеспе газдар, торф, жанатын сланецтер); *жасанды* (кокс, мотор отындары, технологиялық газдар); *агрегаттық күйі* бойынша: қатты, сұйық, газтәрізді; *құрамы* бойынша; унитарлы (бір компонентті), көп компонентті сияқты топқа жіктеледі.

Отынның түрлерін салыстыру және оның қорымен жұмсалыуының қосынды есебін жүргізу үшін шартты отын өлшем бірлігі қолданылады. *Шартты отын* деп төмен жану жылуы 29260 кДж/кг бар отынды айтады. 1 кВт энергия 0,123 г шартты отынға эквивалентті.

Отынның энергетикалық сипаттамасы. Химиялық отынның энергия көзі ретінде тиімді қолданылуы отынның құрамына және жану жағдайына тәуелді. Барлық табиғи химиялық отындар жанатын массадан, минералды заттардан және судан (жұмыс отыны) тұрады. Ылғалсыздандырғанда (W) сусыз отын (күрғақ отын) алынады. Отынның жанатын бөлігі көміртек пен сутектен (органикалық масса) және тотығатын күкірт қосылыстарынан (органикалық және бейорганикалық сульфидтер) тұрады. Минералды бөлігі әртүрлі металдардың тұздарынан тұрады, жаққанда күл (A) түзіледі.

Отынның энергетикалық сипаттамалары және басқа қасиеттері жанатын массаның (ылғал және күлділігі) элементтік құрамына тәуелді. Осыған сәйкес отынның құрамы әртүрлі күйде: жұмыс отыны (C, H, O, N, S + A+W); күрғақ отын (C, H, O, N, S + A); жанатын масса (C, H, O, N, S); органикалық масса (C, H, O, N) түрінде болады.

Қатты отынды химиялық шикізат ретінде қолданғанда ұшқыш заттардың мөлшерінің мәні зор. *Ұшқыш заттар* – отынды белгілі бір температураға дейін ауа қатысынсыз қыздырғанда бөлінетін заттар.

Отынның энергетикалық сипаттамалары: жану жылуы, энергия сыйымдылығы, қызу өнімділігі.

Жану жылуы – отынның бірлік массасы немесе көлемі оттегі атмосферасында толық жанғанда және жанған өнімді үдерістің бастапқы температурасына дейін суытқанда бөлінген жылу мөлшері.

Толық жану деп көміртектің көміртек (IV) оксидіне, сутектің суға және азоттың молекулалық азотқа дейін тотығуын айтады. Жанған

өнімнің қандай температураға дейін суығанына байланысты отынның жану жылуы жоғарғы және төменгі болып бөлінеді.

Жоғарғы жану жылуы ($Q_{\text{ж}}$) – 1 кг немесе 1 м³ отын толық жанып және жанған өнім 298К-ге дейін суығанда бөлінген жылу мөлшері. Жоғарғы жану жылуы түзілген су буының конденсациялану жылуын ескереді, сондықтан жоғарғы жану жылуы калориметриялық әдіспен эксперимент жүзінде анықтауға болады.

Төменгі жану жылуы ($Q_{\text{т}}$) – судың конденсациялау жылуын ескермегенде 1 кг немесе 1 м³ отын толық жанғанда бөлінген жылу мөлшері.

Отынның қызу өнімділігі – отынды ауаның артық мөлшерінсіз толық жандырғанда бөлінген жылу, жану өнімдерін қыздыруға жұмсалатын жанудың максималды температурасы. Қызу өнімділігі отынның жану жылуына пропорционал, ал жану өнімдерін максималды температураға дейін қыздыруға жұмсалған жылуға кері пропорционал. Қызу өнімділігін есептегенде отын мен ауаның бастапқы температурасы 0-ге тең. Қызу өнімділігі негізінде химиялық отындардың энергетикалық жіктелуі: қызу өнімділігі жоғары отындар $T_{\text{max}} > 2300\text{K}$ (табиғи, ілеспе және кейбір технологиялық газдар, тас көмір, кокс, антрацит, ағаш көмірі), қызу өнімділігі төмен отындар $T_{\text{max}} < 2300\text{K}$ (ағаш отын, торф, қоңыр көмір, жанатын сланецтер, домна газдары).

Отынның энергия сыйымдылығы – сұйық мотор отынының (кДж/л) бірлік көлемінде бөлінетін потенциалды энергия мөлшері. Бұл негізінен мотор отындарын бағалауда қолданылады.

Бақылау сұрақтары

1. Қандай жүйелерді отындар деп атайды?
2. Отынды энергия көзі ретінде тиімді пайдалану неге тәуелді?
3. Отындар қандай белгілері бойынша жіктеледі?
4. Жұмысшы, шартты, унитарлы отындар деген не?
5. Отынның жоғарғы және төменгі жану жылулары, қызу өнімділігі, энергия сыйымдылығы деген не?

6.1. Қатты отынды өңдеу

Қатты отын құрамы: жанатын органикалық және жанбайтын немесе минералды бөлігі – балластан тұрады.

Отынның жанатын органикалық массасы негізінен көміртек, су-

тек, оттект, азот және күкірттен тұрады. Органикалық массаның құрамы 9-кестеде берілген.

9-кесте

Отынның органикалық массасының құрамы

Отын түрі	Құрамы,%						Ұшқыш заттар шығымы, %	Жылу беру қабілеті (жоғары), кДж/кг
	Органикалық масса			ылғал	күл	күкірт		
	С	Н	О+N					
ағаш	44	6	50	30-40	0,4	0,0	70	18850
торф	59	6	35	25	4,5	0,4	70	23900
Қоңыр көмір	70	5,5	24,5	50	4,0	2-3	45-55	25550
Тас көмір	82	5	13	3-8	6	2-6	8-50	33920
Антра-цит	95	2	3	1,3	6	1-2	8	33500

Жасы бойынша үлкен антрацит, тас көмірде – көміртект көп, жас отындар – ағаш және торфта көміртектің үлесі аз.

Отынның жанбайтын бөлігі – ылғал және минералды заттардан тұрады. Ылғалдың мөлшері отынның қасиетіне ғана емес, сонымен бірге оны өндіру, сақтау және тасымалдау жағдайына да байланысты. Минералды бөлігіне темір, кальций, магний, алюминий, калий, натрий және т.б. карбонаттары, силикаттары, фосфаттары, сульфаттары, сульфидтері жатады. Пирогенетикалық өндегенде минералды заттар күлдің құрамына кіреді де, көптеген қосылыстар оксидтерге дейін айырылады.

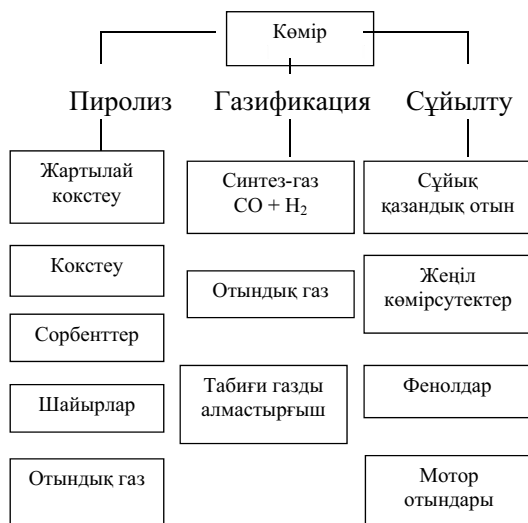
Отынды өңдеу арқылы алынған өнімдердің қасиеті мен сапасына отын құрамына сульфид түріндегі – сульфидті күкірт, сульфат түріндегі – сульфатты күкірт және органикалық қосылыстар – органикалық күкірт әсер етеді.

Ұшқыш заттар деп отынды ауа қатысынсыз жоғары температурада қыздырғанда түзілетін газтәрізді және сұйық өнімдер. Ұшқыш заттар мен бірге ылғалда бөлінеді. Ұшқыш заттардың шығымы бойынша газтәрізді және сұйық өнімдер алу бағытында химиялық өңдеуге жарамдылығы анықталады.

Жылу беру қабілеті – отынның бірлік массасын немесе көлемін жаққанда алынатын джоульмен өрнектелген жылу мөлшері. Бұл отынның құрамы мен ылғалдылығына тәуелді энергетикалық сипаттамасы.

Қатты отын жоғары температуралық (пирогенетикалық) өңдеуге

түседі. Мұндай өндеудің мақсаты – көмірден отын және негізгі органикалық синтездің жартылай өнімі ретінде қолданылатын бағалы екіншілік өнімдер алу. Көмірді өндеудің барлық әдістері жоғары температурада көп фазалы жүйеде жүретін гетерогенді (көптеген жағдайда каталитикалық емес) үдерістерге негізделген. Қатты отынды пирогенетикалық өндеу үдерісінің жағдайына және белгісіне байланысты үш типке бөлінеді (46-сурет):



46-сурет. Қатты отынды өндеудің жолдары

Өртүрлі отындарды пирогенетикалық өндегенде алынатын өнімдердің мөлшері және сапасы бірдей емес. Ол өнделетін отынның түріне, жүргізілетін үдерістің шартына: температураға, жоғары температура зонасында болу ұзақтығына және басқа да факторларға байланысты болады.

Қатты отынды кокстеу. Кокстеу – 900-1100°C температурада ауа қатысынсыз кокс пештерінде тас көмірді өндеу әдісі. Алғашқы алынатын өнімдер: кокс, кокстi газдар, таскөмірлi шайыр, шикi бензол, шайыр үстiндегi су және аммоний сульфаты. Шикізат ретінде 350-400°C температурада пластикалық күйіне ауысып, берік және кеуекті металлургиялық кокске айналатын *K* маркалы тас көмірлерді қолданады. Өндірістік практикада тек қана кокстелінетін көмірден емес, сонымен бірге басқада маркалы көмірлерден тұратын қоспа – *шихта* дайындалады. Бұл коксохимиялық өндірістің шикізат базасын кеңейтуге,

сонымен бірге сапалы кокс алуды және шайырдың, шикі бензолдың, коксті газдың жоғары шығымын қамтамасыз етуге мүмкіндік береді. Кокстеуге қолданылатын көмірде: ылғалдың мөлшері 5-9%, күлділігі – 7%-ға дейін, күкірт – 2%-ға дейін болу керек. Құрамындағы күлділікті төмендету мақсатында көмірді ұнтақтайды және минералды бөгде қосындылардан тазарту үшін сумен жуады. Жуғаннан кейін көмірді кептіреді. Көмірді байыту арқылы күкірттің мөлшерін төмендетеді.

Көмірді ауасыз қыздырғанда физикалық және химиялық өзгерістер жүреді:

1. 250°C-ге дейін ылғал буланады, көміртектің (II) оксиді, диоксиді бөлінеді;
2. 300°C температурада шайыр буы және пирогенді су бөлінеді;
3. 350°C-та көмір пластикалық күйге көшеді;
4. 500-550°C пластикалық массаның айырылу үдерісі жүріп парафинді, нафтенді, қанықпаған және ароматты көмірсутектерден тұратын газдар және шайырлар түзіледі, сонымен қатар жартылай кокс түзіліп масса қатады;
5. 700°C дейін температураны көтергенде жартылай кокс айырылып, одан газтәрізді өнімдер бөлінеді;
6. 700°C-тен жоғары температурада кокс түзіледі.

Бастапқы көмірдің құрамындағы күкірттің үлкен бөлігі және минералды заттар коксте қалады.

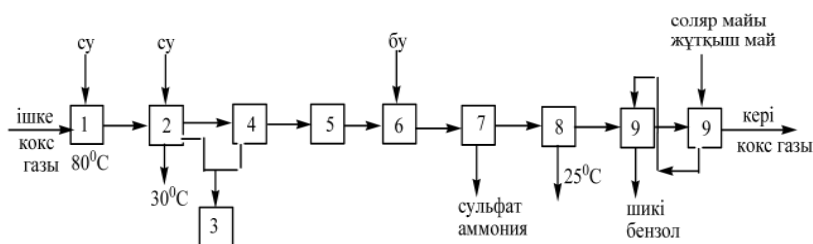
Коксхимиялық өндірісі кокспен қатар жүздеген химиялық өндірістің шикізатын, жартылай өнімдер және мономерлер өндіріледі. Минералды заттар мен күкірттің көптеген бөлігі коксте қалады.

Кокс және оны қолдану. Кокс – қара түсті кеуекті қатты зат (кеуектілігі – 50%). Массасы 1 т құрғақ шихтадан 650-750 кг кокс алынады. Органикалық бөлігі – 94-96% көміртектен, 2,5% сутектен, 1,5-2,0% оттектен және 1,2-1,7% күкірттен тұрады. Кокстің құрамында күкірттің болуы оның сапасын әсер етеді. Өйткені темір рудаларын балқытқан кезде күкірт болаттың құрамына еніп, оның сапасын төмендетеді. Судың көбеюі кокстің жылу беру қасиетін азайтады, сондықтан судың мөлшері 5%-дан аспауы керек. Кокстың құрамында 10-11% минералдық заттар болады, олар жанғанда күлге айналады. Мұның құрамы өте күрделі. Кокс негізінен металлургияда, сонымен бірге газификацияда, кальций карбиді өндірісінде, электродтар, химия өнеркәсібінің кейбір салаларында отын және реагент ретінде қолданылады. Кокс механикалық берік болу керек, өйткені металлургиялық пештерде шихта бағанасы қысымының әсерінен бұзылса, онда пештердің қалыпты

жұмыс істеуіне, өнімділігіне және т.б. кедергі жасайды. Оның жылу беру қабілеті 31 400 - 33 500 кДж/кг құрайды. Кокс сапасының көрсеткіші – жануы және реакциялық қабілеті болып табылады. Біріншісі кокстің жану, ал екіншісі көміртек диоксидіне тотықсыздану жылдамдықтарын сипаттайды. Бұл екі үдерісте гетерогенді, олардың жылдамдықтары тек қана кокстің құрамымен емес, сонымен бірге оның кеуектілігімен де анықталады. Кокстің сапасы күкірттің, ылғалдың, күлділіктің мөлшерімен және ұшқыш заттардың шығымымен сипатталады.

Коксті газ. Массасы 1 т құрғақ көмірден 310-340 м³ коксті газ алынады. Газдың құрамы және шығымы кокстеу температурасымен анықталады. Кокстеу камерасынан құрамында газтәрізді өнімдер, таскөмірлі шайыр, шикі бензол және су булары бар *тура кокс газы* шығады. Одан шайыр, шикі бензолды, су және аммиакты бөлгенде химиялық синтездерде шикізат, кокстеу, болат балқытатын және басқа да пештерге қыздырғыш ретінде қолданылатын *кері кокс газы* алынады.

Кокстеу камерасынан шыққан тура кокс газының құрамы газ- және бутәрізді заттардың күрделі қоспасынан тұрады. Сонымен бірге оның құрамында: сутек, көміртек (II), (IV) оксидтері, азот, метан, этилен және басқа көмірсутектермен қатар көлемі 1 м³ газда (0°C, 101,3 кПа) – 80-130 г шайыр, 8-13 г аммиак, 30-40 г бензолды көмірсутектер, 6-25 г күкіртсутек және күкіртті қосылыстар, 0,5-1,5 г циансутек, 250-450 г су буы мен қатты бөлшектер болады. Тура кокс газын өндеудің негізі одан таскөмірлі шайырды, шайыр үстіндегі суды, аммиакты және шикі бензолды бөлу болып табылады. Коксті газ камерадан шыққанда орташа температурасы 700°C болады. Тура кокс газын өндеудің принципиялдық сызбанұсқасы (47-сурет) берілген. Тура кокс газын өндеу барлық камера батареяларына ортақ газжинағышта (1) басталады.



47-сурет. Тура кокс газын өндеудің принципиялдық сызбанұсқасы:

1 – газжинағыш; 2 – салқындатқыш; 3 – жинағыш; 4 – электрсузу; 5 – газүрлегіш түтікше; 6 – қыздырғыш; 7 – сатуратор (ішінде сұйық бар, аммиак H_2SO_4 сіңіріледі, кокс газын сұйылтқанда) 8 – салқындатқыш; 9 – скрубберлер.

Мұнда газдың шашыратылған суық сумен жанасуы жүреді. Бұл кезде газдың температурасы 80°C -қа дейін төмендейді де газ аздап шайырға конденсацияланады. Бірмезетте газжинағышта көмірдің қатты бөлшектері бөлінеді. Газды салқындатқышта (2) одан әрі $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$ -қа салқындатқанда шайыр және су булары конденсирленеді. Газ құрамындағы аммиак конденсирленген суда еріп шайыр үстіндегі су алынады. Салқындатқыштан шайыр мен шайыр үстіндегі су жинағышқа (3) келеді де тығыздықтары бойынша бөлінеді. Салқындатқышта шайырдың конденсациясы кезінде бөлінбеген газ құрамындағы шайыр аздап тұманға айналады. Шайырлы тұман коксті газ құрамынан кернеулігі 60 000-70 000 В жұмыс істейтін электрсүзгіште (4) электрстатикалық тұнды-ру арқылы бөледі. Электрсүзгіштен кейін газды тасымалдау үшін газүрлегіш түтікше – эксгаустер (5) орнатады.

Шайыр үстіндегі суда кокс газының құрамындағы аммиак аздап ериді. Салқындатқыштан кейінгі газда қалған аммиакты бөлу қыздырғыш (6) арқылы жалғанған күкірт қышқылы толтырылған мұнаралы сатураторда (7) жүргізіледі. Мұнда аммиак қышқылмен әрекеттесіп аммоний сульфатының кристалдары түзіледі. Сатураторда аммиакпен қатар пиридинді негіздер де пиридин сульфаты түрінде бөлінеді. Мұнда $\Gamma - \text{C}$ жүйесінде гетерогенді үдеріс жүреді және фазалардың жанасу бетін дамыту үшін аппарат барботермен жабдықталған. Коксті газды түтікшелі қыздырғышта алдын ала қыздырылуынан және сатураторде жүрген реакция кезінде бөлінген жылудың әсерінен температура 60°C -қа дейін көтеріледі. Мұндай температура кезінде аммоний сульфатын алу реакциясы жеткілікті жылдамдықта жүреді. Аммоний сульфатының кристалдары үстіндегі ерітіндісімен сатуратордан шығарылып, ерітіндіден центрифугада бөлінеді де азот тыңайтқышы ретінде қолданылады. Аммиактан тазартылған коксті газ шикі бензолдан тазартуға жіберіледі. Шикі бензолды $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$ температурада сіңіргіш майлармен абсорбциялау скрубберлерде (9) жүргізіледі. Сіңіргіш ретінде қайнау температурасы $230\text{--}300^{\circ}\text{C}$ таскөмірлі (таскөмірлі шайырдан) немесе қайнау температурасы $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$ соляр майлары (мұнайдан) қолданылады. Бензолды скрубберлерге түскен газ алдын ала салқындатқышта сумен салқындатылады. Бұл кезде газдан нафталин және күкірт қышқылының қалдығы жуылады. Шикі бензолдан тазартылған газды *кері кокс газы* деп атайды. Сіңіргіш майдағы шикі бензол дистилляциянды колоннаға жіберіледі де, шикі бензол майдан айдалады, май салқындатылғаннан кейін бензолды скрубберлерге қайтарылады.

Кері кокс газының құрамы (%): сутек 54-59; метан 23-28; көміртек

(II) оксиді 5,0-7,0; ауыр көмірсутектер 2-3; азот 3,0-5,0; көміртек (IV) оксиді 1,5-2,5; оттек 0,3-0,8. Газдың жылу беру қабілеті 16 750-7 200 кДж/м³. Кері кокс газы гидрлеу үдерісі, аммиак синтезі үшін сутек және өндірістік пештерде қыздырғыш ретінде қолданылады.

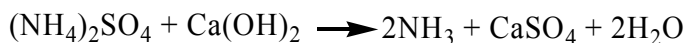
Шикі бензол – негізгі массасы 180°C-қа дейін қайнайтын заттардан тұратын күрделі қоспа. Шикі бензолдағы негізгі компоненттердің орташа мөлшері (%): күкіртті көміртек және жеңіл қайнайтын көмірсутектер 1,6-3,4; бензол 59,5-78,3; бензол гомологтары 12-21; сольвенттер (этилметилбензол, триметилбензол және т.б. қоспалары) 3-10. Шикі бензолдың шығымы орташа есеппен көмір массасының 1,1% құрайды. Оның шығымы бастапқы көмірдің құрамы мен қасиетіне және үдерістің температурасына тәуелді. Шикі бензолдан жеке компоненттерді алу олардың қайнау температураларының айырмашылығына негізделген және ректификациямен жүзеге асырылады. Ректификациялағанда күкірттікөміртекті, бензолды, толуолды, ксилолды, ауыр бензолды (сольвенттер) фракциялар алынады. Фракциялар екіншілік ректификациядан өткенде жеке заттар және заттардың қоспасын алады.

Тас көмірлі шайыры – құрамында 300-дей әртүрлі заттар бар ерекше иісті тұтқыр кара қоңыр түсті күрделі сұйық қоспа. Қоспаның құрамы (%): нафталин 5-10, фенантрен 4-6, карбазол 1-2, антрацен 0,5-1,5; фенол 1,5-3,5; крезол 0,6-1,2, пиридинді негіздер 0,5-1,5. Сонымен бірге аз мөлшерде бензол, толуол, ксилол және шайырдың массасының 50-60%-ын молекулалық массасы үлкен жоғары температурада қайнайтын өнімдер құрайды. Шайырдың тығыздығы 1,20 г/см³. Шайырдың шығымы кокстелінетін құрғақ көмірдің массасының 3-тен 4%-ға дейін құрайды. Шайырдың құрамы негізінен кокстеу температурасына, ал шығымы – бастапқы көмірдің табиғатына және температураға тәуелді. Температура артқанда көмірсутектердің пиролизі тереңдейді де, шайырдың шығымы төмендейді, газ шығымы артады. Таскөмірлі шайырдан бояу, фармация препараттары, пластмасса, химиялық талшық және т.б. өндірісінде шикізат ретінде қолданылатын 60-қа жуық өнімдерді алады.

Мұнайды айдайтын өндірісіндегідей шайырды да түтікшелі қондырғыда айдайды. Ректификациялық фракциядан бензол және оның гомологтары, кристалдау арқылы нафталин мен антрацен бөлінеді. Фракцияны күйдіргіш натрий ерітіндісімен өндегенде фенол натрий феноляты түрінде бөлінеді, оны одан әрі көміртек диоксидімен әрекеттестіргенде фенол түзіледі. Фракцияны сұйытылған күкірт қышқылымен жуғанда пиридинді негіздер бөлінеді.

Фракцияларға айдағанда қалатын қалдық пек деп аталады. Пек электродтар, изоляторлар дайындауға және т.б. өндіріс орындарында қолданылады.

Шайыр үстіндегі су. Құрамы еріген аммиактан және коксті газды салқындатқандағы компоненттердің аммиакпен әректескенде түзілген аммоний карбонаты, аммоний сульфиді, аммоний цианиді, аммоний хлориді аммоний роданиді, аммоний сульфатынан тұрады. Шайыр үстіндегі судың құрамындағы аммоний тұздарын: судағы ерітінділерін қыздырғанда аммиакты бөліп ыдырайтын әлсіз қышқылдардың тұздары $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4CN және т.б.; судағы ерітінділерін қыздырғанда ыдырамайтын күшті қышқылдардың тұздары $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , NH_4SCN деп екі топқа бөледі. Бұл тұздардан аммиакты бөлу үшін оларды кальций гидроксиді қатысында қыздырғанда айырылады:



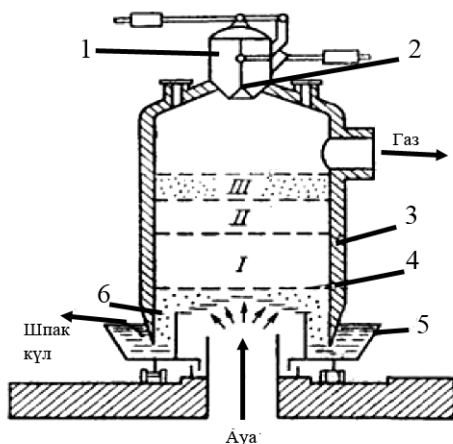
Бөлінген аммиак аммиакты су аммоний сульфатын және басқа аммоний тұздарын алу үшін қолданылады.

6.2. Қатты отынды газификациялау

Қатты отынды газификациялау – отынның органикалық бөлігіне тотықтырғыштықпен әсер етіп, жанатын газға айналдыру үдерісі.

Газға негізінен сапасы төмен қатты отындарды айналдырады. Мысалы, торф, сапасы төмен көмірлер, сланецтер, жартылай кокс, ағаш қалдықтары және т.б. Бұлардың органикалық массасы генератор газына айналып, минералдық бөлігі қатты шлак түзеді. Генератор газының құрамы және қасиеттері үрлеуге қолданылатын тотықтырғыштардың табиғатына және жұмыс істейтін режиміне байланысты. Қатты отынды газға айналдыру үшін ауа, су буы, су буының ауамен немесе оттекпен қоспасы қолданылады. Газификация жылдамдығы отынның қасиетіне оның бөлшектерінің өлшеміне, температураға, үрлейтін газификациялау агентіне және т.б. байланысты болады. Жылдам газға ағаш көмірі және кокс айналады. Отынның мөлшері аз болған сайын газификация жылдамдығы артады.

Отынның өлшемінің мөлшеріне қарай (25-100мм) газификацияны шахта типтес газ-генераторларда 900-1200°C жүргізіледі (*48-сурет*). Температура күлдің балку температурасынан аспау керек. Егер күлдер балқыса шлак түзіп, шахтадан шығуы қиындап, үдерістің режимін бұзады. Қатты отынның газификациясын шахта типтес газ-генератор



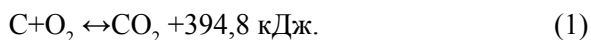
48-сурет. Генератордың сызбанұсқасы

- 1 – тиейтін қорап; 2 – бекітуші тетік; 3 – шахта; 4 – дөңгелек шарбақ;
 5 – тостаған; 6 – шлак; I – газификация аймағы; II – құрғақ айдау аймағы;
 III – құрғату аймағы;

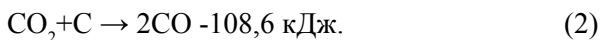
аппараттарында жүргізеді. Шахта цилиндрінің диаметрі 3,5 м, биіктігі 4,5 м іші отқа төзімді кірпіштермен қапталған.

Шахтаның төменгі жағы айналып тұратын тостағанға түсірілген. Тостаған суға толтырылған, ол гидравикалық кептеліс туғызады. Шахта судың түбіне дейін бармайды, ол ілулі тұрады. Тостаған (4) торға бекітіледі, ол арқылы тотықтырғыш агент беріліп тұрады. Газ-генератордың жоғарғы жағынан периодты түрде отынды салып, қақпағы жабылады. Содан кейін екінші конус арқылы камераға беріледі. Төменгі жағынан тотықтырғыш агент газ-генератор арқылы берілгенде көміртек жанып ол ақырындап төмен түседі. Түзілген күл тор (4) арқылы (5) тостағандағы суға түсіп сөнеді. Содан кейін шығарылып тасталады. Ауа газын алу үдерісін қарастырайық.

Газ-генераторға берілетін ауа (4) тордан өтеді. Шлак және күл зонасына кіріп қызады да оларды суытады. Ауадағы оттек отынның құрамындағы көміртекпен әрекеттесіп, газификация зонасында тотықтырады:



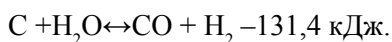
Ол генератор бойымен жоғары көтерілгенде қызған көміртекпен тотықсызданады:



Екі реакцияның жылу эффектісінің қосындысы оң сан, сондықтан газификацияны үздіксіз жүргізуге болады, яғни бірінші реакцияда бөлінетін жылу екінші реакцияға керек жылудан артық, сондықтан генератордағы отын біркелкі қызған күйде болады.

Қызған газ (I) зонадан (II) құрғақ айдау зонасына өтеді, онда отын қыздырылып, ұшқыш заттар бөлінеді. Кептіру зонасында (III) газдың жылуымен отын кебеді. Ауа газ-генератордың жоғары жағынан шығарылады. Оптималды 1000-1100°C температураны ұстап тұру үшін ауаға аз мөлшерде су буын қосады.

Су газы генератор ішіндегі қызған отынның арасымен су буын үрлегенде түзіледі:



Мұнда әрі көміртек оксиді, әрі сутек түзілетіндіктен оның жану жылуы жоғары болады. Су газы түзілу реакциясы эндотермиялық, сондықтан генератор тез салқындайды. Олай болмас үшін генераторға бір есе ауа, бір есе су буын үрлеп, бірде ауа газын, бірде су газын алады, сонда аралас газдар шығады, оның құрамы, (%): CO–30, H₂–16, CO₂– 4, CH₄–2, N₂– 48. Жылу беру қабілеті (Q = 6300 кДж/м³). Таза су газының құрамы, (%): CO – 50, H₂– 50 тұрады (10-кесте).

10-кесте

Генератор газдарының құрамы

Үрлеу	Генератор газы	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	Жану жылуы кДж/ м ³
Ауа	Ауа газы	30	5,0	4,0	1.0	60	4950
Су буы	Су газы	36	50	8,0	-	6,0	10000
Ауа+ су буы	Аралас газ	30	16	4,0	2,0	48	6300
Су буы+ оттек.	Оттекбу газ	66	31	1,0	1,0	1,0	9850

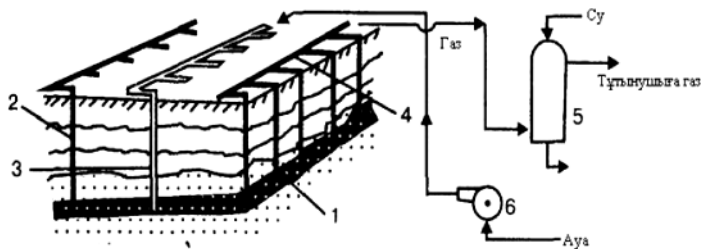
Аралас газын қатты отынның арасынан бу және ауа үрлеу арқылы алынады. Алынған газдың құрамы берілген бу мен ауаның қатынасына байланысты.

Оттек бу газын қатты отын арқылы оттегі мен будың қоспасын жіберу арқылы алынады. Мұның құрамында азот өте аз немесе болмайды, сондықтан бұл газдың жану жылуы жоғары болады. Генератордың қай түрі болмасын (“қайнау қабатында” “сүзу қабатында”) отын

генераторға жоғарыдан, үрлеу төменнен жоғары, яғни қарама-қарсы бағытта орындалады, генератор газы аппараттың жоғары жағынан үздіксіз, шлак төменде орналасқан тор арқылы шығарылады.

Газға айналдыру үдерісінің негізгі мақсаты: 1) күкірті мол қатты отындарды газға айналдырып, газды ыстық күйінде күкірт қосындыларынан тазарту, 2) химиялық шикізат алу 1) сутекті, 2) тотықсыздандырғыш газдарды, 3) синтез газды, 4) табиғи газдардың орнына жұмсалатын жану қызуы жоғары газды алу, газы жоқ аудандарды газбен қамтамасыз ету үшін арзан бағалы отындарды болашақта газға айналдыру.

1888 жылы Д. И. Менделеев көмірді жер бетіне шығармастан сол жатқан жерінде жанғыш газға айналдыруға болады деген ұсыныс жасаған. 1932 жылы Донбаста, Жер жүзінде бірінші болып жер астынан газ жасап шығару станциясы салынып, 1934 жылы алғашқы газ берілді. Көмірді газға айналдыру үшін, көмір пластасына қабатына екі штрек (скважина-ұңғыма) бұрғылайды, ара қашықтығы 25-30 м, штрек аралығындағы көмірді газға айналдыру үшін, бір жағынан қыздырған ауа, я оттектен су буының қоспасы үрленеді, екінші жағынан, жер астында түзілген жанғыш газ жер бетіне шығарылып, газ-гольдерлерде жиналады. Бұл әдістің бір кемшілігі алынған газда сутек және көміртек оксидінің аздығында, сондықтан жану жылуы аз, $Q=3000-4000$ кДж/м³. Жер асты генератор газының құрамы, (%): CO – 1,5; N₂ – 50; CO₂ – 18; H₂ – 13; CH₄ – 42. Мұндай газды сол жердегі ТЭЦ - ке жағуға қолайлы (49-сурет).



49-сурет. Көмірдің жер асты газификациясының сызбанұсқасы:

- 1 – көмір пласты, 2 – газ шығаратын ұңғыма, 3 – үрлеуші ұңғыма, 4 – реакциялық канал, 5 – газды тазалайтын скруббер, 6 – ауа үрлегіш.

6.3. Көмірді каталитикалық сұйылту

Көмір де мұнай сияқты көмірсутекті шикізат. Көмірдің мұнайдан айырмашылығы көмірде мұнайға қарағанда сутектің көміртекке

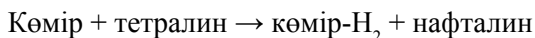
қатынасы аз, атап айтқанда, мұнайда $H/C=1,2$, ал көмірде $H/C=0,8$. Көмірге қосымша сутек мөлшерін қосу арқылы «синтетикалық мұнай» алуға болады. Мұны молекулалық сутекті немесе сутек доноры ретінде болатын органикалық қосылыстарды қолдану арқылы жүзеге асырады. Көмірді сұйылту молекулалық сутекті және сутек атомын жеңіл беретін органикалық еріткіштерді (тетралин, крезол және т.б.) активтейтін катализатор қатысында жүргізген тиімді. Көмірді каталитикалық сұйылту механизмі келесі сызбанұсқа түрінде берілген (50-сурет). Сұйылтудың бірінші сатысында көмір құрамында көп мөлшерде гетероатомдар бар және табиғаты ароматты жоғары молекулалық қосылыстар болып табылатын асфальгендерге айналады. Түзілген реакциялық қабілетті радикалдар сутек атомын қосып, тұрақты өнімдерге не болмаса, полимерге өзгереді. Өзгеру жылдамдықтарының арақатынасы қолданылатын катализаторлардың табиғатымен анықталады. Активтілігі жоғары гидрлеуші катализаторлар жеңіл көмірсутектерінің түзілу реакциясын жылдамдатады.



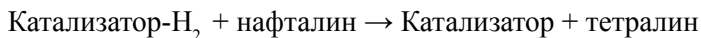
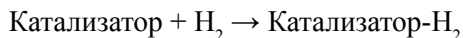
50-сурет. Көмірді каталитикалық сұйылту сызбанұсқасы

Қышқылдық типті катализаторлар жоғары молекулалық өнімдердің түзілуіне әкелетін қосымша поликонденсация және полимерлену реакцияларының жүруін қамтамасыз етеді. Көмірді каталитикалық сұйылтудың қазіргі технологияларының негізгі кемшіліктері: үдерістің өнімділігі төмен, жоғары сутек қысымын қолдану, үдеріске қайтадан катализаторды пайдалану үшін бөлу. Бұл кемшіліктерді шешудің бір жолы – кендік материалдар негізіндегі арзан катализаторларды таңдау. Оларды қолданғанда сұйылту үдерісінің қатты қалдығынан катализаторды бөлудің техникалық қиын және уақытты көп алатын операцияларынан құтылуға болады. Үдерісті арзандатудың келесі жолы сұйылту

үдерісіндегі молекулалық сутекті синтез газға алмастыру. Көмірді құрамында темір бар кендік катализаторлармен (пирит, пирротит, магнетит) сутек-донорлы еріткіштер қатысында сұйылту үдерісі тиімді екені анықталды. Бұл үдерістің негізі көмірді сұйылту молекулалық сутек қатысында емес, органикалық еріткіштер молекуласынан (мысалы, тетралин нафталинге дейін дегидрленеді) сутек атомын ауыстыру арқылы жүзеге асырылады:



Катализатордың рөлі негізінен еріткіштің жоғалтқан Н-донорлы қасиетін (нафталинді тетралинге дейін гидрлеу) қалпына келтіру болып табылады:



Гидрлеу үдерісінде құрамында күкірт, оттег, азот бар қосылыстар гидрленеді. Осы үдерістердің нәтижесінде пайда болған жеңіл көмірсутектердің құрамындағы $\text{S}_2\text{O}_3\text{N}$ азайып H_2S , H_2O және NH_3 түрінде бөлініп шығады. Гидрлеу үдерісі $380\text{--}550^\circ\text{C}$ температурада және $20\text{--}70$ МПа қысымда жүреді. Катализатор ретінде MoS_3 , Fe, Cr және басқа металдар қолданылады. Технологиялық үдерістерді өзгертіп, активті катализатор қолдана отырып гидрогендеу үдерісін мақсатты өнім алуға бағыттауға болады. Бұрын сұйық өнім алу үшін гидрогенизация үдерісін екі сатыда жүргізді: әуелі сұйық фазада жоғары қысымда $380\text{--}400^\circ\text{C}$ гидрлейді, содан кейін фенолдық фракцияны бөліп тастап әрі қарай бу фазасында $30\text{--}60$ МПа қысымда $400\text{--}500^\circ\text{C}$ температурада гидрлейді. Соңғы өнім – бензин, энергетикалық газ.

Осылай екі сатылы гидрогендеу жолымен жоғары қысымда, сутектің көп шығынымен сұйық отын алу – экономикалық тиімсіз. Гидрогендеу әдісімен сұйық отын алудың алдағы мақсаты – сутек қысымын азайту. Бұл жоғары активті катализатор қолдану арқылы іске асады.

Қазіргі кезде осы салада көп ғылыми-зерттеу жұмысы жүргізіліп жатыр. Жапонияда сутек қысымын 120 атм-ға дейін, Ресейде Жанғыш қазбалар ғылыми-зерттеу институтында 100 атм-ға дейін төмендеткен. Отандық ғалымдардың ғылыми ізденістері Жаңа химиялық технологиялар мен материалдар ғылыми-зерттеу институты негізінде жүргізіліп, нәтижесінде қысымды $35\text{--}50$ атм-ға дейін төмендетілді және осы бағыттағы жұмыстар жалғастырылуда.

Бақылау сұрақтары

1. Қатты отынды химиялық өңдеудің негізгі әдістерін атаңыздар.
2. Кокстелінетін көмір және ұшқыш затар деген не?
3. «Шикі бензол» құрамына қандай қосылыстар кіреді?
4. Тура кокс газына аммиак қосылыстарын неліктен және қандай тұздар түрінде бөледі?
5. Кокс пештерін қыздыру үшін қандай отындар қолданылады?
6. Қандай үдеріс газификациялау деп аталады?
7. Газ-генератордың сызбанұсқасын көрсетіңіз.
8. Көмірді каталитикалық сұйылтуда қандай катализаторлар қолданылады?
9. Каталитикалық сұйылту үдерісінің химизмі қандай?

7-БӨЛІМ

СҰЙЫҚ ОТЫНДЫ ӨНДЕУ

7.1. Мұнай және мұнай өнімдерінің құрамы және қасиеті

Шикі мұнайды алғаш рет 1880 жылы өндірген, содан бері оны өндіру экспоненциалды түрде өсуде. Шикі мұнай – құрамында жүздеген компоненттер бар химиялық заттардың қоспасы. Мұнай – судан жеңіл, түсі ашық сары түстен қара қоңыр түске дейін болатын май тәрізді сұйықтық. Мұнай негізінен көміртектен (85-86%), сутектен (12-14%) және өзара байланысқан әртүрлі көмірсутектер – алкандар, циклоалкандар, арендерден тұрады. Сонымен бірге, аздаған мөлшерде құрамында азот, оттегі, күкірт бар заттар және механикалық қоспа болады.

Мұнайдың көмірсутекті бөлігінің құрамы: алкандар (50-70%), циклоалкандар (30-60%), оның ішінде моноциклді (циклопентан, циклогексан) көп, алкендер жоқ, алкандар және циклоалкандармен салыстырғанда арендердің үлесі (15-20%) төмен. Парафинді көмірсутектердің $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ -тен $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ -ға дейін газтәрізді, олар мұнайда еріген күйде болады. Мұнайды өндіргенде, қысым төмендейді де, газдар мұнайдан жолай газдар түрінде бөлінеді. Сұйық парафинді көмірсутектер $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ -ден $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ -ке дейін мұнайдың негізгі сұйық массасын және оны өңдегенде алына-тын сұйық фракцияны құрайды. Қатты парафинді көмірсутектер $\text{C}_{34}\text{H}_{70}$ және одан жоғары көмірсутектер мұнайда еріген, әрі бөлінуі мүмкін.

Нафтенді көмірсутектер мұнайда циклопентан және циклогексан туындылары түрінде болады. Ароматты көмірсутектер мұнайда аздаған мөлшерде бензол және оның гомологтары: толуол, ксилол түрінде кездеседі.

Мұнай құрамындағы әртүрлі көмірсутектердің мөлшеріне байланысты *парафинді* (Жаңажол, Ембі, Қаражамбас, Баку мұнайы), *парафинді-нафтенді* (Грозный, Сурухан), *нафтенді-ароматты* (Майкоп), *парафинді-нафтенді-ароматты* (кейбір Майкоп) деп бөлінеді.

Мұнайдың органикалық бөлігіне көмірсутектермен қатар көміртек, сутек, күкірт, оттектің жоғары молекулалық қосылыстары болып табылатын шайырлар мен асфальтендер, күкірт қосылыстары, нафтенді қышқылдар, фенолдар, азотты қосылыстар – пиридин, хинолин, әртүрлі аминдер және т.б. кіреді. Бұл заттардың барлығы мұнайға қажет емес, бөгде заттар болып табылады. Бұлардан тазарту үшін арнаулы қондырғылар қажет. Мұнай өңдегенде, мұнай өнімдерін қолданғанда

аппараттың коррозиясын тудыратын күкіртті қосылыстар өте зиян. Мұнай құрамындағы күкірттің мөлшеріне байланысты *аз күкіртті* (0,5%-ға дейін), *күкіртті* (0,5-2,0%) және *көп күкіртті* (2,0%-дан жоғары) деп бөлінеді.

Сонымен бірге мұнай құрамындағы парафиндерге байланысты: аз парафинді (1,5%-ға дейін), парафинді (1,5-6,0%) және жоғары парафинді (6,0%-дан жоғары) деп бөлінеді.

Мұнай құрамында механикалық бөгде заттар: су, құм, топырақ, минералды тұздар, күл және т.б. бар. Мұнай құрамындағы су екі: тұндыру арқылы оңай бөлінетін, тұрақты эмульсия түрінде болады. Суды арнаулы әдістермен бөледі. Мұнай құрамындағы минералды тұздар суда еріген түрде ($MgCl_2$, $CaCl_2$) кездеседі. Мұнай тазалағаннан кейін оның құрамында 0,1-0,3% су және 10-40 мг/л хлорлы тұздар болуы керек.

Мұнайдың фракционды құрамы – қайнау температурасы бойынша фракцияларға бөлінуі. Фракционды құрамы мұнайдың сапасын бағалауға және оны одан әрі өңдеуге әдістерді таңдауға мүмкіндік береді.

Мұнайдың қасиеті оны өңдеу және қолданылу үшін маңызды. Ол оның құрамына тәуелді. Көптеген мұнайлардың тығыздығы $20^{\circ}C - 820-970 \text{ кг/м}^3$. Мұнайдың (1 моль) орташа салмағы – 250-300. Мұнайды түтік арқылы тасымалдауға жұмсалатын энергияны тұтқырлық және тығыздық шамалары арқылы анықтайды. Мұнайдың тұтқырлығы бірдей емес, температура артқанда тұтқырлық шамасы төмендейді. Қату температурасы $10^{\circ}C$ -тан $-20^{\circ}C$ дейін өзгереді. Жану температурасы – 39 800 – 44 000 кДж/кг. Мұнай және мұнай өнімдерін өндегенде және қолданғанда: кристаллдану, лайлану, қату, тұтану және өздігінен тұтану, ұшқындану температуралары сияқты қасиеттері маңызды рөл атқарады.

Мұнайды өндегенде алынатын өнімдер: отындар (сұйық және газтәрізді), майлағыш майлар және консистентті жаққыштар, еріткіштер, жеке көмірсутектер – этилен, пропилен, метан, ацетилен, бензол, толуол, ксилол және т.б., қатты және жартылай қатты көмірсутектер қоспасы (парафин, вазелин, церезин), мұнай битумдары және пектер, техникалық көміртек (күйе), мұнай қышқылдары және оның туындылары. Мұнай сұйық отындары: мотор және қазандық болып бөлінеді. Мотор отындары: карбюраторлы, реактивті және дизелді түрлерге бөлінеді. Карбюраторлы отындарға авиационды, автомобилді бензиндер, ал тракторлы отындарға лигроин, керосин, ал дизелді отындарға сығылу арқылы іштен жанатын поршенді двигателдерде қолданылатын газойлдер, со-

лярлы фракциялар жатады. Қазандық отындар: мазут және басқа мұнай қалдықтары.

Бензиннің детонациялық сипаттамасы стандартты бірцилиндрлі двигателде ауыспалы қысым кезінде анықталады және октан санының мәнімен бағаланады.

Октан саны – детонациялық тұрақтылықтың шартты өлшем бірлігі, изооктанның (2,2,4-триметил-пентан) н-гептанмен қоспасындағы проценттік (көлемдік) мөлшері. 1927 жылы енгізілген эмпирикалық шкала бойынша жеңіл детонирленетін н-гептанның октан санын – 0-ге тең деп алады, ал детонацияға тұрақтылығы жоғары изооктанның октан саны – 100-ге тең. Мысалы, детонациялық тұрақтылыққа сыналған бензиннің эквивалентті қоспасы 80% изооктаннан 20% н-гептаннан тұратын болса, онда бензиннің октан саны – 80-ге тең болады. Шкала енгізілгеннен уақыттан бері изо-октанның детонациялық тұрақтылығынан жоғары эталон табылған, қазіргі уақытта октанды шкала 120-ға дейін ұлғайтылған.

Өртүрлі көмірсутектердің октан саны көрсеткендей, алкандар қатарында олардың тармақталуының артуы бойынша октан саны жоғарылайды және көмірсутекті тізбектің ұзындығы артқанда төмендейді. Алкандарға қарағанда алкендердің октан саны жоғары және молекуланың ортасына қарай қос байланыс ығысқан сайын жоғарылайды. Сонымен бірге алкандармен салыстырғанда циклоалкандардың октан саны жоғары. Ароматты көмірсутектердің октаны саны өте жоғары: н-пропилбензол – 105, этилбензол – 104, толуол – 107 тең.

Бензиннің октан санын жоғарылату мақсатында бензин құрамындағы көмірсутектердің изомеризациясы мен ароматизациясына жету үшін бензинді жоғары октанды өнімдер изооктан, изопентан, этил-бензол және т.б. араластырады, сонымен бірге антидетонаторлар қосады, оның ішінде тетраэтил қорғасын $Pb(C_2H_5)_4$ кеңінен қолданылады. Тетраэтилқорғасынды өндірістік масштабта шығару 1923 жылы басталды. Оны бромэтил және монохлор нафталинмен қоспа түрінде қосады. Мұны этил сұйығы деп атайды. Көлемі 1 л бензинге 3 мл этил сұйығын немесе 1 кг бензинге 4 мл этил сұйығын қосқанда бензиннің октан саны 70-тен 90-ға дейін көтеріледі. Этил сұйығы өте улы, сондықтан этил сұйығымен және этилендірілген бензинмен жұмыс істегенде техникалық қауіпсіздікті сақтау керек.

Дизель отындарының қасиеті цетан санымен анықталады. *Цетан саны* – цетан ($C_{16}H_{34}$) мен α метилнафталиннің ($C_{10}H_7-CH_3$) көлемдік

пайызымен өлшенетін қоспасы. Цетанның цетан санын 100 деп, ал α метилнафталиндікін 0 деп қабылдаған. Дизельдік отындардың цетан саны 40 пен 50-дің арасында болады. Цетан саны неғұрлым жоғары болса, дизельді отын сапасы да жақсы болады.

7.2. Мұнайды өндеуге дайындау және негізгі өндеу әдістері

Мұнайды мұнай өнімдеріне өндеу: дайындау, біріншілік және екіншілік өндеу үдерістері сияқты бірнеше сатылардан тұрады.

Дайындау. Жер қыртысынан өндірілген мұнайды өндеуге дайындау үшін механикалық бөгде заттардан, еріген тұздардан, судан тазарту және құрамы бойынша тұрақтандыру операциялары жүргізіледі. Бұл операциялар тікелей мұнай өндіру кен орындарында және мұнай өндеу зауыттарында жүзеге асырылады. Жер қойнауынан өндірілген шикі мұнайдың құрамында ілеспе газдар ($50-100 \text{ м}^3/\text{т}$), пласталық су ($200-300 \text{ кг}/\text{т}$), еріген минералды тұздар ($10-15 \text{ кг}/\text{т}$) болады. Олар мұнайды тасымалдауға, сақтауға, өндеуге кері әсер етеді. Сондықтан мұнайды өндеуге дайындау: ілеспе газдарды бөлу немесе мұнайды тұрақтандыру, тұзсыздандыру, сусыздандыру сияқты келесі операциялардан тұрады.

Мұнайды тұрақтандыру. Шикі мұнайда жеңіл көмірсутектер (C_1-C_4) едәуір мөлшерде еріген түрде болады. Мұнайды тасымалдағанда және сақтағанда олар бөлінеді де, мұнайдың құрамы өзгереді. Сондықтан газдардың, жеңіл бензин фракциясының шығынын болдырмау және атмосфераны ластаудың алдын алу үшін бұл өнімдерді мұнай өңделуге дейін бөліп алу керек. Мұнайдан жеңіл көмірсутектерді ілеспе газдар түрінде бөліп алу үдерісі мұнайды тұрақтандыру деп атайды. Мұнайды тұрақтандыру жағдайына байланысты тікелей өндіру орындарында өлшемді, мұнайды дайындау қондырғыларда, сығу станцияларында немесе газ өңдейтін зауыттарда сепарация әдісімен жүзеге асырылады. Мұнайдан ілеспе газдарды бөлу мұнай ағысының жылдамдығымен қысымы кезектесіп төмендейтін көпсатылы сепарациялы сепаратор – газ бөлгіштерде жүргізіледі. Нәтижесінде газдардың десорбциясы жүріп, газдар бөлінеді де, содан кейін ұшқыш сұйық көмірсутектерге конденсирленіп «газ-конденсаты» түзіледі. Сепарациялық әдіс кезінде мұнайда 2%-ға жуық C_1-C_4 құрамды көмірсутектер қалады.

Тұзсыздандыру және сусыздандыру. Мұнайды тұзсыздандыру және сусыздандыру үдерістері мұнайдың сумен түзетін эмульсиясын бұзумен байланысты. Бұл кезде өндірілетін орындарында табиғи эмульсияларды, ал зауыттарда еріген тұздардан мұнайды тазарту үшін бірнеше рет

сумен жуғанда алынған жасанды эмульсияны бұзу жүреді. Мұнайды бірінші сатысында өңдегенде сумен металл хлоридтерінің мөлшері 0,5-1% және 100-1800 мг/л, ал екінші сатысынан кейін 0,05-0,1 % және 3-5 мг/л төмендейді.

Мұнай эмульсияларын бұзу үшін механикалық (тұндыру), термиялық (қыздыру), химиялық және электрлік әдістер қолданылады. Химиялық әдісте қыздырылған мұнай эмульсиясын дезэмульгаторлармен өңдейді. Дезэмульгаторлар ретінде әртүрлі ионогенді емес БАЗ-дар: оксиэтилирленген май қышқылдары, метил және карбоксиметилцеллюлоза және т.б. қолданылады.

Мұнайды тұзсыздандыру, сусыздандыру қондырғылардың жұмыс істеу мерзімін арттырады және жылу, реагенттер, мұнай өнімдерін екіншілік өңдеу үдерістеріндегі катализаторлардың шығынын төмендетеді.

Негізгі өңдеу әдістері. Мұнайды өңдеу әдістерін: физикалық және химиялық деп екі топқа бөледі.

Физикалық әдістер – мұнайдың құрамына кіретін заттардың физикалық қасиеттерінің (қайнау, кристалдану температуралары, ерігіштігі және т.б.) әртүрлігіне негізделген. Мұнайдың жеке фракцияларының қайнау температураларының айырымына негізделген мұнай және мұнай өнімдерін айдау кеңінен таралған. Физикалық өңдеу әдістерінде химиялық реакция жүрмейді.

Химиялық әдістер – мұнай және мұнай өнімдерінің құрамындағы көмірсутектер температураның, қысымның, катализатордың әсерінен терең химиялық өзгерістерге түседі, нәтижесінде көптеген химиялық реакциялар жүріп жаңа заттар түзіледі. Осыдан физикалық және химиялық үдерістердің табиғаты әртүрлі, бірақ практикада оларды жүзеге асыруда ұқсастық бар. Бұл үдерістер негізі: өңделетін шикізатты жоғары температураға дейін қыздыру және түзілген өнімдерді бөлу сияқты екі операциядан құралады. Кейбір жағдайда химиялық үдерістер кезінде өнімдерді қыздырумен қатар олардың катализатормен жанасуы қажет.

Мұнай және мұнай өнімдерін қыздыру көбінесе түтікшелі пештерде жүргізіледі. Мұнайды айдау температурасы 320-350°C, ал химиялық әдіспен өңдегенде одан да жоғары температура қолданылады. Жоғары температурада мұнайдың көп бөлігі буға айналады.

Мұнай өнімдерін бөлу негізінен әртүрлі типті ректификациялық колонналарда жүргізіледі. Барботажды қалпақты колонналар кең тараған. Ректификациялық колоннаның ерекшелігі бір-біріне қойылған

қарапайым бірнеше колоннадан тұрады және олардан колоннаның биіктігі бойынша сынамалар алынады. Ректификациялық колонна жоғары немесе атмосфералық қысымда, сонымен бірге вакуумда жұмыс істейді.

Каталитикалық үдерістер әртүрлі конструкциялы жанасу аппараттарында жүзеге асырылады. Бұл үдерістерде катализатор өте жылдам белсенділігін жоғалтады, сондықтан жанасу түйіндеріне жанасу аппараттары мен регенераторларды қосады. Жанасу аппараттары мен регенераторлар катализатордың сүзілуші, қайнаушы қабатымен және қозғалмалы катализатормен пайдаланылады. Сонымен бірге қондырғыда аталған негізгі аппараттармен қатар жылу алмастырғыштар, конденсаторлар және басқа аппаратуралар қарастырылған.

Мұнайды біріншілік өңдеу. Мұнайды әрбіреуі көмірсутектердің қоспасы болып табылатын жеке фракцияларға бөлу үшін біріншілік үдерістер жүргізіледі. Мұнайды біріншілік айдау – мұнайды өңдеу үдерісіндегі бірінші технологиялық үдеріс. Біріншілік айдау қондырғылары әрбір мұнай өңдеу зауыттарында бар.

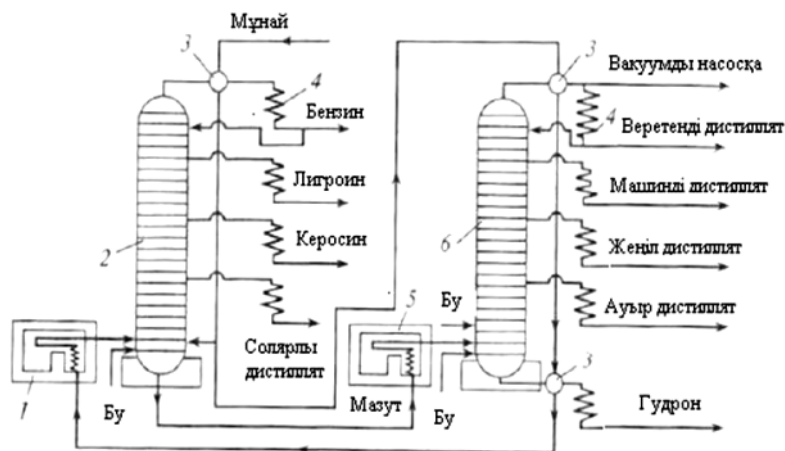
Айдау немесе дистилляция деп бастапқы қоспадан және өзара қайнау температуралары бойынша ерекшеленетін, бір-бірінде өзара еритін сұйықтықтардың қоспасын фракцияларға бөлу үдерісін айтады. Айдау кезінде қоспа қайнауға дейін қыздырылғанда аздап буланады, нәтижесінде бастапқы қоспамен салыстырғанда құрамы бойынша ерекшеленетін дистиллят және қалдық алынады. Қазіргі қондырғыда мұнайды айдау бірретті буландыруды қолдану арқылы жүргізіледі. Бірретті булану кезінде төмен қайнайтын фракциялар буға өтеді де, аппаратта қалады және жоғары қайнайтын фракцияның парциалды қысымын төмендетіп айдауды төмен температурада жүргізуге мүмкіндік береді.

Бірретті булану кезінде және одан әрі бу конденсациясында: құрамында төмен қайнайтын компоненттер бар жеңіл және бастапқы қоспамен салыстырғанда төмен қайнайтын компоненттер аз ауыр екі фракциялар түзіледі. Яғни, айдау кезінде бір фаза төмен қайнайтын, ал екінші фаза жоғары қайнайтын компоненттермен байытылу жүреді. Бұл кезде берілген температура аралығында қайнайтын соңғы өнімдерді айдау көмегімен алуға болмайды. Сондықтан бірретті буланудан кейін мұнайлы буды ректификациялайды.

Ректификация деп бу мен сұйықтықтың қарама-қарсы көпретті жанасуы есебінен қайнау температурасы бойынша ерекшеленетін сұйықтықтарды бөлудің диффузиялы үдерісін айтады.

Мұнайды біріншілік айдау қондырғысында бірретті булану және ректификация бірге жүреді. Мұнайды айдау үшін бір- және екісатылы түтікшелі қондырғыларды қолданады. Үдерісті жүргізуге қажетті жылуды түтікшелі пештерден алады.

Мұнай өңдейтін зауыттың жалпы сызбанұсқасына және өңдеуге түсетін мұнайдың қасиетіне байланысты айдауды атмосфералық түтікшелі (АТ) қондырғыда не болмаса атмосфералық және вакуумдық айдау бірге жүретін – атмосфералы-вакуумды түтікшелі (АВТ) қондырғысында жүргізеді (51-сурет).



51-сурет. Мұнайды айдауға арналған атмосфералы-вакуумды қондырғының сызбанұсқасы: 1, 5 – түтікшелі пештер; 2, 6 – ректификационды колонналар; 3 – жылу алмастырғыштар; 4 – конденсаторлар

Суретте көрсетілгендей мұнай айдауға жылу алмастырғыш арқылы түседі, мұнда ол айдау өнімдерінің жылуымен 170-175°C-қа дейін қыздырылады да, түтікшелі пешке (1) жіберіледі. 350°C-қа дейін қыздырылған мұнай атмосфералық қысымда жұмыс істейтін колоннаның (2) буландырғыш бөлігіне келеді. Мұнда мұнайды бірретті буландыру жүреді. Қызған түтікшелі пеште қысымның шұғыл төмендеуі салдарынан мұнай бірден буланады; бұл кезде жылудың біраз бөлігі жұмсалады. Төмен қайнайтын фракцияның буы жоғары көтерілгенде төмен аққан сұйықпен жанасқанда салқындап аздап конденсирленеді. Бұл кезде сұйық қыздырылады да одан жеңіл фракциялар буланады, яғни сұйық ауыр ұшатын, ал бу жеңіл ұшатын

көмірсутектермен байытылады. Колоннаның биіктігі бойынша қатан белгілі температура аралықтарында құрамы әртүрлі дистилляттар алынады. Мәселен, 300 – 350⁰С-та солярлы май, 200–300⁰С-та керосин, 160–200⁰С-та лигроин фракциялары конденсирленеді. Колоннаның жоғары бөлігінен бензин буы шығарылып, жылуалмастырғышта (3,4) салқындатылады және конденсирленеді. Сұйық бензиннің біраз бөлігі колонна (2) жіберіледі. Оның төменгі бөлігінде мазут жиналады. Ол одан әрі майлағыш май алу үшін вакуумда жұмыс істейтін екінші ректификациялық колоннаға (6) жіберіледі. Мазутты айдауда жоғары температура эсерінен көмірсутектердің айырылуын болдырмау мақсатында вакуумды қолданады. Алдын ала мазутты 400-420⁰С-қа дейін қыздыру үшін екінші түтікшелі пешке (5) жібереді. Түзілген булар ректификация колоннасына (6) түседі де, 5,3-8,0 кПа қалдық қысымды қамтамасыз етеді. Колоннадан төмен аққан булануға ұшырамаған сұйық жеңіл компоненттердің булануын жеңілдету және колоннаның төменгі бөлігінің температурасын төмендету үшін өткір су буымен үрлейді. Мазутты вакуумды айдау өнімдерінің ассортименті өндеу вариантына (май немесе отын алу) байланысты. Май алу сызбанұсқасы бойынша жеңіл, орташа және ауыр май дистилляттары, ал отын алу сызбанұсқасы бойынша каталитикалық крекинг немесе гидрокрекинг үдерісінің шикізаты болатын бір фракция вакуумды газойль алынады. Колоннаның төменгі бөлігінен айдау қалдығы гудрон шығарылады. Гудронды термиялық крекинг, кокстеу, тұтқырлығы жоғары майлар және битум өндірісінде шикізат ретінде қолданады.

Тура айдау өнімдерінің құрамы және шығымы үдерістің типіне, айдалатын мұнайдың құрамына байланысты. Мұнайдың фракциялық құрамы атмосфералық қысымда қайнау температурасы 80-350⁰С аралығында анықталады (11-кесте).

11-кесте

Мұнай фракциялары (дистилляттары)

Дистиллят	Бөлу температурасы, °С	Шамамен алынған мұнай массасына шаққандағы шығым, %
Бензин	170-ке дейін	14,5
Лигроин	160-200	7,5
Керосин	200-300	18,0
Газойл	300-350	5,0
Қалдық мазут	350-ден жоғары	55,0

Жоғарыда атап көрсеткендей, мазутты вакуумды айдау өнімдерінің ассортименти әртүрлі сортты майлар немесе отындар алу вариантына байланысты өңделеді. Май алу сызбанұсқасы бойынша жеңіл, орташа және ауыр май дистилляттары алынады. Олар одан әрі арнаулы тазартуға ұшырайды және содан кейін бірнеше сортты майлар алу үшін әртүрлі арақатынаста араластырады. Сонда алынған өнімдердің шығымы (12-кесте) берілген.

12-кесте

Мазут фракциялары

Дистиллят	Бөлу температурасы, °С, 60-80 мм.сын.бағ.	Шамамен алынған шығым, %
Веретен (ұшқыш) майы	230-250	10-12
Машина майы	260-305	5
Жеңіл цилиндр	315-325	3
Ауыр цилиндр	350-370	7
Гудрон қалдық	370 жоғары	27-30

Мұнайды екіншілік өңдеу. Мұнай және мұнай өнімдерін жоғары температурада химиялық өңдеу әдісі алынатын өнімдердің шығымы мен құрамын өзгертуге мүмкіндік береді. Химиялық өңдеу әдістерінде бастапқы шикізат молекуласының құрылысын өзгертетін екіншілік деструкциялық үдерістер жүреді. Екіншілік мұнай өңдеу үдерістері: *қолданысына байланысты* (жоғары қайнайтын фракциялардан жеңіл қайнайтын фракциялардың шығымын арттыру мақсатында жүргізілетін – крекинг, шикізаттың көмірсутектік құрамын өзгерту мақсатында жүргізілетін – риформинг, жеке көмірсутектерді синтездеу – алкилдеу, мұнай өнімдерінен бөгде заттарды бөлу – гидротазалау үдерістері); *үдерістің жүру жағдайына* байланысты (жоғары температурамен қысымда жүретін термиялық, жоғары температура мен катализаторлар қатысында жүретін каталитикалық үдерістер); *өңделетін шикізаттың күйіне* байланысты (сұйық, бу фазалардағы үдерістер).

Мұнайды біріншілік өңдеу арқылы алынған фракцияның (лигроиннен мазутқа дейін) крекингінде бастапқы шикізаттың молекуласы одан да ұсақ молекулаларға айырылады. Бұл кезде молекуланың айырылуымен қатар молекуланың іріленуіне әкелетін екіншілік синтездеу үдерістері жүреді. Мұнайды тура айдаумен салыстырғанда крекингтің бірқатар артықшылығы бар. Мәселен, крекинг кезінде бензиннің шығымы 40-50 және кейбір жағдайда 70%-ды құрайды. Ал екінші

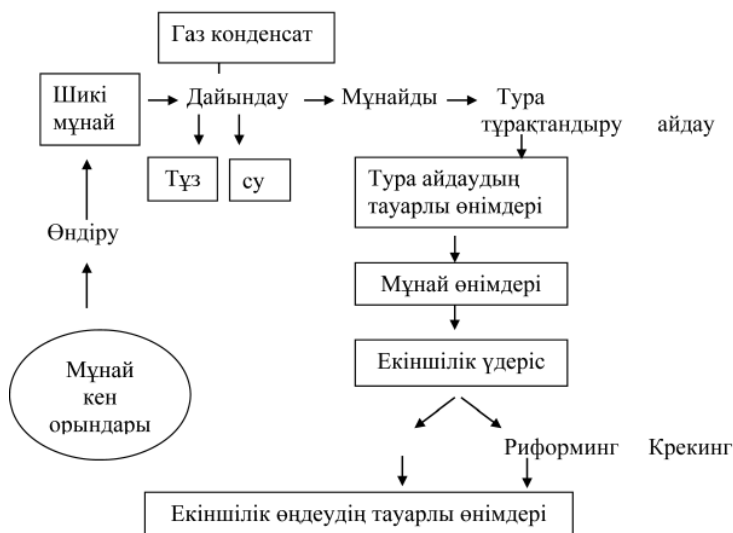
жағынан крекинг кезінде бензинмен қатар химия өнеркәсібінде шикізат ретінде қолданылатын газтәрізді көмірсутектер де алынады.

Крекингтің әртүрлілігінің бірі риформинг үдерісі – октан саны төмен бензиннің немесе лигроиннің крекингі болып табылады.

Отандық мұнайды өңдеу. Мұнай кен орындарын геологиялық барлау жұмыстары кең көлемде ұйымдастырылған, ал оны өндіру мен өңдеу жұмыстары жеткілікті ұйымдастырылмаған. Өйткені республикада қолданылатын технологиялық үдерістер қазіргі заман талабына сай келмейтін қондырғыларда жүргізіледі. Сондықтан республикада өндірілген мұнай ішкі нарықты толық қамтамасыз ететін көлемде өңделмейді, тек сыртқа шикізат түрінде шығарылады. Барлық өндірілетін мұнайдың 4,5-5 млн.т. Атырау мұнай өңдеу зауытында өңделеді. Мұнай өнімдеріне деген қалған сұранысты Батыс Сібір мұнайын өңдеумен жұмыс істейтін Павлодар және Шымкент мұнай өңдеу зауыттары қамтамасыз етеді.

Мұнай өңдеу және мұнайхимиясы салаларын дамыту үшін шикізатты отандық өндіріс орындарында өңдеудің мөлшерін арттыру керек. Сондай-ақ Қазақстан шикі мұнайды экспорттайтын елдермен бәсекелестікке түсе алмайды. Сондықтан шикізатқа қарағанда әлемдік рынокта жоғары сұранысқа ие өңдеу өнімдерін көптеп шығару қажет.

Сонымен мұнай және мұнай өнімдерін өңдеудің жалпы сызбанұсқасын келесі түрде беруге болады:



52-сурет. Мұнай өңдеудің жалпы сызбанұсқасы

Қазақстанда үш мұнай өңдеу зауыты жұмыс істейді.

Атырау мұнай өңдеу зауыты – республикадағы ең көне кәсіпорын. Өндірістің соңғы модернизация-сы өткен ғасырдың 60 жылдарында жүргізілген. Жылдық өңдеу көлемі 4,5-5 млн т., өңдеу тереңдігі 54,9 %. Технологиялық құралдардың моралдық және физикалық тозуына байланысты атмосфераға көмірсутектердің шығарылуы жылына 13,7 мың т., оның ішінде күкіртті ангидридтің үлесі 2,5 мың т. Жоспарланған реконструкциядан кейін мұнай өңдеу көлемі жылына 6 млн.т. болу керек, сонымен бірге терең өңдеу есебінен өнімдердің жаңа түрлерінің: майлар, парафин, кокс және т.б. өндірісі жолға қойылады.

Шымкент мұнай өңдеу зауыты – қазіргі технологияларға негізделген зауыт. Қазіргі уақытта жылдық қуаттылығы жобаланған 12 млн.т. орнына 8 млн.т. құрайды, ал өңдеу тереңдігі жобаланған 85% орнына 59%. Мұнда қосымша битум, алкилдеу, баяу кокстеу, риформинг, пропиленді концентрирлеу қондырғыларының құрылысын салу жоспарланған.

Павлодар мұнай өңдеу зауыты – өндіріс салаларының сапалық көрсеткіштері жоғары кәсіпорын. Мұнай өңдеу тереңдігі 82%. Өндірістің қуаттылығын жылына 13 млн.т. дейін арттыруға және жаңа өнімдер алуға мүмкіндік беретін зауыттың екінші кезегін іске қосу – негізгі проблема болып табылады.

Бақылау сұрақтары

1. Құрамы бойынша мұнай қандай кластарға бөлінеді?
2. Мұнайдың көмірсутекті, көмірсутекті емес, минералды бөліктері неден тұрады?
3. Қандай заттарды мұнай өнімдері деп атайды?
4. Өндірілген мұнайға тұрақтандыру, сусыздандыру, тұзсыздандыру операциялары не үшін жүргізіледі?
5. Октан саны деген не? Ол неге тәуелді? Октан санының жоғарылатудың қандай жолдары бар?
6. Мұнайды біріншілік өндеудің физикалық-химиялық негізі қандай?
7. Неліктен мазутты вакуумда айдайды?

7.3. Мұнайды деструктивті өндеу

Мұнайды біріншілік өндеу нәтижесінде құрамында болған заттарды жеке фракциялар түрінде бөледі. Ал мұнайды деструктивті өндеу

әдістері әртүрлі салаларға қажетті тауарлы өнімдер болып табылатын жаңа заттарды алуға мүмкіндік береді. Мұнай өңдеуде алғаш рет жылу әсерімен көмірсутектердің айырылуы арқылы жүретін термиялық үдерістер дамыған. Үдерістің жағдайына және орнына байланысты термиялық өңдеу: термиялық крекинг, пиролиз, кокстеу сияқты түрлерге бөлінеді.

Термиялық крекинг. Үдеріс 470-540°C температурада, 2-7 МПа қысымда жүзеге асырылады. Бұл жағдайда ыдырау реакциялары сұйық және бу фазаларда жүреді. Егерде үдеріс 550°C температурада 2-5 МПа қысымда жүрсе, бу фазалы крекинг деп аталады. Көмірсутектердің термиялық ыдырауы 380-400°C температурада басталады. Температура артқанда үдеріс кинетикалық аймақта жүретіндіктен крекинг жылдамдығы өседі. Тұрақты қысымда және шикізаттың айналу дәрежесінде крекинг температурасының жоғарылауы өнімдерде жеңіл компоненттердің мөлшерін арттырады, ауыр фракциялармен кокстың шығымын төмендетеді. Сондай-ақ қанықпаған көмірсутектердің мөлшерінің өсуімен газ шығымы артады. Қысым артқанда шикізаттың және крекинг өнімдерінің қайнау температуралары жоғарылайды. Қысымды өзгерту арқылы крекинг зонасының фазалық күйіне әсер етіп, үдерісті бу, сұйық және аралас фазаларда жүргізуге болады. Бу фазалы крекинг кезінде қысым крекинг өнімдерінің құрамына ерекше әсер етеді. Нәтижесінде қанықпаған көмірсутектердің гидрленуі, полимерленуі, ароматты көмірсутектердің конденсациялануы сияқты екіншілік реакциялардың жылдамдығы артады да, газ шығымы төмендейді. Ал сұйық фазалы крекинг үдерісіне қысым онша әсер етпейді. Аралас фазалы крекинг кезінде қысым шикізаттың гомогенделуіне әсер етіп, нәтижесінде газ сұйықтықта аздап ериді де, тығыздығын төмендетеді, ал газ фазасы тығыздалады. Термиялық крекингтің негізгі өнімдері: мұнайхимиялық синтездің шикізаты – көмірсутекті газ, крекинг бензин, термиялық газойль, керосинді-газойльды фракция, крекинг қалдық.

Термиялық крекинг бензинінің химиялық тұрақтылығы және октан саны (66-68) төмен. Детонациялық тұрақтылығы бойынша жанатын автомобилді двигателдерге қойылатын талапқа сәйкес емес. Автомобилді бензин ретінде қолдану үшін қосымша тұрақтандыру керек.

Пиролиз. Мұнайды термиялық өңдеудегі қатаң үдеріс. Пиролиз – мұнайхимиялық синтездің шикізаты жоғары бағалы төмен алкендерді

алу мақсатында атмосфералық қысымда, 700-1000°C температурада жүргізіледі. Алкендер алу үшін пиролиз үдерісінің шикізаты алкандар болып табылады. Қалыпты алкандар ыдырағанда келесі заңдылықтар орындалады: этан толығымен этиленге, пропан мен бутаннан этилен, пропилен, көміртек атомының саны төрттен жоғары көмірсутектерден этилен, пропилен, C_4 және одан жоғары алкендер алынады. Изоалкандардың пиролизі кезінде этиленнің шығымы төмен, керісінше, газ тәрізді алкандар көп түзіледі. Ал ароматты көмірсутектер баяу температурада балласт болып табылады да, қатаң жағдайда кокс және шайырға айналады.

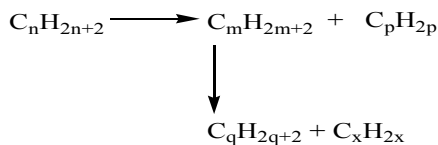
Пиролиз үдерісінің тереңдігі температура, қысым, жанасу уақытымен анықталады. Пиролизге жоғары температура қолайлы. Жоғары температурада пропанның пиролизі кезінде этилен мен пропиленнің шығымы артады. Сонымен бірге төмен температурада да пропиленнің шығымы максималды, бұл өнімде этиленмен пропиленнің арақатынасын реттеуге мүмкіндік береді. Көмірсутектердің пиролизіне қысым күшті әсер етеді. Қысым артқанда алкендердің мөлшері төмендейді, қалыпты алкандар мен ароматты көмірсутектердің мөлшері артады.

Кокстеу. Мұнай коксімен кең құрамды фракциялық дистиллят алу мақсатында мұнай фракцияларын ауа қатысынсыз ыдырату үдерісін кокстеу деп атайды. Мұнай коксі химиялық технологияда тотықсыздандырғаштар ретінде, металлургияда анодтар алу үшін, көміртекті материалдар дайындау өндірісінде шикізат ретінде қолданылады. Таза көміртек атом реакторларында нейтрондарды бәсеңдеткіштер болып табылады.

Костеудің өндірістік үдерістері: периодты, жартылай үздіксіз, үздіксіз болып үш типке бөлінеді. Сұйық фазалы термиялық үдерістерде кокстің түзілуі: арендер → шайырлар → асфальтендер → кокс → графит сызбанұскасы бойынша жүреді.

Термиялық үдерістердің механизмі. Мұнай көмірсутектері жоғары температурада әртүрлі өзгеріске ұшырайды. Молекулалық массалары төмен өнімдер түзетін біріншілік деструкциялық реакциялар, молекулалық массалары үлкен өнімдер түзетін изомеризациялану, конденсациялану екіншілік реакциялары жүреді. Реакция типтері және өзгеріс жылдамдығы, тереңдігі және кезектелінуі крекинг жағдайындағы әртүрлі кластағы көмірсутектердің тұрақтылығына байланысты.

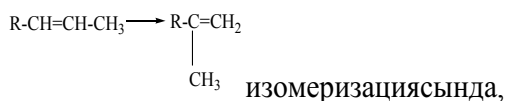
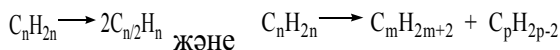
Алкандардың өзгерісі. Алкандардың термиялық деструкциясы:



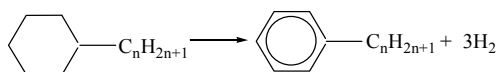
мұндағы, $n=m+p$; $m=q+x$.

Төмен молекулалы алкандардың байланыс энергиясы 315-370 кДж/моль тең болғанда, C–C байланысы бойынша деструкциясы кезінде байланыс энергиясы 380-410 кДж/моль тең C–H байланысының дегидрлену реакциясы да жүруі мүмкін. Сондықтан крекинг газының құрамында сутек болады.

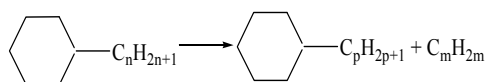
Алкенодердің өзгерісі. Алкендердің айырылу реакциясында төмен молекулалы алкендер, алкандар және алкадиендер түзіледі:



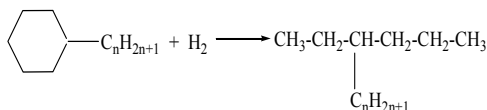
Нафтендердің өзгерісі. Бұл кезде дегидрлену реакциясы:



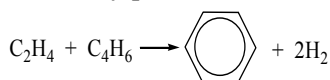
Деалкилрлеу реакциясы:



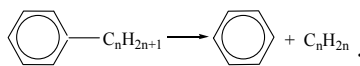
Циклдің үзілуімен гидрлеу реакциясы:



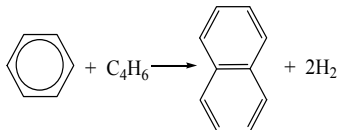
Ароматты көмірсутектердің синтезі және өзгерісі. Алкандармен алкадиендердің конденсациялану реакциясы:



Деалкилирлеу реакциясы:



Алкадиендермен конденсациялану реакциясы:



Бұл реакциялардың ішінде алкандармен алкендердің деструкциясы, ароматты көмірсутектердің өзгерісімен деалкилирлеу реакциялары радикалды-тізбекті, нафтендердің термиялық айырылу реакциясы молекулалық механизм бойынша жүреді.

Крекирленетін шикізаттың өзгеру тереңдігі және мақсатты өнім бензиннің шығымы температураға, жоғары температурамен қысымдағы реакциялық зонада шикізаттың болу уақытына тәуелді. Температура артқанда тұрақсыз ауыр көмірсутектердің деструкциясының жылдамдануы салдарынан алдымен бензиннің шығымы артады, содан кейін түзілген жеңіл көмірсутектердің газтәрізді өнімдерге дейін айырылуы нәтижесінде төмендейді. Жанасу уақыты артқанда алдымен бензин шығымы артады, содан кейін жоғарыда аталып өткен себептерге байланысты төмендейді. Бензиннің шығымына жоғары және тұрақты температурада қысымның әсері температураның әсеріндей болады. Сондықтан бензиннің шығымын арттыру үшін крекинг үдерісін баяу жоғары қысымда, ал газдың шығымын арттыру үшін төмен қысымда жүргізеді. Осыдан крекинг кезінде бензиннің максималды шығымына үдерістің кейбір оптималды параметрлерінің мәнінде жетісуге болады.

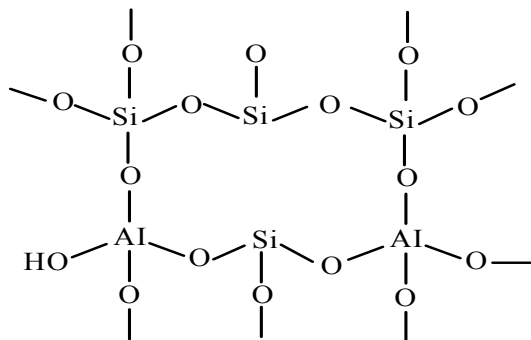
Каталитикалық крекинг. Каталитикалық крекинг үдерісінің мақсаты – температура мен қысымды төмендетіп, бензиннің шығымын және сапасын арттыру. Көмірсутектердің крекингінің активті катализаторы алюминий хлориді болып табылады. Крекингті алғаш рет AlCl_3 , AlBr_3 катализаторлары қатысында Ресейде Густавсон жүргізген. AlCl_3 катализаторында парафиндердің крекингі 100°C -та басталып, 200°C температурада жоғары жылдамдықпен жүреді. Бұл катализатордың кемшілігі алюминий хлоридінің көп мөлшерде жұмсалауы, регенерацияланбайды, ауадағы ылғалдың әсерінен айырылып хлорсутек түзеді, ол өз кезегінде аппаратураны коррозияға ұшыратады.

Қазіргі уақытта катализатор ретінде AlCl_3 -тен активтілігі төмендеу, бірақ аталған кемшілікті болдырмайтын алюмосиликатты катализа-

торлар (аморфты және кристалды) қолданылады. Бұл катализатордың артықшылығы жоғары механикалық мықты, химиялық және термиялық тұрақты, шикізатпен қайтымсыз химиялық әрекеттесуге түспейді, катализатор бетіне қонған коксті өртеу арқылы жеңіл регенерацияланады. Каталитикалық крекинг алюмосиликатты катализатор қатысында бу фазасында 400-500°C-та, атмосфералық қысымда жүреді. Шикізат ретінде қайнау температурасы 500°C-тан жоғары вакуумдық газойль қолданылады.

Алюмосиликатты катализатор – меншікті бетінің ауданы 400-1000 м²/г болатын түйіршіктелген зат. Химиялық табиғаты бойынша алюмосиликатты катализаторлар әлсіз қышқылдар болып табылады. Оларды п-диметиламиноазобензол индикаторы қатысында бутиламинмен титрлеуге болады.

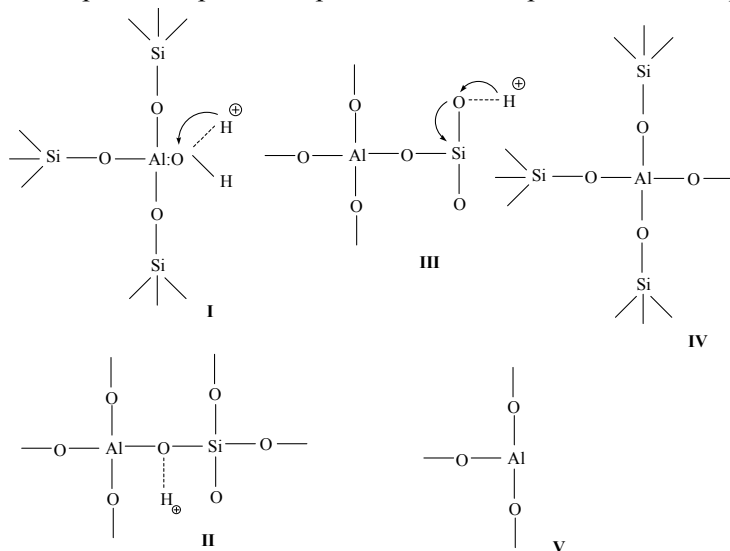
Аморфты алюмосиликаттардың кристалдық торын үшөлшемді поликремний қышқылының кристалдық торы ретінде қарастыруға болады, мұнда кремний атомының біраз бөлігі алюминий атомына алмасқан:



Алюмосиликатты катализатордың химиялық құрамын химиялық қосылыста болатын алюминий және кремний оксидтерінің қоспасы ретінде қарастырып, олардың химиялық формуласын $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ түрінде жазады. Жеке-жеке алып қарағанда алюминий оксиді де, кремний оксиді де және олардың механикалық қоспасы да крекинг катализаторы болып табылмайды. Бірақ кремний қышқылының геліне аздаған мөлшерде алюминий гидроксидінің аздаған гелін қосып, құрғатса, активті катализатор алынды. Катализатор активтілігінің химиялық байланысқан алюминий оксидінің мөлшеріне тәуелділігін Г. М. Панченков зерттеген. Катализатор активтілігінің максимумы 30% алюминий оксидінің мөлшеріне сәйкес келеді. Алюмосиликатты катализатордың құрамында химиялық байланысқан және

физикалық адсорбцияланған сулар бар. Физикалық адсорбцияланған су катализатордың активтілігін төмендетеді. Сондықтан оны 500-600°C температурада құрғату арқылы ұшырады. Химиялық байланысқан су каталитикалық әсердің механизмінде үлкен рөл атқарады, өйткені катализатордан суды толық бөлу (1000°C-та құрғатқанда) оның активтілігін жоғалтады.

Қазіргі түсінік бойынша алюмосиликатты катализаторда каталитикалық орталықтардың: 2 протонды және апротонды типі бар.



I, II, III – протондық орталықтар; IV, V – апротондық орталықтар.

Алюмосиликатты катализатордың протонды орталығының қатысында катализ қозғалмалы протон арқылы жүзеге асырылады. Бұл координациялық қанықпаған алюминий атомына хемосорбцияланған судың протоны (I құрылым), не болмаса алюминий атомына сорбцияланған гидроксил тобы (II құрылым) немесе бос протон (III құрылым). Барлық құрылымда координациялық қанықпаған алюминий атомының электрон-акцепторлық қасиетінің О-Н байланысты күшті поляризациялауының салдарынан протон қозғаламалы болады.

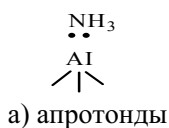
Апротонды орталықтарда каталитикалық активтіліктің тасымалдаушысы координациялық саны 5, 4 немесе 3 болатын координациялық қанықпаған алюминий атомы болып табылады.

Координациялық саны 3-ке тең алюминий атомының болуы өте сирек кездеседі (V құрылым), себебі мұндай атомдардың активтілігі өте

жоғары. Координациялық саны 4-ке тең алюминий атомы жиі кездеседі де, ол алюмооттекті AlO_4 тетраэдр түрінде болады (IV құрылым).

Әрекеттесуші көмірсутектердің молекулаларының катализатордың активті орталықтарымен әрекеттесу механизмі: активті орталықтың құрамына кіретін протондар көмірсутек молекулаларымен әрекеттесіп, оларды карбокатиондарға айналдырып, одан әрі өзгеріске ұшырайды. И. М. Колесников және Г. М. Панченков ұсынған полиэдрлер катализ теориясына сәйкес апротонды орталықтағы координациялық қанықпаған алюминий атомы электрон акцепторы болып табылады. Хемосорбция үдерісінде көмірсутек молекуласындағы реакциялық қабілетті электрондар координациялық қанықпаған алюминий атомының вакантты орбитальдарына өтеді. Бұл кезде түзілген көмірсутектердің катионрадикалдары одан әрі өзгеріске ұшырайды.

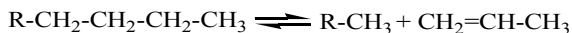
Алюмосиликатты катализаторлардағы протонды және апротонды орталықтардың болуы ИҚ спектроскопия көмегімен дәлелденген. Ол аммиактың немесе органикалық негіздердің алюмосиликаттың катализаторының бетіне адсорбциясын, негіздің апротонды (а) және протонды (ә) орталықтарымен әрекеттесу өнімі ретінде қарастырады:



Каталитиклық крекинг өнімдері. Крекинг өнімдері: газ, бензин, керосинді-газойлды фракция, крекинг – қалдық, кокс. Газ шығымы 4-7%, бензин 40-45%, шикізатпен үдерісті жүргізу температурасына байланысты катализатор бетінде түзілетін кокс мөлшері – 1-5%. Бензиннің химиялық құрамы: нафтенді көмірсутектер – 20-25%, қанықпаған – 5-6%, парафинді – 45-50%, ароматты көмірсутектер – 20-25%. Термиялық крекинг бензинінен каталитикалық крекинг бензинінің артықшылығы құрамында изоалкандармен ароматты көмірсутектердің мөлшері жоғары болғандықтан, диенді қосылыстармен күкірттің жоқ болуынан тұрақты болып табылады.

Көмірсутектердің каталитикалық крекингінің химизмі және механизмі.

Алкандардың өзгерісі. Каталитикалық крекинг кезінде алкан молекуласының айырылуы жүріп қарапайым алкан және молекулалық массасы төмен алкен түзіледі:



Сондай-ақ дегидрлену реакциясы жүріп олефиндер түзіледі. Термиялық крекингпен салыстырғанда каталитикалық крекингтің артықшылықтары бар:

1. Бір температурада (500°C) алкандардың каталитикалық крекингінің жылдамдығы термиялық крекинг жылдамдығымен салыстырғанда 40-60 есе жоғары.

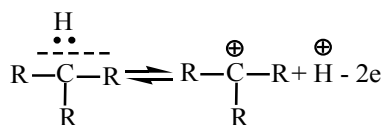
2. Алкандардың каталитикалық крекингінің сұйық өнімдері негізінен изокұрылысты. Яғни, каталитикалық крекингте интенсивті түрде изомеризация жүреді.

3. Каталитикалық крекингтің газтәрізді өнімдері негізінен (C₃, C₄) құрамды көмірсутектерден (пропилен, пропан, изобутилен, изобутан, бутеннен) тұрады. Ал термиялық крекингте C₁, C₂ құрамды көмірсутектер (метан, этан, этилен) болады.

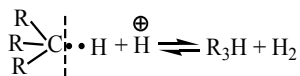
4. Таза алкандардың каталитикалық крекинг жылдамдығы олефиндердің іздерінің қатысында шұғыл артады.

5. Түзу тізбекті алкандарға қарағанда, изоалкандар жоғары жылдамдықпен крекингленеді.

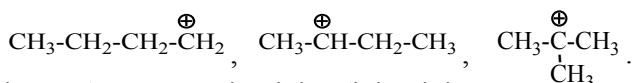
Каталитикалық крекингтің химизмінің осы барлық ерекшеліктері және катализатордың қышқылдық сипаты көмірсутектердің каталитикалық крекингінің карбокатиондардың түзілуі арқылы жүретіндіктен иондық механизммен жүретіндігі туралы жорамалға әкеледі. Бұл жорамалды американдық ғалымдар Хансфэрд, Гринсфельдер, Томас ұсынған. Карбокатион – оң зарядталған көмірсутекті ион, яғни алкан молекуласынан протонды және электрон жұбын үзіп алғанда пайда болады:



Сызбанұсқадан көрінгендей, карбокатион түзілуі үшін апро-тонды және протонды қышқылдық орталықтардың әсерінен алкан молекуласының C-H байланысының гетеролитикалық үзілуі жүреді:

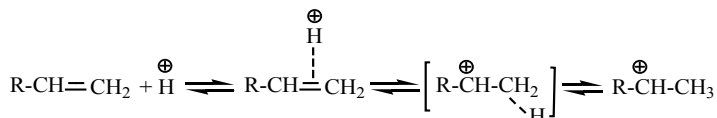


Карбокатиондар біріншілік, екіншілік, үшіншілік болуы мүмкін:



Үшіншілік карбокатион екіншілік, біріншілікке қарағанда тұрақты, өйткені үшіншілік көміртек атомдағы оң заряд үш алкилді топтың электрондарының ығысумен аздап компенсацияланады.

Каталитикалық орталықтардың протоны қос байланыстың π электрондарымен әрекеттескенде алюмосиликатты катализатордың бетінде олефиндер түзіледі:



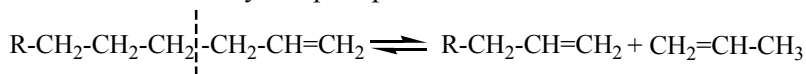
Түзілген карбокатион басқа көмірсутек молекулаларымен әрекеттеседі, не болмаса одан әрі ыдырайды. Бұл реакциялық тізбектің жалғасуына әкеледі.

Алкендердің өзгерісі. Алкандарға қарағанда алкендер едәуір жеңіл крекингіленеді. Мұның себебі катализатордың активті орталықтарында алкендердің хемосорбциялану қабілеті жоғары (лабильді π электрондардың есебінен) болуымен түсіндіріледі.

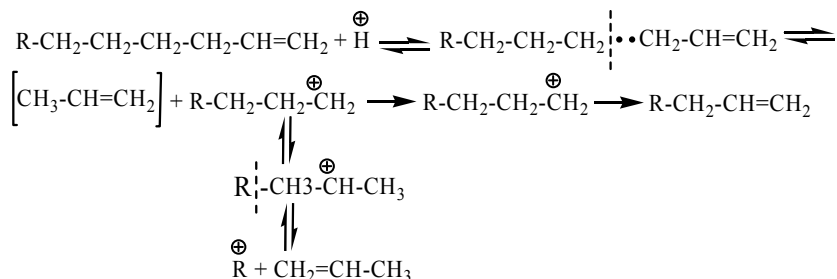
Термиялық крекингпен салыстырғанда алкендердің каталитикалық крекингінің жылдамдығы 2-3 есе жоғары болады.

Каталитикалық крекинг кезінде алкендер: крекинг, изомеризация, сутектің қайта таралуы, циклизация сияқты өзгерістерге ұшырайды.

Крекинг кезінде қос байланысқа қатысты β жағдайдағы C-C байланысының айырылуы арқылы жүреді. Бұл кезде алкен молекуласынан екі алкен молекулалары түзіледі:



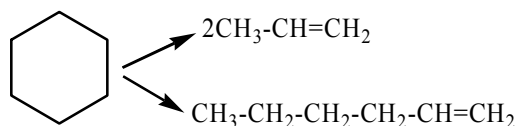
Реакцияның механизмі: алкен молекуласы катализатордың активті орталығына адсорбция-ланып, протонды қосып алып, карбокатионға айналады да, содан кейін β -байланыс бойынша айырылады:



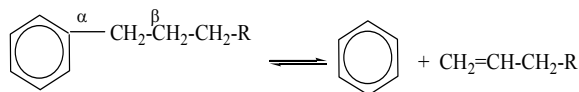
Осылай біріншілік карбокатиондар екіншілікке изомеризацияланады, содан кейін олардың ыдырауы жүреді, каталитикалық крекингтің газтәрізді өнімдерінде едәуір мөлшерде пропилен болады.

Нафтендердің өзгерісі. Нафтендердің каталитикалық крекингі термиялықпен салыстырғанда ~1000 есе жылдам жүреді. Нафтендер өзгеріске С-С – байланыс (сақина немесе бүйір тізбек), сонымен бірге изомеризация және дегидрогенизация реакциялары бойынша ұшырайды.

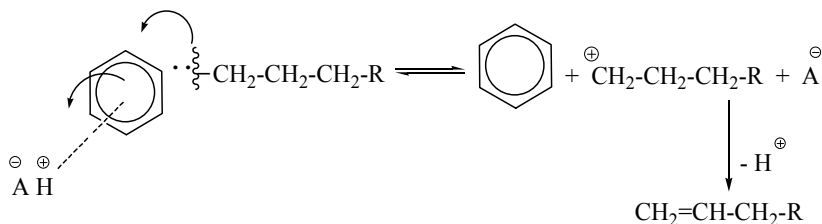
Айырылуы (қысқартылған сызбанұсқа):



Ароматты көмірсутектердің өзгерісі. Гольдролы ароматты көмірсутектер (бензол, нафталин) каталитикалық крекингте ешқандай өзгеріске ұшырамайды. Толуолдың крекингі төмен жүреді. Жоғары алкилбензолдар жеңіл крекингіленеді. Термиялық крекингтен ерекшелігі олар β-байланыспен емес, бүйір тізбектегі көміртек-көміртек α-байланысы бойынша айырылады:



Бұл катализатордың активті орталығымен бензол ядросының π-комплекс түзілуі туралы жорамал тұрғысынан түсіндіреді. Жорамалға сәйкес крекинг үдерісінде π комплекс катализатордың активті орталығымен бензол ядросының π-электрондары арасында түзіледі де, С-С α-байланыстың поляризациясына әкеледі және оның гетеролитикалық үзілуін жеңілдетеді:



Бүйір тізбектің үзілуімен қатар сақина бойынша (изомеризация) бүйір тізбектің ауысуы жүреді, бұл карбений – ионды теория

тұрғысынан түсіндіріледі. Термиялық және каталитикалық крекингте көмірсутектердің өзгерісінің химизмін салыстыру 13-кестеде берілген.

13-кесте

Көмірсутектердің өзгерісінің химизмін салыстыру

Көмірсутектер	Реакциялар	
	Термиялық крекинг (пиролиз)	Каталитикалық крекинг
1	2	3
Алкандар	1.С-С байланыс бойынша айырылу (газдарда C_1 , C_2 көмірсутектері басым)	1.С-С байланыс бойынша айырылу (газдарда C_3 , C_4 көмірсутектері басым)
	2.Төмен молекулалы алкандардың айырылуы	2. Дегидрлену 3. Изомерлену
Олефиндер	1.С-С байланыс бойынша айырылуы	1. С-С байланыс бойынша айырылуы
	2.Дегидрлену	1. Дегидрлену
	3.Полимерлену (қысымда)	3. Измерлену
	4.Диенді көмірсутектердің реакциясы, диенді синтез (қысымда)	4. Сутегінің қайта таралуы (гидродегидрленуі полимерлену) 5. Циклдену
Диолефиндер	Диенді синтез (қысымда)	Кокс түзілуге әкелетін гидродегидрополимерлен
Нафтендер	1.С-С байланыстың айырылуы	1. С-С байланыстың айырылуы
	2.Дегидрлену	2. Дегидрлену 3. Изомерлену
Ароматты көмірсутектер	1.Көп ядролы көмір сутектердің түзілуінің конденсациясы. 2.Алкилбензолдың С-С β -байланыс бойынша айырылуы.	1. Алкилбензолдың С-С α –байланыс бойынша айырылуы 2. Изомерлену

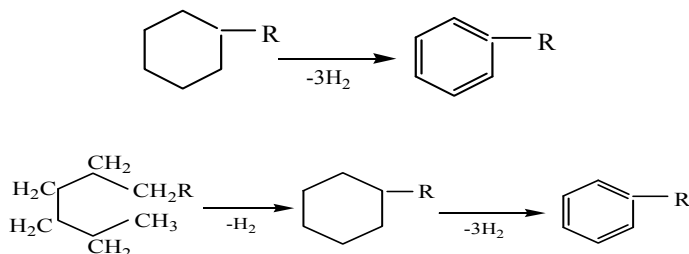
Термиялық және каталитикалық крекинг кезінде көмірсутектердің химиялық өзгеріске тұрақтылығы келесі қатарда болады:

Термиялық крекинг: парафиндер < олефиндер < нафтендер < алкиларендер < голоядролы ароматты көмірсутектер.

Каталитикалық крекинг: олефиндер < алкиларендер < нафтендер < парафиндер < голоядролы ароматты көмірсутектер.

Каталитикалық риформинг. Каталитикалық риформинг – мұнайды тікелей айдау әдісімен өндеген бензин және лигроин өнімдерін қайта өңдеу үдерісі. Каталитикалық риформингтің мақсаты бензиннің октан санын жоғарылату және мұнай-химиялық синтездің бағалы шикізаты ароматты көмірсутектерді (бензол, толуол, ксилол) өндіру. Октан саны жоғары бензин алу үшін шикізат ретінде 80-180°C фракция, ал ароматты көмірсутектер алу үшін қысқа фракцияларды: бензол алуда – 60-85°C, толуол алуда – 85-110°C, ксилол алуда – 110-140°C шикізат ретінде қолданады. Риформинг үдерісінде көмірсутек молекулалары құрамындағы көміртек атомдарының санының өзгеруінсіз қайта құрылымдық өзгерістерге түседі. Үдерістің негізінде циклоалкандардың дегидрленіп арендерге айналу

(Н. Д. Зелинский және оның мектебі ашқан), алкандардың дегидроциклизация (дегидрлену, қосарланып тұйықталу, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Б. Л. Молдавский ашқан) реакциялары жатыр:



Үдеріске қолданылатын катализатордың табиғатына байланысты каталитикалық риформинг келесі түрге бөлінеді:

1. Металл оксидтері негізіндегі катализатор қатысындағы үдеріс – гидроформинг. Үдерістің катализаторлары молибден, хром, кобальт оксидтері, температурасы 480-540°C, сутек қысымы 1-2 МПа. Платина катализаторына қарағанда оксидті катализаторлардың активтілігі төмен болғандықтан, бұл үдеріс қазіргі уақытта қолданылмайды.

2. Құрамында платина бар катализатор қатысындағы үдеріс – платформинг. Үдерістің катализаторы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ қондырылған платина (0,3-0,6%). Катализатордың қышқылдық активтілігін арттыру мақсатында HCl немесе HF (Cl немесе F -0,5-1,0%) активтейді. Тасымалдағыш ретінде аморфты алюмосиликаттар және цеолиттерде қолданылады.

Сонымен бірге құрамында платинадан басқа металдар: рений, иридий, кадмий, қорғасын, палладий, германий бар полиметалдық катализаторларда қолданылады. Катализатордың активтілігін, селективтілігін, термиялық тұрақтылығын арттыру мақсатында промотор ретінде сирек элементтер – иттрий, церий қосу ұсынылған.

Соңғы жылдары өте тиімді платина-рений катализаторы кеңінен қолданылуда. Бұл катализатор сутек қысымын 1-1,5 МПа дейін төмендетіп, бензин шығымын және сапасын көтереді. Рений тасымалдағыш бетіндегі платинаның рекристаллизациялануына кедергі келтіреді де, платинаның активті орталықтары ұзақ уақыт (1-2 жыл көлемінде) жұмыс істейді. Мұның себебі сутек қысымында катализатордың құрамындағы платина қатысында қанықпаған көмірсутектердің гидрленуі жүреді де, катализатордың активтілігін төмендететін аталған көмірсутектер негізінде кокстің түзілуін болдырмайды. Платформинг катализаторының ұзақ жұмыс істеуіне шикізат құрамындағы азот, күкірт қосылыстары, мышьяк, қорғасын әсер етеді. Азот қосылыстары қышқылдық орталықтардың активтілігін тежейді, ал күкірт қосылыстары платинаны қайтымды, мышьякпен қорғасын қайтымсыз улайды. Сондықтан платформинг шикізатының құрамында күкірт – 0,002%, азот – $0,5 \cdot 10^{-4} \%$, мышьяк, қорғасын мүлдем болмау керек. Катализатордың ұзақ мерзім жұмыс істеуі үшін платформинг шикізатын гидротазалайды және кептіреді.

Үдерістің негізгі өнімдері құрамында сутек бар газ және сұйық фракция – риформат. Сутек құрамында сутек бар циркулирлейтін газдың мөлшерін толықтыруға, ал газдың көп бөлігі мұнай өнімдерінің гидрокрекинг және гидротазалау қондырғыларына жіберіледі. Платформинг үдерісінде сутек концентрациясы 90% болса, үдерістен кейін оның мөлшері 0,7-1,5% құрайды.

Риформатты автомобиль бензинінің жоғары октанды компоненті (октан саны – 95) ретінде қолданады немесе ароматты көмірсутектерді бөлуге бағыттайды. Каталитикалық риформинг бензинінен бензол, толуол, этилбензол, ксилолдың барлық изомерлерін, нафталин және органикалық синтезде қолданылатын басқада өнімдерді бөледі. Көмірсутектерді бөлу үшін экстракция қолданылады. Платформинг үдерісінің жалпы сипаттамасы келесі *14-кестеде* көрсетілген.

Платформинг үдерісінің сипаттамасы

Сипаттамасы	Платформинг түрі	
	Жаксарту	Ароматизация
Үдерістің мақсаты	Бензиннің октан санын артыру	Жекеленген көмірсутектерді синтездеу
Шикізат	Тура айдаудан шыққан бензиннің кең фракциясы	Тура айдау бензинінің қысқа фракциясы
Температура °С	480-520	480-520
Үдерістің өнімі	85%	Бензол, толуол, ксилол
Қысым, МПа	3-4	2
өнімнің қолдану саласы	Автобензин, гидрокрекинг газы	Органикалық синтездің шикізаты

Платформинг үдерісі 470-540°C температурада және 2-4 МПа қысымда құрамында сутек бар газ ортада жүргізіледі. Риформингтің негізгі реакциялары қайтымды және эндотермиялық болып табылады. Сондықтан үдерісті қозғалмайтын қабаты бар катализаторда жүргізгенде ағыс барысында температура төмендейді де, тепе-теңдік айналу дәрежесінің және реакция жылдамдығының төмендеуіне әкеледі. Үдерісті жүргізудің оптималды жағдайын қамтамасыз ету үшін оны үш кезектесіп қосылған реакторларда (олардың әрбіреуіне жіберер алдында қоспаны алдын ала қыздырады) жүзеге асырады. Дегидрогенизация реакциясы эндотермиялық болғандықтан реакциялық қоспа жылдам салқындайды. Реакторлар арасында катализатордың мөлшері 15:35:50 арақатынаста болады. Катализатордың жалпы мөлшерінің жартысы салынған соңғы реакторда температураның өзгерісі үлкен емес, өйткені жылу бөліп жүретін гидрокрекинг өнімінің шығымы артады. Үш реактормен жұмыс істейтін риформинг қондырғысының жұмыс көрсеткіштері келесі 15-кестеде берілген.

Платформинг катализаторлары екі типті активті орталықтары бар бифункционалды: тасымалдағыштың қышқылдық активті орталығы және металдық активті орталық (платина атомы). Мұнай фракциясының көмірсутектері бұл активті орталықтарда терең өзгеріске ұшырайды. Бұл өзгерісті шикізаттың (тура айдалған бензин) және оның платформинг кезінде алынған өнімінің топтық құрамы көрсетеді.

Риформинг қондырғысының жұмыс көрсеткіші

Қондырғы жұмысының көрсеткіші	Реактор		
	1	2	3
емпература, °C:			
кіре берісте	502	502	502
шыққанда	433	472	496
Температураның түсуі, °C	69	31	6
Катализатор мөлшері, %	15	35	50
Октан саны	66,5	79,5	90,0
Негізгі реакция	Дегидрогенизация, дегидроизомеризация	Дегидрогенизация, дегидроизомеризация, гидрокрекинг ж/е т.б	Гидрокрекинг, дегидроциклизация

Көмірсутектік топтық құрамы

Көмірсутектер	Құрамы, %	
	Шикізат	Өнім
Ароматты	10	50
Нафтенді	40	4
Изопарафиндер	15	28
н-алкандар	35	18

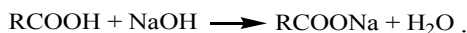
Кестеде көрсетілгендей платформинг үдерісі кезінде негізінен алкандармен нафтендердің өзгерісі жүреді де, нәтижесінде ароматты көмірсутектермен изоалкандардың мөлшері артып, платформаттың октан саны жоғарылайды.

7.4. Мұнай өнімдерін тазалау

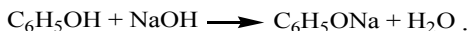
Мұнай өнімдерін тазалау — мотор отындарымен майланатын майлар өндірісінің соңғы сатысы. Айдағанда алынған және крекинг өнімдерінде реакциялық қабілетті қанықпаған көмірсутектер, күкіртті және азотты қосылыстардың болуы отынның қасиеттерінің

тұрақсыздығына, қара түстің, жағымсыз иістің, двигатель цилиндрінде күйенің түзілуіне әкеледі. Сондықтан мұнай өнімдеріне тазалау үдерісін жүргізу керек. Тазалаудың химиялық (сілті және күкірт қышқылымен өңдеу, карбамидті депарафинизациялау, каталитикалық тазалау) және физикалық-химиялық (адсорбция, абсорбция, экстракция және т.б.) әдістері қолданылады.

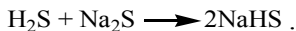
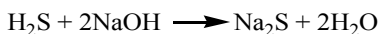
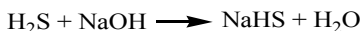
Сілтілік тазалау. Мұнай өнімдерінен қышқылды (нафтенді, май қышқылдары, фенолдар) және күкіртті қосылыстарды (күкірт сутек, меркаптандар) сілтімен бөлуді сілтілік тазалау деп атайды. Бос қышқылдар сілтімен реакцияға түсіп, тұздар береді:



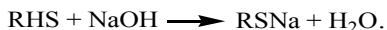
Фенол сілтімен әрекеттесіп фенолят түзеді:



Күкірт сутек қышқылдық және орта тұздар түзіп әрекеттеседі:



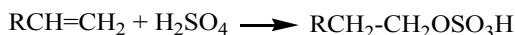
Меркаптандар сілтімен әрекеттесіп, меркаптитер береді:



Сілтілік тазалаудың кемшілігі – қымбат реагенттің қайтарымсыз шығыны және қиын утилизацияланатын күкіртті-сілтілі ағыстардың түзілуі.

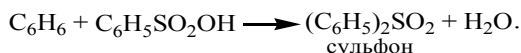
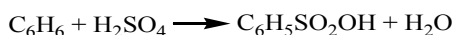
Күкірт қышқылды тазалау. Бұл әдіс мұнай өнімдерінің алкендерді, арендерді, шайырларды азотты және күкіртті қосылыстарды бөлу үшін қолданылады.

Күкірт қышқылы алкендермен әрекеттесіп, қышқылдық және орта эфирлер береді:

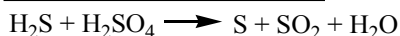
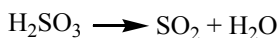


Қышқылдық эфирлер күкіртті қышқылында ериді, ал орта эфирлер тазаланған өнімде болады, сондықтан олардың түзілуі тиімсіз.

Арендер тек қана артық мөлшерде алынған концентрлі күкірт қышқылында сульфирленеді. Нәтижесінде күкірт қышқылында еритін сульфоқышқылдар мен сульфондар түзіледі:



Шайырлы заттар толығымен қышқылдық гудронға ауысады. Күкірт сутек элементті күкірт және күкірт диоксидін түзіп тотығады:

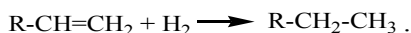
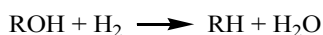
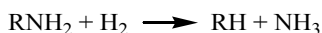
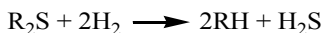
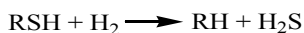


Меркаптандар күкірт қышқылымен дисульфидтермен күкірт диоксидін береді:



Күкірт қышқылды тазалаудың кемшілгі көп мөлшерде реагенттердің қолданылуы және құрал-жабдықтардың үлкендігі және т.б.

Гидротазалау. Бұл катализатормен сутек қатысында жүргізілетін каталитикалық тазалау әдісі. Гидротазалауға тура айдаудан және екіншілік өңдеуден алынған барлық мұнай өнімдері: бензин, керосин, реактивті және дизельді отындар, вакуумдық газойль түседі. Үдерісті алюминийкобальтмолибден катализаторының қатысуымен 380-420°C температурада, 3,5-4,0 МПа қысымда сутек күкіртті, азотты, оттекті қосылыстармен әрекеттесіп жеңіл бөлінетін күкіртті сутек, аммиак және суға айналдырады. Сондай-ақ бір мезгілде қанықпаған қосылыстардың гидрленуі жүріп, өнімнің тұрақтылығын арттырады. Күкіртті, азотты, оттекті қосылыстардың өзгерісі және қанықпаған қосылыстардың гидрленуі:

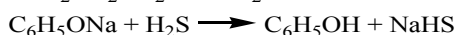
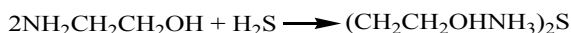


Түзілген гидрлеу өнімдері мұнай өнімдерінен сорбенттермен сіңірілу арқылы бөлінеді.

Адсорбциялық және каталитикалық тазалау. Мұнай өнімдеріндегі ароматты қосылыстардан қанықпаған көмірсутектерді бөлу, ашық мұнай өнімдерін шайырлардан, асфальтендерден тазарту үшін адсорбциялық әдіс қолданылады. Адсорбент ретінде табиғи саздар, силикогельдер, алюмогельдер, активтелген көмір, синтетикалқы алюмосиликаттар және т.б. қатты заттар пайдаланылады.

Каталитикалық тазалау біріншілік, екіншілік өңдеуде алынған мұнай өнімдерінің сапасын жоғарылату үшін жүргізіледі. Өндірістік практикада катализатор қолдану арқылы тазалаудың келесі әдістері: алюминийкобальтмолибден және алюминийникельмолибден катализаторлары қатысында сутек қысымында күкіртті, азотты, оттекті, металорганикалық қосылыстарды тазалау, синтетикалық алюмосиликаттар қатысында қанықпаған көмірсутектерден тазалау, табиғи бокситтермен алюмосиликаттар қатысында күкіртті қосылыстардан тазалау.

Абсорбциялық әдіс. Мұнай өнімдерінің құрамындағы зиянды заттарды селективті түрде этаноламинде, фенолятта, фосфатта, нитробензолда, фурфуролда, сұйық күкіртті ангидритте т.б. еріту арқылы тазалау. Бұл әдістердің негізінде жүретін реакциялар:



Бақылау сұрақтары

1. Мұнай өңдеуде қандай үдерістер біріншілік және екіншілік деп аталады?
2. Мұнай өңдеуде қандай термиялық үдерістерді білесіздер?
3. Термиялық үдерістердің механизмі қандай?
4. Термиялық крекинг қандай химиялық өзгерістер арқылы жүреді?
5. Крекинг үдерісінде көмірсутектердің тұрақтылығын не сипаттайды және ол температурамен көмірсутек молекуласының күрделілігіне қалай тәуелді?
6. Каталитикалық крекинг үдерісінің катализаторлары қандай қасиеттерге ие?
7. Термиялық крекингке карағанда каталитикалық крекингтің артықшылығы неде?
8. Мұнай өнімдерінің риформингі деген не?
9. Мұнай өнімдерін қандай мақсатта тазартады?

8-БӨЛІМ

БАЙЛАНЫСҚАН АЗОТ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

8.1. Атмосфера азотын фиксациялау әдісі

Азотты фиксациялау – ауадағы молекулалық азотты өсімдіктерге сіңімтал, азоттың қосылыстарына ауыстыру. Табиғатта бұл арнайы микроорганизмдердің көмегімен іске асады. Іс жүзінде азоттың инерттілігіне байланысты өте қиын.

Атмосфера азотын фиксациялаудың: доға әдісі, цианамид әдісі, аммиак синтезі сияқты негізгі үш түрлі тәсілі белгілі.

Әдістердің үшеуі де XX ғасырдың алғашқы жылдарында ұсынылған.

Доға әдісі табиғи құбылыстарға (найзағай) негізделіп ұсынылған. 3000-4000°C температурада электр доғасы арқылы ауа ағыны өткенде инертті азот оксиді:



Бұл үдеріс қайтымды. Түзілген азот оксидінің шығымы 2% мөлшерде, температураны одан әрі жоғарылатса, азот оксидінің ыдырауы артып, шығым төмендейді. Температура төмендегенде азоттың тотығу жылдамдығы төмендейді. 1 т азотты тотықтыруға 60000 кВт.с электр энергиясы жұмсалады.

Азот (II) оксидінің шығымын арттыру үшін тотығу үдерісі кезінде түзілген газдар қоспасын тез суытып, азот оксидінің ыдырауын төмендетеді.

Азот (II) оксидін сөндірілген әктас және оттегі қатысуымен кальций нитратына айналдырып бөліп алады.



Электр энергиясы көп жұмсалатындықтан бұл әдіс кең тарамаған. Дегенмен 1905 жылы Норвегияда, 1907 жылы Солтүстік Америкада осы әдіспен азот оксиді өндіріле бастады.

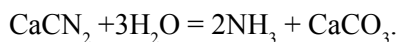
Цианамид әдісі кальций карбидінің азотпен тікелей қосылатындығына негізделген.

Кальций карбиді, сөндірілген әктас пен көмір (антрацит немесе кокс) қоспасын электр пешінде қыздыру әдісімен алынады. Бұл кезде 2600-2900 кВт.с/т электр энергиясы жұмсалады.

Ұсатылған CaC_2 арқылы 1000-1100°C температурада ауадан бөліп алған азотты үрлейді:



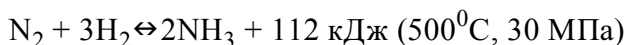
Цианамид – ұнтақ қатты зат, көмір араластырғандықтан қара түсті. Су буын кальций цианамиді арқылы 0,6 Ма қысымда, 110-115°C температурада үрлегенде аммиак және кальций карбиді түзіледі:



1905 жылы Италияда CaCN_2 өңдейтін зауыт салынып, өнім өндіріле бастады. 1927 жылы жылына 500000 тонна цианамид өндіретін болды. Аммиакты сутек пен азоттан алудың техникалық әдісі ашылғаннан кейін, бұл цианамид әдісі тоқтатылды.

Цианамид әдісімен 1 тонна азотты фиксациялауға 12000 кВт.сағ, ал аммиак алуға 5000кВт.с электр энергиясы жұмсалады.

Аммиак синтезі. Аммиакты азот пен сутектің 1:3 қатынасында катализатор жіберу арқылы алады:



Ле-Шателье принципі бойынша қысымды көтергенде аммиактың шығымы арту керек, бұл тәжірибе жүзінде дәлелденген. Екінші жағынан, азот пен сутек қосылғанда 112 кДж жылу бөлініп шығады. Демек температура жоғары болса аммиак аз өндіріледі. Сондықтан реакцияны төменгі температурада жүргізу керек. Бірақ төменгі температурада реакцияның жүру жылдамдығы өте баяу. Сондықтан үдерісті тездету үшін катализатор қолдану керек. Бұл үдеріске ыңғайлы катализаторлар ретінде Mn, Fe, Rh, W, Re, Os, Pt, уран және т.б., яғни d және f ұяшықтары толмаған элементтер қолданылады. Осылардың ішінен Fe, Os, Re және уранның активтіліктері жоғары. Мұның үшеуі Re, U, Os қымбат әрі өндірісте қауіпті. Қазіргі кезде өндірісте промоторланған темір катализаторы, промотор ретінде Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO_2 қолданылады. Оттегі және оның қосылыстары, көміртегі оксиді, темір катализаторын қайтымды түрде уландырса, күкірт қосындылары қайтымсыз түрде уландырады. Құрамында 0,1% күкірт активтілігін 50% кемітсе, ал 1% күкірт катализатор акивтілігін тегіс жояды. Көп зерттеулер нәтижесінде аммиакты синтездеудің оптималды жағдайы табылған. Ол температура 200-450°C, қысым 20-100МПа. Соның өзінде аммиактың шығымы 15-20%. Түзілген аммиакты бөліп алу үшін газдар қоспасын салқындатып, аммиакты конденсациялайды. Реакцияға түспеген азот-сутек қоспасын қажетті мөлшерде азот, сутек қосып үдеріске қайта жібереді.

Аммиакты синтездеудің физика-химиялық негізі. Аммиакты синтез-

деу реакциясының жылу эффектісі температурамен қысымға байланысты. 500°C температурада әртүрлі қысымда есептелген жылу эффектісі 17-кестеде көрсетілген.

17-кесте

500°C температурада әртүрлі қысымда есептелген жылу эффектісі

P, МПа	0,1	10	30	60	100
Q, кДж 1 моль NH ₃	50,2	52,0	55,8	61,4	68,8

Аммиакты синтездеу – көлемді азайтып жылу бөліп жүретін қайтымды үдеріс, яғни қысымды арттырып, температураны төмендету, тепе-теңдікті оңға жылжытады. Таза азот пен сутек қатынасы 1:3 болғанда, температура мен қысымға байланысты аммиактың шығымы 18-кестеде көрсетілгендей болады.

18-кесте

Температура мен қысымға байланысты NH₃ шығымы

Температура °C	Аммиак шығымы, %		Температура °C	Аммиак шығымы, %	
	30 МПа	100 МПа		30 МПа	100 МПа
200	89,94	98,29	500	26,44	57,47
300	70,96	92,55	600	13,77	31,43
400	47,00	79,82	700	7,28	12,83

Кестеде көрсетілгендей, температура артқанда аммиак шығымы азаяды, ал қысымның жоғарылауымен артады.

Азот пен сутек реакцияласу үдерісінің жылдамдығы азоттың активтілігіне байланысты екені анықталған. Азотты активтендіру энергиясы өте жоғары (6-тарауды қара). Оны төмендету үшін катализаторлар қолданылады. Аммиак синтезі үдерісіндегі катализатор әсерінің механизмі:

1. Азот пен сутек газ фазасынан катализатордың беткі қабатына және кеуегіне диффузияланады;

2. Азот пен сутек катализатордың әсерімен активтелінеді;

3. Катализатор бетінде активтелген азот пен сутек әрекеттеседі. Осының нәтижесінде азот катализатордан электронды қосып алып, теріс зарядталады, $N + e \rightarrow N^-$. Сутек өз электронын беріп, оң зарядталады $H - e \rightarrow H^+$. Зарядталған сутек пен азот реакцияласып алғашында NH (имид) содан соң NH₂ (амид), ең соңында аммиак NH₃ түзіледі;

4. Түзілген аммиак катализатордан десорбцияланып, газ фазасына ауысады.

Үдерістің анықтаушы сатысы азоттың активтелген адсорбциясы. Аммиактың шығымы технологиялық режимнің: температура, қысым, катализатордың газбен жанасатын уақыты, газдың көлемдік жылдамдығы, газ қоспасының құрамы, катализатордың активтілігі, аппарат конструкциясы сияқты параметрлеріне байланысты.

Егер жүйе тепе-теңдік жағдайына жақын болса, онда темір катализаторында үдерістің жылдамдығы Темкин теңдеуі бойынша анықталады:

$$U = \frac{dP_{NH_3}}{d\tau} = K_1 P_{N_2} (P_{H_2}^3 / P_{NH_3}^2)^a - K_2 (P_{NH_3}^2 / P_{H_2}^3)^{1-a}$$

мұндағы, K_1 – аммиактың түзілу жылдамдығының тұрақтысы; K_2 – аммиактың ыдырау жылдамдығының тұрақтысы; P_{N_2} , P_{H_2} , P_{NH_3} – азот, сутек, аммиактың парциалдық қысымы.

Егер $\alpha = 0$ болса, онда реакция кері бағытта жүреді, $\alpha = 1$ болса, реакция аммиак түзілетін жаққа қарай жүреді. K_1 / K_2 қатынасы $K_1 / K_2 = K_{T-T}$

K_{T-T} – аммиактың түзілу реакциясының тепе-теңдік коэффициенті.

K – температураға, катализатор активтілігіне және оның мөлшеріне тәуелді.

Көлемдік жылдамдықты 15000-нан 120000 c^{-1} арттырғанда, яғни сегіз рет, аммиактың шығымы 2 рет азаяды. Газдың көлемдік жылдамдығын арттырғанда катализатордың өнімділігіне оған сәйкес тегіс аппараттың өнімділігі артады, бірақ бір циклдағы аммиак шығымын төмендетеді. Бұл өндірістің *циклдік* сызбанұсқасына тән құбылыс. Аммиакты синтездеу циклдік үдеріске жатады. Өйткені мұнда аммиакты бөлгеннен кейін реакцияға түспеген азот-сутек қоспасын қайтадан өндіріске қайтарады. Сондықтан мұндай процесте көлемдік жылдамдықты жоғарылатқан дұрыс. Алғашқы зауыттар $V_0 = 5000-10000 c^{-1}$ жылдамдықпен жұмыс жасаған. Қазіргі кезде көптеген зауыттар 40000 c^{-1} жылдамдықпен жұмыс жасайды. Көлемдік жылдамдықты экономикалық тұрғыдан таңдайды.

Көлемдік жылдамдық пен аммиактың шығымы арасында мынандай байланыс бар:

$$G = 0,77 W N_{NH_3}$$

мұндағы, G – 1м³ контактлік массадан 1 сағатта алынған аммиактың мөлшері (кг); 0,77-1 м³ аммиактың қалыпты жағдайдағы массасы; N_{NH_3} – газ қоспасындағы аммиактың моль саны; W – көлемдік жылдамдық.

Аммиакты синтездеу агрегатының өнімділігі:

$$G = \frac{0,77 W V (C_2 - C_1)}{100 + C_2}$$

формуламен есептеледі.

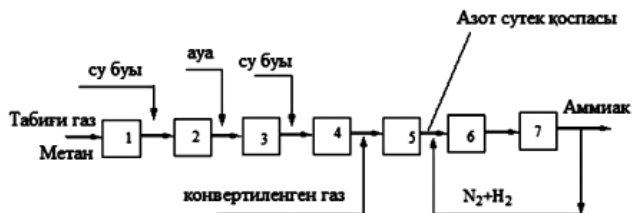
Мұндағы, G – колонна өнімділігі, кг/сағ^{-1} ; W – көлемдік жылдамдық, сағ^{-1} ; C_2-C_1 – колоннаға кірердегі және шығардағы газдың құрамындағы аммиактың мөлшері, %; $0,77$ – газ күйіндегі аммиактың тығыздығы, кг/м^3 ; V – катализатордың көлемі, м^3 .

Аммиакты синтездеу әдістері технологиялық процесте қолданылатын қысымға байланысты үш түрге бөлінеді:

1. Төменгі қысымдағы – $10-15\text{МПа}$;
2. Орта қысымдағы – $25-60\text{МПа}$;
3. Жоғары қысымдағы – $60-100\text{МПа}$.

Қазіргі мезгілде көптеген өндіріс орындарында аммиакты синтездеу үдерісі орта қысымда жүргізіледі.

Аммиакты синтездеу технологиялық үдерісі негізгі 7 операциядан тұрады. Оны аммиак өндірудің принциналды сызбанұсқасы негізінде қарастырайық.



53-сурет. Орта қысымда аммиакты өндірудің принциналды

сызбанұсқасы: 1 – табиғи газдағы күкірт қосындыларын тазарту;

2, 3 – метанды конверсиялау (бірінші және екінші сатысы); 4 – көміртек оксидін конверсиялау; 5 – конверсияланған газды тазалау;

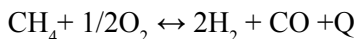
6 – аммиакты синтездеу; 7 – аммиакты бөлу.

Табиғи газды күкірттен тазартады, өйткені олар катализаторды улап реакцияның жылдамдығын төмендетеді. Тазартылған газға су буын қосып, газ бен будың қоспасын (2)-ге метанды конверсиялауға жібереді. Метанды конверсиялау реакциясы:



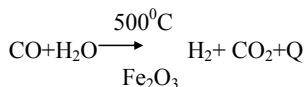
Метанды каталитикалық жолмен конверсиялаудың бірінші сатысы $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы қатысында, 800°C температурада, $1-4\text{МПа}$ (табиғи газ қысымы) қысымда жүргізіледі.

Бұл сатыда конверсия толық жүрмейді. Әрі қарай толық тазалау үшін, осы шыққан су газын ауа қосып екінші сатыға жібереді. Метанның бір бөлігі ауадағы оттегімен қосылады (метанның ауадағы оттегімен конверсиясы):



Осы реакция бойынша бөлінген жылу екінші сатыға керек жылу-ды қамтамасыз етеді. Бұл жерде ауамен бірге азотты қосып, азот сутек қоспасын алады.

Алынған (3) газ қоспасына су буын қосып (4)-ке жібереді. Мұнда көміртек оксидінің конверсиясы жүреді.



CO_2 -ні H_2 -ден тазарту үшін 2МПа қысымда сумен жуады.

Осы жерде үдеріс аяқталғанда азотсутек қатынасы 1:3 болуы керек. Бұл жерде алынған газ құрамында едәуір көлемде, катализатордың активтілігін төмендететін, қоспалар болады, сондықтан оны 5-сатыда тазартады. Алынған азотсутек қоспасын аммиакты синтездеуге 6-колоннаға жібереді. Аммиактың шығымы 15-20% аспайды, сондықтан 7-сатыда аммиакты бөліп алғаннан кейін реакцияға түспеген азот сутек қоспасын қайтарады.

Бақылау сұрақтары

1. Атмосфера азотын фиксациялаудың негізгі жолдары қандай?
2. Басқа табиғи шикізат түрлерінен аммиак өндірісі үшін табиғи газдың қандай артықшылығы бар?
3. Табиғи газдан аммиак синтездеу үшін технологиялық газды алудың химиялық және принципиалдық сызбанұсқасын құрындар.
4. Табиғи газды күкіртті қосылыстардан неліктен тазалау керек? Оны қандай жағдайда жүзеге асырады?
5. Метан және көміртек оксиді конверциясының сатысында қандай катализаторлар қолданылады? Газдың құрамындағы қандай бөгде заттар катализаторларды улайды?
6. Конверцияланған газдарды көміртек диоксидінен тазарту қалай жүзеге асырылады?
7. Аммиакты азот пен сутектен синтездеу реакциясының үдерістің технологиялық режимін тандағанда әсер ететін негізгі физикалық-химиялық ерекшеліктері қандай?
8. Аммиак синтезі үшін қандай катализаторлар қолданылады?
9. Аммиак синтездеу колоннасында газдың көлемдік жылдамдығын тандау неге негізделген?
10. Аммиак синтездеу колоннасына қойылатын негізгі талаптар қандай?

9-БӨЛІМ

АЗОТ ҚЫШҚЫЛЫН ӨНДІРУ

9.1. Азот қышқылын өндіру әдістері

Азот қышқылы маңызды минералды қышқылдардың бірі. Сусыз азот қышқылы түссіз сұйық, ауада буланады. $t_{\text{қайнау}} = 47^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{қату}} = 86^{\circ}\text{C}$.

Өндірісте сұйытылған азот қышқылының үш сортын, ал концентрленген азот қышқылының екі сортын өндіреді (19-кесте).

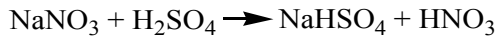
19-кесте

Сұйытылған және концентрлі азот қышқылының стандарттары

Азот қышқылы	Азот қышқылы құрамы, %	Азот қышқылы	Азот қышқылы құрамы, %
Сұйытылған		Концентрленген	
Сорт			
1	≥55	1	98
2	≥47	2	97
3	≥45		

Азот қышқылын өндірудің бірнеше әдістері бар. Олардың тарихи ретімен танысайық.

Селитрадан алу (Глаубер әдісі) XVII ғасырдың ортасынан бастап, XX ғасырдың басына дейін осы әдісті қолданды.

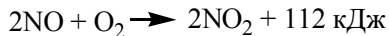


Бұл әдіс селитраның қоры көп жерде қолданылды.

Ауадан алу. Азот пен оттегі 1200°C реакцияласа бастап (электр ұшқынында) 3000°C -та тепе-теңдік оңға қарай ығысады. Доға әдісі плазма үдерістерін қолдану нәтижесінде қайта жаңаруда.



Осылай түзілген азот оксиді өздігінен оттекті оңай қосып алып, азоттың диоксидіне айналады:



Азот диоксиді сумен реакцияласып азот қышқылын түзеді:



Бұл әдіс электр энергиясы арзан жерде болмаса, өте қымбат әдіс болғандықтан, қолданудан қалып келеді.

Аммиакты тотықтырып алу әдісінің физика-химиялық негізі. Азот қышқылын аммиактан алудың негізін қалаған инженер И. И. Андреев 1914 жылы Донбаста көмір кокстегенде шығатын аммиакты тотықтырып, азот қышқылын алуға болатындығын дәлелдеп, 1917 жылы Донбаста бірінші зауыт салды.

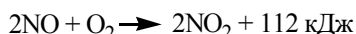
Синтетикалық жолмен алынатын аммиактың 35%-ы азот қышқылын алуға кетеді. Өндірісте негізінен сұйытылған азот қышқылы алынады.

Азот қышқылын аммиактан өндіру мына сатылармен жүреді:

1. Аммиакты катализатор қатысуымен азот оксидіне дейін тотықтыру:



2. Азот оксидін оның диоксидіне дейін тотықтыру:

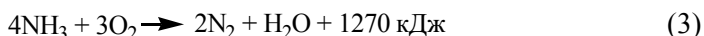
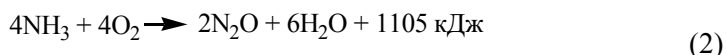
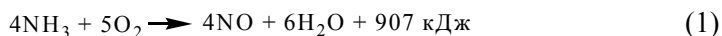


3. Азот диоксиді сумен абсорбцияланады:



Бөлінген азот оксиді диоксидке дейін тотығып, қайтадан абсорбцияланады.

Аммиактың катализатор қатысуымен тотығуы. Бұл экзотермиялық үдеріс. Реакцияның жүру жағдайына байланысты аммиак пен оттегінің арасында мынандай реакциялар жүреді:



Бұл реакциялар іс жүзінде қайтымсыз реакциялар, сондықтан үдерістің бағыты реакция жылдамдықтарының қатынасымен анықталады.

Катализаторсыз аммиактың тотығуы элементарлық азоттың түзілуімен үшінші реакция бойынша жүреді. Бұл реакция ең көп жылу

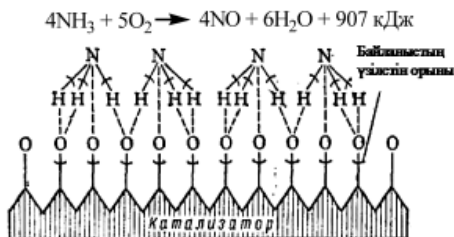
бөліп жүретіндіктен осы үш реакцияның ішіндегі термодинамикалық тұрақтысы болып табылады. Бұл реакцияның тепе-теңдік тұрақтысы да үлкен санмен өрнектеледі. 900⁰С-ке еспетелген ($K_{\text{тепе-теңдік}}$) тепе-теңдік тұрақтысы.

$$K_m = \frac{P_{NO}^4 P_{H_2O}^6}{P_{NH_3}^4 P_{O_2}^5} = 10^{53} \quad \text{1-реакция үшін}$$

$$K_m = \frac{P_{N_2O}^2 P_{H_2O}^6}{P_{NH_3}^4 P_{O_2}^4} = 10^{61} \quad \text{2-реакция үшін}$$

$$K_o = \frac{P_{N_2}^2 P_{H_2O}^6}{P_{NH_3}^4 P_{O_2}^3} = 10^{67} \quad \text{3-реакция үшін}$$

Азот қышқылын өндіру үшін аммиактың толық тотығуын қамтамасыз ету керек. Яғни бірінші реакцияны толық жүргізу керек. Сондықтан осы реакцияны таңдамалы түрде жылдамдату үшін катализатор қолданылады. Катализатор ретінде көбінесе, платина және оның платина тобындағы металдармен қорытпасын қолданады. Сонымен қатар темір және никелдің оксидін Mn және Co тотықтарымен қосып қолданады. Аммиакты бірінші реакция бойынша тотықтырудың ең активті катализаторлары болып платина және оның қорытпалары саналады. Бұл катализаторлар көп уақыт бойы активтілігін жоғалтпайды, тұрақты және механикалық төзімді келеді. Сондықтан азот қышқылын өндіретін көптеген зауыттар платина катализаторын қолданады. Аммиактың контактілік тотығу үдерісінің бірінші сатысында катализатордың бетінде оттегінің активтік адсорбциясынан басталады. Бұл уақытта аралық қосылыс түзіліп, ол әрі қарай комплекс түзіп адсорбцияланады, одан кейін катализатордан босап, NO мен H₂O түзіп айырылады (54-сурет).



54-сурет. Платина бетінде аммиактың тотығу сызбанұсқасы:

Толық сызық – бұрынғы байланыс, пунктир – жаңадан пайда болған байланыс

Таза платина (Pt) жоғары температурада тез бұзылады. Сондықтан платинаның родиймен қорытпасы қолданылады. Родий платинадан да қымбат болғандықтан оның мөлшерін 5-10%-дан асырмайды. Платинаға родийді қосу оның төзімділігі, активтілігімен бірге аммиактың шығымын да арттырады. Мысалы, родийдің мөлшерін 2-ден 15%-ға дейін арттырғанда аммиактың шығымы, 96-дан 99%-ға дейін өседі.

Сонымен катализатор ретінде 4% платина (Pt) және 3% палладии (Rh) араластырылған платинаның жіңішке (0,04-0,09 мм) сымнан тоқылған жиі тор (1см³ ауданда 1000-3500 түйін бар) қолданады. Жанасу аппаратында пакет түрінде орналасады, аммиак тотығу үдерісі атмосфералық қысымда жүрсе, пакеттегі тор саны 3-4, ал қысым 0,7-0,9 МПа болса, тор саны 16-20 болады.

Атмосфера қысымында аммиак тотыққанда әрбір тонна азот қышқылы өндірілгенде 0,04-0,06 г платина ұсақ күйінде шығын болады, ал жоғары қысымда платина шығыны он есе артады. Осы шығын азот қышқылының өзіндік құнын жоғарылатады. Өндіріс жағдайында аммиактың тотығуы өте аз мезгілде аяқталады (1-2 10⁻⁴ сек). Уақыт созылған сайын азот оксидінің бірінші реакция бойынша шығымы азаяды. Сондықтан да катализатор мен газдың жанасуын қамтамасыз ету үшін катализаторды бірінің үстіне бірін салған тор түрінде дайындайды.

Аммиактың тотығу үдерісіне катализатордан басқа температура, қысым және қоспаның құрамы да әсер етеді.

Температура жоғарылаған сайын реакция жылдамдығымен қатар, аммиактың қоспадағы диффузиялық коэффициентінде артады. Бірақ температура 850°C-тан асып кетсе, азот оксидінің шығымы төмендеп, үшінші реакция бойынша азот шығымы артады. Осы себептен платина катализаторында аммиактың тотығу үдерісін атмосфералық қысымда 800-850°C температурадан жоғарылау 900°C-та жүргізеді. Осы температурада жанасу уақыты тым аз болғандықтан, жанама реакциялар жүрмейді.

Активтілігі төмен металл оксидтерін қолданғанда жанасу уақыты он есе өсіп, платина катализаторымен салыстырғанда, оптималды температураға 700-750°C-қа дейін төмендейді.

Қысым аммиактың тотығу үдерісін жылдамдатады, өйткені реакция көлеміндегі реакцияласушы реагенттердің концентрациясы өседі, газдар қоспасының көлемі кішірейеді. Көлемнің кішіреюі қысымға тура пропорционал болғандықтан катализатор өнімділігі артады.

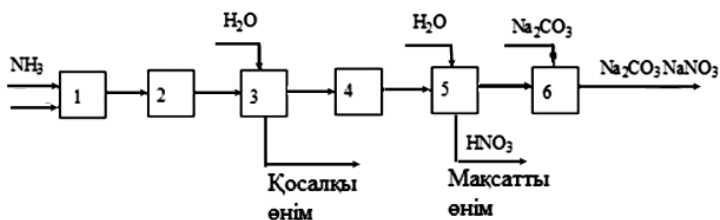
Бірақ қысымның жоғарылауы катализатор шығынын көбейтеді (ұсак бөлшектері газбен шығып кетеді), демек бұл жағдай аппараттың құны мен қышқыл құнын арттырады. Сондықтан азот қышқылы өндірісіндегі қысым 0,2-1,0 МПа шамасында болады.

Газ қоспасының құрамы температуралық режимге және үдерістің жалпы жылдамдығына әсер етеді. Бірінші реакция теңдеуі бойынша 1 моль аммиакқа 1,25 моль оттег жұлмсалса, азот оксидінің шығымы 65%-дан аспайды. Шығымды көбейту мақсатымен іс жүзінде $O_2: NH_3 = 1,5-2,0:1$ қатынаста болады, бұл аммиактың бір мөлшерін ауа-аммиак қоспасының 9,5-10,5 көлем мөлшеріне қажет деген сөз. Есте болатын жағдай, қалыпты жағдайда ауа мен аммиак қоспасының құрамында NH_3 -16-27% болса, мұндай қоспа «қопарылғыш» болып келеді. Температура өскен сайын қопарылғыштығы арта түседі.

9.2. Сұйытылған азот қышқылын өндіру

Сұйытылған азот қышқылын аммиактан өндіруге өндірісте: атмосфералық, жоғары қысымда, комбинирленген сияқты үш технологиялық үдерісті қолданады.

Мұнда аммиакты атмосфера қысымында, азот оксидін жоғары қысымда тотықтырады да, түзілген азот диоксидін сол қысымда сумен абсорбциялайды. Аммиактан азот қышқылын өндірудің принципиалдық сызбанұсқасы негізгі алты операциядан тұрады.



55-сурет . Азот қышқылын өндірудің принципиалдық сызбанұсқасы:

1 – ауа мен аммиакты тазарту, 2 – катализаторда аммиакты тотықтыру, 3, 4 – нитрозды газдарды суыту, 5 – азот оксидін тотықтыру және азот қышқылының түзілуі, 6 – газдарды тазарту.

Бірінші операцияда аммиак пен ауа араластырылып сүзгіленеді. Екіншіде аммиактың тотығу реакциясы жүреді:

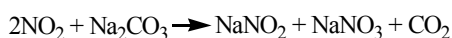
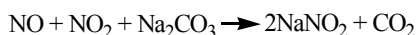


Осыдан бөлінетін жылудан газ қоспасы қызады, сондықтан (3) және (4)-ке салқындатуға жібереді, бұл жерде жартылай азот оксиді диоксидке дейін тотығады:



Азот оксидінің аяғына дейін тотығуы азот қышқылын алумен, яғни диоксидтің суға абсорбциялануымен бірге жүреді. Осы жерде таза азот қышқылы бөлініп алынады. Шыққан газдар (6)-да тазаланып, атмосфераға жіберіледі.

Тотығу мұнарасынан шыққан газ қоспалары (NO , NO_2 , N_2O , N_2O_4 , O_2 , N_2 , су буы) атмосфераға шықпастан бұрын азот оксидтерін сода ерітіндісімен сорып, нитрит-нитрат сілтісіне айналдырып, мұнараның төменгі жағынан шығарып алады. Сода ерітіндісінің орнына көбінесе күйдіргіш натр немесе сөндірілген әк қолданады:



Шыққан натрий нитритімен және нитратын әрі қарай өңдеуге жібереді.

9.3. Азот қышқылын концентрлеу

Сұйытылған азот қышқылының ерітіндісін буландыру арқылы 68,4%-дық азот қышқыл ерітіндісін алуға болады. Осы себептен сұйытылған азот қышқылын концентрлеу суды өз құрамына жақсы қосып алатын концентрлі күкірт қышқылы-ның қатысуымен тарелка тәрізді барботаждар колоннасында іске асады. Барботаждар – газды немесе буды сұйықтық қабаты қысым күші арқылы өткізе отырып бөлшектеу.

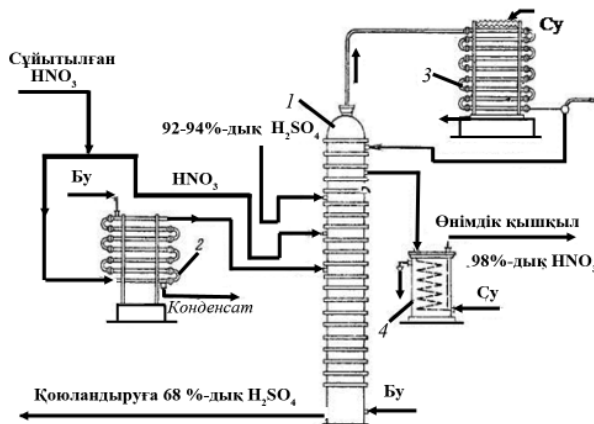
Күкірт қышқылы сұйытылған азот қышқылындағы суды өзіне байланыстырып, 100% азот қышқылынан қайнау температурасы жоғары күкірт қышқылының гидратын түзеді.

Сондықтан азот және күкірт қышқылдарының қоспасын қыздырғанда, бу қоспасында тек қана азот қышқылы шығады.

Концентрлеу колоннасына берілетін сұйытылған азот қышқылы екіге

бөлінеді. Бір бөлігі (2) буландырғышқа, екіншісі (1)-ге барады. Концентрациясы 92-94% күкірт қышқылын колоннаның жоғарғы жағынан береді. Қоспаны жылытуға төменгі жағынан 250⁰С бу жіберіледі.

Азот қышқылының буы (аз мөлшерде) су буы және азот қышқылының ыдырауынан пайда болған азот оксидтері колоннадан (3) тоңазытқыш конденсаторға жіберіліп, азот қышқылы конденсацияланады, ал нитрозды газдарын бөліп алып, азот қышқылын өндіретін цехта жартылай шикізат ретінде қолданады.

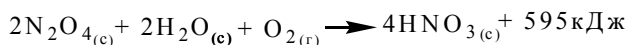


56-сурет. Сұйытылған азот қышқылын концентрлейтін қондырғы:

- 1 – концентрациялық колонна; 2 – сұйытылған азот қышқылын буландырғыш;
3 – тоңазтқыш конденсатор; 4 – концентрлі азот қышқылын тоңазтқыш.

Концентрленген азот қышқылы (4) тоңазытқыш арқылы алынады. Пайдаланылған сұйытылған 68%-дық күкірт қышқылы ректификациялау колонасының төменгі жағынан шығарылып, ыстық қалпында буландырылып, 92-94%-ті концентрлі қышқылға айналады. Әр тонна азот қышқылын концентрлеуге 3-4 т күкірт қышқылы шығындалады.

Қазіргі кезде концентрлі азот қышқылын тура синтездеу жолы жүзеге асырылады:



Бұл операция автоклава 90⁰С температурада және 5МПа қысымда жүреді, 97-99% HNO₃ алынады. Бұл реакцияның ең қиыны азоттың сұйық оксидін алу (димерді) болып табылады.

Бақылау сұрақтары

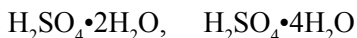
1. Азот қышқылы өндірісінің шикізаты не? Оған қойылатын талаптар қандай?
2. Сұйытылған азот қышқылын алудың химиялық және принципалдық сызбанұсқаларын құрыңдар.
3. Аммиактың тотығу реакцияларының термодинамикалық сипаттамаларына сәйкес қандай реакция термодинамикалық мүмкін?
4. Жанасу уақыты деген не? Ол неге тәуелді?
5. Аммиакты тотықтыру үшін қандай катализаторлар қолданылады? Газдық қоспада қандай бөгде заттар катализаторлардың улары болып табылады?
6. Нитрозды газдардың абсорбциялану сатысында сұйытылған азот қышқылының түзілу механизмі қандай? Азот диоксидінің сіңірілу дәрежесі қандай технологиялық параметрлерімен анықталады?
7. Сұйытылған азот қышқылы өндірісінде абсорбциялық аппаратқа қойылатын талаптар қандай?
8. Су тартқыш заттарды қолдану арқылы азот қышқылын концентрлеудің негізі неде?

10-БӨЛІМ

КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫН ӨНДІРУ

10.1. Күкірт қышқылының қасиеті, қолданылуы және өндіру әдістері

Таза күкірт қышқылы (100%) түссіз май тәрізді сұйық зат. Ол 10,4°C температурада кристалдық зат болып қатады. Ал 296,2°C температурада қайнайды. Күкірт қышқылы суда ерігенде 1 моль 36 кДж жылу бөліп шығарады, өйткені ол сумен гидрат түзеді. Кейбір гидраттар ерітіндіден қатты күйде бөлініп шығарылған:



Құрамындағы қоспаларға және концентрациясына байланысты күкірт қышқылы үш түрге бөлінеді:

1. Техникалық H_2SO_4 (купорос майы) – 92,5 %.
2. Олеум 18,50% SO_3 моногидрат құрамында бос қалпында болады, мұнара қышқылы 75% H_2SO_4 (нитроза әдісімен өндірілген).
3. Аккумулятор күкірт қышқылы 92-94% H_2SO_4 .

Қышқыл құрамында Mn, Fe, As, Cl иондары, азот оксидтері және т.б. қоспалар болмауы керек, егер аз мөлшерде болса аккумуляторды зарядтағанда тотығу-тотықсыздану үдерісі жүреді, электродтар бұзылады және электр тогы артық мөлшерде жұмсалады.

Реактивті күкірт қышқыл маркалары: «ХЧ», «ЧДА», «Ч» 92-94% күкірт қышқылы контакт әдісімен платина немесе кварцтық аппараттарында өндіріледі.

Қолданылуы: H_2SO_4 химия өнеркәсібінде ең көп өндірілетін реактив. Күкірт қышқылы активті және құны төмен болғандықтан, өнеркәсіп орындарында әртүрлі мақсатта қолданылады. Құрамында сутек және оттегі бар органикалық қосылыстардан (клетчатка, қант) суды тартып алу үшін техникада пайдаланады.

Минералдық тыңайтқыштар, металл өңдеу және қопарылғыш заттар өндірісінде көп қолданылады. Осы сияқты керосин, мұнай майларын коксохимия өндірісінің өнімдерін тазартуға (бензол, толуол), түрлі купоросты жасауда, бояу өндірісінде және т.б. қолданылады.

Күкірт қышқылын өндіру әдістері. Х ғасырда алғаш рет 940 л күкірт қышқылын табиғи купорос сланцесымен темір купорос қоспасын қыздыру арқылы өндірген, осы себептен өндірісте *техникалық купо-*

рос майы деп аталады. XV ғасырда күкірт қышқылын камерада күкірт пен селитра қоспасын өртеу арқылы өндіре бастады. Осы әдісті «камера» немесе «нитроза» әдісі деп атайды.

Қазіргі кезде күкірт қышқылын: контакты және нитроза әдістері сияқты негізгі екі әдіспен өндіреді.

Күкірт қышқылын өндіру үшін өнеркәсіпте, алдымен күкірт ангидридін (SO_3) алады. Өнеркәсіпте өндірілетін газ күкіртті ангидрид (SO_2) күрделі қоспа, құрамында күкірт ангидридтен басқа: азот, оттегі және т.б. қоспалар болады.

Күкіртті газды өндіру. Күкіртті газды өндіруге шикізат ретінде құрамында күкіртті бар табиғи минералды немесе өндіріс қалдықтары қолданылады. Концентрациясы 45% күкірт қышқылын колчеданнан, 25%-ы күкірттен, 25%-ы әртүрлі өндірістен шығатын күкіртті газдан, 5% әртүрлі шикізаттан алады.

Күкірт табиғатта негізінен үш: 1) бос түріндегі күкірт (самород), 2) сульфидтік кендерінде, 3) сульфаттар: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс, CaSO_4 – ангидрид, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – мирабиллит және т.б. түрде кездеседі

Қазіргі кезде күкіртті газды өндіруге негізгі шикізат ретінде күкірт колчеданын (FeS_2) қолданады. Күкірт мөлшері 35-50%-ға дейін болады. Кен орындары: Орал, Кавказ және Орта Азия республикаларында орналасқан.

Күкіртті газдың басқа да көздері бар, олар: түсті металлдар сульфидін күйдіргенде күкіртті газ бөлінеді. Мұнай өнімдерін өндегенде, көмірді кокстегенде және генератор газдарын өндегенде көп мөлшерде күкіртті сутек бөлінеді. Күкірт сутек – күкіртті газдың ерекше көзі.



Элементарлы күкірт – күкіртті газ өндіруге өте құнды шикізат. Элементарлы күкірт табиғатта бос күйінде кездеседі немесе мыс өндіргенде, газдарды тазартқанда жартылай өнім ретінде өндіріледі. Элементарлы күкірт колчеданнан қымбат және басқа да өнеркәсіптерде құнды шикізат ретінде қолданылады.

Күкірт колчеданын күйдіріп күкіртті газды өндіру. Күкірт оксидін алу үшін күкірт колчеданын күйдіреді:

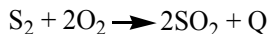


Колчеданды күйдіру үдерісі – тізбекті және параллельді химиялық реакциялардан тұратын күрделі үдеріс. Колчедан 500°C температураға дейін қыздырғанда пирит диссоцияланып, темір(II) сульфидін және

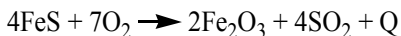
күкірт түзеді:



Күкірт газ фазасында тез күйіп, күкіртті газға айналады:



Температура одан әрі жоғарылағанда темір сульфиді тотығады:



Флотацияланған колчедан өртенгенде пириттен басқада оның құрамындағы металл сульфидтері тотығып, сол металдардың оксидтерін түзеді. Мысалы, мышьяк және селен (Al_2O_3 , SeO_2) газ қалпында күкіртті газ құрамында «күйдіргіш газ» араласады. Күкіртті газ құрамында: 79%-ын N_2 ; 5,1%-ын H_2O ; 2%-ын O_2 ; 0,1%-ын SO_3 және оғарок тозаңы болады.

Пириттің жануы – ішкі диффузия саласында жүретін гетерогенді үдеріс, сондықтан пириттің жану жылдамдығы мына теңдеумен сипатталады:

$$V = k F \Delta C$$

Мұндағы, k –масса беру коэффициенті, ΔC – процестің қозғаушы күші, F – фазалардың жанасу беті.

Теңдеу бойынша күйдіру үдерісін жылдамдату үшін k , ΔC және F -ті көбейту керек.

K (масса берілу коэффициенті) көбейту үшін температураны көтеру керек. Бірақ $850\text{--}1000^\circ\text{C}$ температурада пештегі металл балқып, бірігіп агломератқа айналады, сөйтіп реакцияласушы бет тым төмендеп кетеді. Сондықтан колчеданды белгілі бір температурада күйдіру керек. Күйдіру температурасы колчеданның химиялық құрамы мен табиғатына және пештің конструкциясына байланысты.

C көбейту үшін өртеу зонасындағы колчедан құрамындағы пирит және оттектің концентрациясын көбейту керек. Ол үшін шикізатты флотациялап байытып ауа құрамындағы оттег мөлшерін жоғарылатады. Іс жүзінде газ құрамындағы оттег жеткілікті болу үшін ауаны стехиометриялық шамадан 1,5-2 есе артық мөлшерде қолданады. Ішкі диффузиялық кедергіні төмендету мақсатымен фазаларды жылдам араластыру керек.

F көбейту үшін қатты колчеданды 0,03-0,3 мм дейін ұсақтау керек. Колчеданды күйдіретін пештің конструкциясы, күкіртті газ және оға-

рок құрамына әсер етуімен қатар, газды әрі қарай тазарту үшін және өңдеу әдістерінде де әсерін тигізеді.

Ғылыми-зерттеу жұмыстардың нәтижесінде: күкіртті жағу үдерісі төменгі температурада кинетикалық аймақта, ал жоғары температурада диффузиялық аймақта жүреді деген заңдылық анықталды.

Аррениус теңдеуімен есептелген активтік энергия: кинетикалық аймақта $E_k=295$; өтпелі аймақта $E_{от}=152$; диффузиялық аймақта $E_d=17,5$ кДж/моль-ге тең. КС пешінде колчеданды өртеуді 800°C температурада жүргізеді. Сондықтан үдеріс диффузиялық аймақта жүреді. Үдерістің өнімділігін арттыру үшін газ ағымын арттыру керек.

Қазіргі кезде колчеданды күйдіруге конструкциясы әртүрлі пештер қолданылады. Солардың бірі көп сөрелі пеш ВХЗ (Воскресенск химия зауыты). Бұл пештің барлық сөрелерінің ауданы 140 м², тәулігіне 31,5 т колчедан күйдіреді. Пештің әрбір 1 м² сөресінің қарқындылығы орта есеппен 225 кг/т.

ВХЗ пешінің кемшілігі: құрылысы күрделі, қарқыны төмен, эксплуатациялық құны жоғары, 2-3% күкірт тотықпай огарок құрамында қалады және SO₂ мөлшері 7-9 % аспайды.

Тозаң түріндегі колчеданды күйдіретін пеш. Тозаң тәрізді колчеданды күйдіргенде газ құрамындағы SO₂ 13%. Пештің қарқыны тәулігіне 700-1000кг/м³. Кемшілігі: колчедан біркелкі және құрғақ болуы керек. Газдың тозаңдылығы 100г/м³. ВХЗ пешінде газ тозаңдығы 10г/м³.

Соңғы кезде, ұсатылған қатты заттарды «қайнаушы қабатта» күйдіру өріс алуда. Бұл әдістің мазмұны – ұнтақталған қатты затты (мыс,пирит) астынан қысылған ауамен үрлеп араластырып, ұнтақ затты бұрқылдатып, қайнап жатқандай түрге келтіреді. Соңы «қайнаушы қабат» дейді.

Мұндай «қайнаушы қабат» қатты заттардың ұнтағы ауамен (немесе басқа газбен) жақсы араласып, еркін жанасатын болғандықтан, ондағы химиялық реакция жоғары жылдамдықпен жүреді, өндірілетін заттардың (күкіртті газдың) шығымы 3-4 есе артады.

Қайнаушы қабатта күйдіретін пеш. Мұндай пештер футерлеген камера, төменгі жағынан газ тартатын тор орналасқан. Тор астынан қысыммен белгілі жылдамдықпен ауа үрленеді.

Огарок арнаулы тесіктен бөлінеді. Күкіртті газ пештің жоғары жағынан шығады. Пештің қарқындығы орта есеппен 1800кг/м³.т. SO₂ 14%. Огарок құрамындағы күкірт 0,5%. Колчедан жанғандағы реакция жылуы бу өндіруге пайдаланады. Шамамен, 1 т колчеданды күйдіргенде 1,3 т бу алынады.

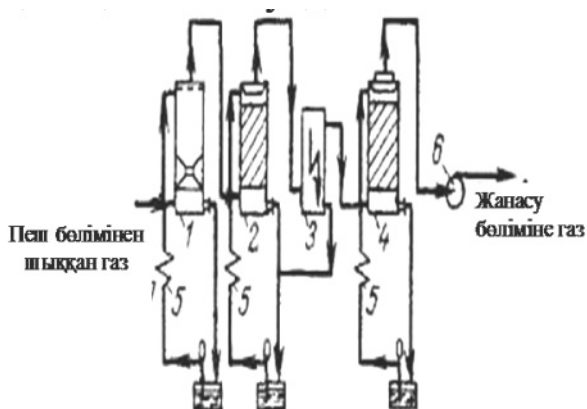
Пештің кемшілігі: электрэнергия көп мөлшерде жұмсалады. Күкіртті газ өте тозаңды – 300 г/м^3 . Колчеданды күйдіргенде массасының 70%-ы оғароққа айналады. Оғароқты шойын балқытуға, түрлі минералдық бояулар өндіруге және микротаңайтқыштар ретінде қолданады.

10.2. Күкірт қышқылын контакт әдісімен өндіру

Контакт әдісімен күкірт қышқылын өндіру: катализаторға зиян тигізетін заттардан газды тазарту, SO_2 -ні SO_3 -ке катализатор қатысымен тотықтыру, SO_3 -ті күкірт қышқылымен абсорбциялау сияқты үш сатыдан тұрады.

Газдарды тазарту. Күйдірген газдан тозаңдарды бөліп алғаннан кейін оны катализаторға зиян келтіретін мышьяк, селен, фтор т.б. заттардан тазартады. Осымен қатар газдан өте қымбат қоспалар селен, теллур және т.б. бөліп алады (57-сурет).

Электр филтрден өткен соң, ыстық қалпында ($275\text{--}425^\circ\text{C}$) газ қоспаларын 60-75%-ды күкірт қышқылымен жуып (1), одан әрі қарай (2) мұнараға 25-40%-ды қышқылмен жуады.



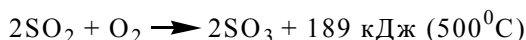
57-сурет. Тазалау бөлімінің сызбанұсқасы:

1, 2 – бірінші және екінші жуғыш мұнаралар, 3 – ылғал электро-филтр, 4 – кептіретін мұнара, 5 – қышқылды мұздатқыш.

Газ температурасы $30\text{--}40^\circ\text{C}$ -қа дейін төмендейді, осының әсерінен газ құрамындағы мышьяк, селен, т.б. қоспалардан тазартылады. Сонымен қатар, салқындату нәтижесінде күкірт ангидридінің біразы бу қалпында күкірт қышқылын түзіп, газ құрамында тұман түрінде бо-

лады. Газды тұманнан тазарту үшін ылғалды электросүзгішке (3) жібереді. (3)-те мышьяк, селен қосындыларымен тұман қалпында күкірт қышқыл газдан толық бөлінеді. Тазартылған газды толық құрғату үшін, газ құрғатқышта (4) 93-95% күкірт қышқылымен жанастырады. Осылай тазартылып құрғатылған газ контакт бөліміне келеді.

Күкірт диоксидін контакт әдісімен тотықтыру. Күкірт диоксидін катализатордың қатысуымен тотықтыру күкірт қышқылын өндіру үдерісінің негізгі сатысы болып есептеледі. Контакт әдісі аталуы осы сатыға байланысты. Күкірт диоксидінің гидроксидке тотығуы гетерогенді экзотермиялық үдеріс. Тотығу қайтымды үдеріс:



Ле-Шателье принципіне сәйкес тепе-теңдікті оңға жылжыту үшін температураны төмендетіп, қысымды жоғарылату керек. Бірақ газ қоспасының құрамындағы SO_2 және O_2 аз, ал азот өте көп болғандықтан қысымды көтерудің тигізетін пайдасынан, оны көтеруге жұмсалатын энергияның, аппараттың құны басым болғандықтан, қысымды көтеру пайдасыз.

Үдеріске температураның тигізетін әсері ерекше. Оптималды температура қолданылатын катализаторға байланысты. Ванадийді катализатор ретінде қолданғанда бастапқы температура 580-600°C-тан соңында 450-400°C температураға дейін төмендейді.

Күкірт диоксидінің тотығу жылдамдығы қолданылатын катализатор активтілігіне тәуелді. Катализатор ретінде: Pt, темір оксиді, ванадий (V) оксиді қолданылады. Ең активті катализатор – Pt, бірақ құны өте жоғары және тез уланады.

Темір оксидінің құны төмен, мышьякпен уланбайды, каталитикалық активтілігі тек қана 625°C температурадан басталады, активтілігі басқалардан төмен.

Ванадий катализаторының активтілігі платинадан төмен болғанымен, құны төмен, мышьяктан улануы платинадан мыңдаған есе аз.

Күкірт қышқыл зауыттарында промоторланған 7% V_2O_5 -ді, промотор ретінде сілтілік металдар оксиді (K_2O) қолданылады. Катализатор мөлшері – 5 мм.

Өндірісте ванадий катализаторында реакция жылдамдығын есептеп шығару үшін шамамен алынған Г. К. Боресков теңдеуі қолданылады:

$$w = k \left(\frac{C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_2}^P}{C_{\text{SO}_3}} \right)^{0.8} \times C_{\text{O}_2}$$

k – ванадий катализаторы үшін реакция жылдамдығының тұрақтысы; C_{SO_3} , C_{SO_2} , C_{O_2} – реакцияласушы заттардың концентрациясы; $C_{SO_2}^p$ – тепе-теңдіктегі SO_2 концентрациясы.

SO_2 -нің тотығуы бірнеше сатыдан тұрады:

1) реакцияласушы компоненттердің катализатор бетіне диффузиялануы;

2) SO_2 және O_2 катализатор бетіне адсорбциялануы;

3) катализатор бетінде O_2 және SO_2 молекулалары реакцияға түсіп адсорбцияланған SO_3 молекуласының түзілуі;

4) SO_3 десорбцияланып газ фазасына диффузияланады.

Ванадий катализаторы төрт жылда жаңарады. Катализатор орналасқан аппараттың (58-сурет) бірінші қабатында тотығу үдерісі 600°C температура шамасында жүрсе, соңғы қабатында температураны 400-450°C дейін төмендету керек.

SO_2 -ны тотықтыру аппараты цилиндрдің биіктігі 10-20 м; диаметрі 3-8 м, цилиндр ішінде 4 тор бетінде ванадий катализаторлары орналасқан

Контакт аппаратында күкірт диоксидінің тотығу дәрежесі 99,5-99,7%. Контакт аппаратынан шыққан газ салқындатылып (30-50°C) абсорбция цехына жіберіледі.

Күкірт ангидридін абсорбциялау. Реакция теңдеуі:



Бұл үдерісті негізінен ішінде насадкасы бар мұнарада жүргізеді. Мұнараның төменгі жағынан газ қоспасын, жоғарғы жағынан күкірт қышқылын жібереді. Ол төмен қарай жүріп насадканы толтырады (59-сурет).

Газ қоспасы күкірт қышқылымен жанасқанда ангидрид абсорбцияланады, содан кейін күкірт қышқылы құрамындағы сумен әрекеттеседі:



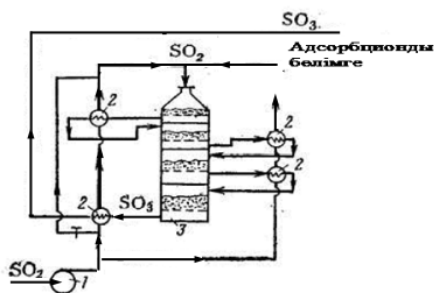
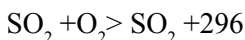
Алынатын H_2SO_4 -ның концентрациясы күкірт ангидридiмен судың қатынасына байланысты болады. Егер $m=1$ онда моногидрат, яғни 100% күкірт қышқылы түзіледі; $m<1$ сұйытылған H_2SO_4 ; $m>1$ олеум түзіледі: $H_2SO_4 \cdot n SO_3$ ($n=m-1$).

Абсорбцияның толықтығы күкірт қышқылының концентрациясына байланысты. SO_3 тек қана 98,3% H_2SO_4 -да өте жақсы адсорбцияланады.

Егер $c_{H_2SO_4} < 98,3 \%$ болса, немесе су болса, онда SO_3 судың буымен

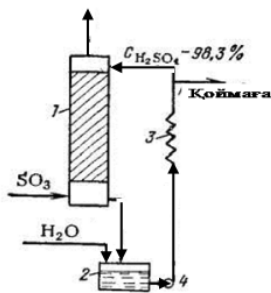
тұман түріндегі H_2SO_4 түзеді, оны адсорбция әдісімен бөліп алу қиын.

Егер $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 98,3\%$ болса SO_3 абсорбциясы да төмендейді. Өйткені қышқылдың өзі газ фазасына SO_3 бөліп шығарады.



58-сурет. Күкірт қышқылын өндіруде жанасу бөлімінің сызбанұсқасы:

- 1 – ауаны құрғату; 2 – күкіртті жағу;
- 3 – газды суыту; 4 – күкірт диоксидін тотықтыру; 5 – күкірт үшөксидінің абсорбциясы



59-сурет. Күкірт қышқылын өндіруге абсорбер бөлімінің сызбанұсқасы:

- 1 – абсорбер; 2 – жинағыш;
- 3 – мұздатқыш; 4 – насос

Күкірт қышқылын күкірттен контакт әдісімен өндіру. Күкірттің жануы

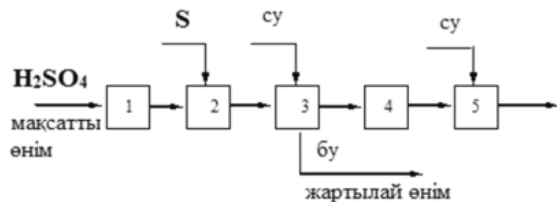


реакциясы бойынша жүреді.

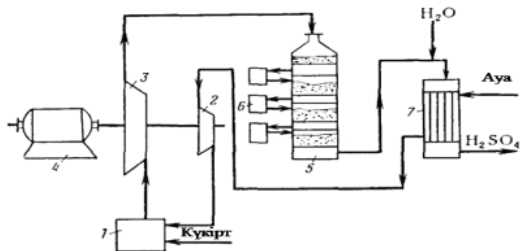
Күкіртті жағумен алынған күкіртті газдың құрамында 12-14%-ы SO_2 және оның құрамында тозаң болмайды. Сондықтан тозаңнан газды тазартудың қажеті жоқ. Сонымен қатар катализатордың мышьякпен қосылыстары болмайды. Тазаланған күкіртті қарапайым форсунка типті пеште жағады. Колчеданды күйдіретін пештің құрылысы өте күрделі. Күйдірудің алдында күкіртті 113°C температурада бумен ерітеді (59-сурет).

Күкірт ангидридiнiң катализатор қатысында тотығу және SO_3 тiң күкірт қышқылына абсорбциясы флотациялық колчеданнан алынған газдарды өңдегенмен бірдей. 1980 жылдары КСРО-да алынған күкірт қышқылының 30%-ы таза күкірттен алынған. Бұл әдістің өте қызықты бағыты бар.

Күкірт қышқылын өндіруге таза күкірт келетіндіктен және күкірттің жылу беру қабілеттілігі жоғары болғандықтан 10000 кДж/ кг күкіртті отын ретінде қарастырып, оны жылу түтікшелерінде (яғни электроэнергия генераторында) жағып, ал түзілген газды күкірт қышқылын алуға жібереді. Мұндай өндірісті энерготехнологиялық деп атайды. Өйткені күкірт қышқылын алумен қатар электр энергиясы да алынады (59-сурет).



60-сурет. Күкірт қышқылын күкіртпен контакт әдісімен өңдеудің принципіалды сызбанұсқасы: 1 – ауаны құрғату; 2 – күкіртті жағу; 3 – жылу қолдану арқылы газды суыту; 4 – SO_2 катализатор қатысуымен тотықтыру; 5 – SO_3 және абсорбциясы және H_2SO_4 түзілуі.



61-сурет. Күкірттен күкірт қышқылын өндірудің энерготехнологиялық сызбанұсқасы: 1 – күкірт жандыратын камера; 2 – ауа компрессоры; 3 – жылу түтікшесі; 4 – электроэнергия генераторы; 5 – контакт аппараты; 6 – бумен жылу бергіш; 7 – конденсатор.

Күкіртсутектен күкірт қышқылын өндіру. Күкіртті сутектен күкірт қышқылын алу әдісі «ылғалды» катализ деп аталады. (И. А. Ададуров, Д. Гернст, 1931 ж.) Бұл әдістің негізі – күкіртті сутекті ауа ағынында жағу арқылы алынған күкірттің қос тотығымен (IV) судың буын бір-бірімен араластырып контакт аппаратына жібереді. Онда қатты ванадий катализаторында күкірттің диоксиді күкірт оксидіне (VI) дейін тотығады. Газ қоспасы конденсаторда суиды, содан пайда болған күкірт қышқылының буы сұйық өнімге айналады.

Сөйтіп ылғалды катализ үдерісінде күкірт қышқылын колчеданмен

таза күкірттен өндіру әдісіне қарағанда айырмашылығы: мұнда күкірт оксидін адсорбциялау үдерісі жоқ, барлық процесс тізбектелген үш сатыдан тұрады.

1. Күкіртсутекті жағу:



Күкірттің диоксидін су буының эквимолекулярлы (1:1) құрамы түзіледі.

3. Күкірттің диоксидін күкірт (VI) оксидіне дейін тотықтыру:

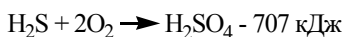


Мұнда күкірт (VI) оксидімен су буының эквимолекулярлы құрамы сақталады.

4. Будың конденсациясы және күкірт қышқылының түзілуі:



Сонымен ылғалды катализ үдерісі:



тендеуімен өрнектеледі.

Күкіртті сутегінен күкірт қышқылын өндірудің *технологиялық* сызбанұсқасы.

“Ылғалды” катализ әдісінде шикізат ретінде құрамында 90% H_2S болатын жоғары концентрлі кейбір өндіріс қалдықтарында болатын күкіртті сутек газы қолданылады. Бұл өндірістен шыққан газ жуылатындықтан әрі қарай оны тазартпайды және оның құрамында зиянды қоспалар болмайды. Технологиялық сызбанұсқада абсорбция сатысы болмағандықтан, өндіріс үдерістері әлдеқайда қысқарады.

Күкіртсутектен күкірт қышқылын өндірудің технологиялық сызбанұсқасы төмендегідей операциялардан тұрады.

1) Күкіртсутек газын өртеу. Мұнда өте көп жылу бөлінетіндіктен, қызып кетпес үшін ауаның мөлшерін көбірек алады.

2) Утилизатор қазанда газ қоспасын 1000°C -тан 400°C температураға дейін суыту.

3) Контакт болатын дәрежеге дейін, газбен бу қоспасын ауамен сұйылту.

4) Контакт аппаратында SO_2 -ның SO_3 -ке дейін тотығуы. Катализатор қабаттарының арасын ауа беру арқылы температурасын тұрақты ұстап тұрады.

5) Мұнарада конвертирленген газды суыту. Мұнда күкірт қышқылы бар. Бұдан мақсатты өнім күкірт қышқылы және оның тұманы түзіледі. Тұман электрофилтрде ұсталады. Бұл әдіспен 96% күкірт қышқылы түзіледі.

Күкірт қышқылын концентрлеу. Күкірт қышқылын концентрлеу оның ерітіндісіндегі суды буға айналдыруға негізделген. Сұйытылған күкірт қышқылы қайнағанда концентрациясы 70% жеткенше буға тек су ауысады, ал 70% -дан бастап бу фазасына күкірт қышқылы ауыса бастайды. Сөйтіп қышқылдың концентрациясы 98,3%-ға жеткенде бу фазасының құрамымен сұйық құрамы теңеседі, яғни тұрақты температурада қайнайтын азеотропты қоспасына айналады. (құрамы және қайнау температуралары өзгермей айдалатын ерітінділер), қайнау температурасы – 336,6°C.

Күкірт қышқылын концентрлеудің үш түрлі әдісі бар: табанды барботажа (газды немесе буды сұйықтық қабаттан қысым арқылы өткізе отырып бөлшектеу) концентратында күкірт қышқылын тікелей пеш газымен жанастыру. Бұл әдіспен 92-93% күкірт қышқылы алынады (купарос майы). Әдістің кемшілігі – «пеш» газ құрамындағы қоспалар күкірт қышқылының құрамында қалады.

Күкірт қышқылын концентрлейтін аппаратты сыртынан қыздыру. Артықшылығы – қышқыл басқа қоспалармен ластанбайды. Кемшілігі – аппаратты жасаған материалдар қышқылға, жоғары температураға төзімді, жылу өткізгіштігі жоғары болуы керек. Жұмсалатын жылу мөлшері жоғары.

Вакуумдеу әдісі. Бұл әдісті күкірт қышқылының құрамында органикалық қоспалар болғанда қолданады.

Мұнайды сульфирлеу әдісімен өндегенде күкірт қышқылы көп жұмсалады, ал қышқылды қайтадан іске асыруға оларды вакуум әдісімен концентрлейді.

Вакуум әдісімен күкірт қышқылын концентрлегенде вакуум аппаратын қыздыруға 110-150°C температурадағы су буын қолданады. Кемшілігі: электр энергиясы көп мөлшерде жұмсалады.

Күкірт қышқыл өндірістерін жақсартудың негізгі бағыттары:

- шикізат көзін, қорын кеңейту;
- технологиялық үдерістерді қарқындату;
- пеш газының, металлургия газының құрамындағы күкірт диоксидін пайдалану;
- өндіріс қалдықтарын: фосфогипс қышқылын, гудрон, көмірлі колчедан және т.б. қолдану;
- жеке аппараттың және тұтас жүйенің қуатын арттыру;

- аппараттардың өнімділігін арттыру арқылы, конструкциясын өзгерту арқылы;
- шикізатты күйдіргенде технологиялық оттекті пайдалану;
- SO_2 және O_2 концентрацияларын жоғарылату;
- активті және берік катализаторлар қолдану;
- химиялық реакциялар жылуын толық пайдалану нәтижесінде 1 т күкірт қышқылын өндіргенде 1,5-2 т су буы өндіріледі, су буы күкірт қышқылының өзіндік құнын төмендетеді;
- негізгі аппараттардың қарқындылығын арттыру мақсатында үдерістің қысымын жоғарылату;
- шикізатты күйдіру және жанасу сатысында «қайнату қабатында» жұмыс жасайтын реакторларды пайдалану.

Бақылау сұрақтары

1. Күкірт қышқылы өндірісінде шикізатты таңдау үдерістің технологиялық сызбанұсқасына қалай әсер етеді?
2. Күкірт қышқылын күкірттен және колчеданнан алудың технологиялық сызбанұсқасындағы негізгі айырмашылық қандай?
3. Өнеркәсіптік пештерде күкіртті жағу реакциясы гомогенді немесе гетерогенді болып табыла ма? Жауаптарыңды негіздеңіздер.
4. Күкіртті жағу және колчеданды күйдіру кезіндегі температуралық режимді қалай таңдайды?
5. Күйдіру газын құрғақ және ылғалды әдістермен тазарту сатысында қандай міндеттер шешіледі? Тазарту сатысының физикалық-химиялық негізі қандай?

11-БӨЛІМ

МИНЕРАЛДЫ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ ӨНДЕУ

Жоғары және тұрақты өнім алу үшін топыраққа қосатын, құрамында өсімдіктердің қоректенуі үшін қажетті элементтері бар тұздарды тыңайтқыштар деп атайды. Өсімдіктердің құрамына 60-тай химиялық элементтер кіреді. Өсімдіктер өсіп-өну үшін, біріншіден көміртек, оттек, сутек керек. Бұлар өсімдіктің негізін құрайды. Одан кейін N_2 , P, K, Mg, S, Ca, Fe. Өсімдіктердің қорек алатын негізгі көзі ауа және топырақ. Көміртекті өсімдіктер организміне фотосинтез үрдісінің нәтижесінде ауа құрамындағы көміртек (IV) оксидінен алады. Аздаған мөлшері топырақ құрамынан тамыр арқылы тарайды. Сутек су құрамынан бөлінеді. Қалғандардың барлығын өсімдіктер топырақ құрамындағы еріген минералды тұздардан алады. Тыңайтқыш ретінде өсімдікке берілетін үш элементтің орындары ерекше: фосфор, азот, калий.

Тыңайтқыштардың жіктелуі. **Тыңайтқыштар пайда болу тегіне байланысты** агрохимиялық жағдайына, физиологиялық әсеріне, қоректену элементтеріне, қоректік заттардың концентрациясына қарай жіктеледі.

Пайда болу тегі бойынша: минералдық, органикалық, органо-минералдық, бактериалдық тыңайтқыштар болып төртке бөлінеді. Минералдық тыңайтқышқа: табиғи және өндірістерде өндірілетін минералдық тұздар жатады.

Органо-минералдық тыңайтқыштар – органикалық және минералдық тыңайтқыштардың қоспасы. Мысалы, шымтезек.

Бактериалдық тыңайтқыштар – топыраққа сіңімді қоректік элементтердің түрін түзетін бактериялар.

Агрохимиялық жағдайына байланысты минералдық тыңайтқыштар: *тікелей* (құрамында өсімдікті қоректендіретін элементтер болатын тыңайтқыштар), *жанама* (топырақпен араласқанда оның физикалық, химиялық және биологиялық қасиеттерін жақсартатын тыңайтқыштар) болып екіге бөлінеді. Мысалы, топырақты әк немесе доломитпен өндегенде ($CaCO_3$, $MgCO_3$) қышқылдығы төмендейді, ал гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) сор топырақтың қасиетін жақсартады.

Физиологиялық әсеріне байланысты қышқылдық, сілтілік, нейтралды болып үшке бөлінеді. Мысалы, $(NH_4)_2SO_4$; KCl топыраққа қышқылдық, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ сілтілік, KNO_3 , NH_4NO_3 , нейтралдық қасиетімен әсер етеді. Бірінші топтағы тұздардың өсімдікке аниондармен, екінші топта катиондармен, ал үшінші топта катиондармен және аниондар әсер етеді.

Қоректендіргіш элементтерге байланысты азот, фосфор, калий тыңайтқыштары болады. Егер тыңайтқыш құрамында қоректік зат түрінде тек бір ғана элемент болса, біртектес, ал әртүрлі элементтер болса, әртектес немесе комплексті тыңайтқыштар деп атайды.

Қоректік заттардың концентрациясына байланысты микро-және концентрлі тыңайтқыштар ($30\% \text{N}_2$, P_2O_5 , K_2O қосындысы) болады.

11.1. Фосфор тыңайтқыштары

Фосфор тыңайтқышын өндіруге шикізат ретінде табиғи фосфаттар – аппатит және фосфориттерді қолданады. Екеуінде де фосфор – кальций фосфаты $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ түрінде болады. Бұл ерімейтін тұз, демек, бұл түрінде тыңайтқыш бола алмайды. Сондықтан әртүрлі технологиялық әдістермен өңдеу керек.

Химиялық өндірістердің шикізаты тақырыбында (бөлім) аппатит нефелин жынысын комплексті түрде пайдалану сызбанұсқасы қарастырылған. Сонда фтор аппатиттен гипс, фосфор қышқылын және тұздарын, фосфор тыңайтқышын алатыны көрсетілген, ал нефелиннен ($\text{Na}, \text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{xAl}_2\text{O}_3$) – сода, поташ, цемент, алюминий сирек элементтер алынады.

Осылай байыту арқылы алынған аппатит концентратында 39-40% ға дейін P_2O_5 болады және оны әрі қарай тыңайтқышқа өңдейді. Фосфориттерді негізінен P_2O_5 көбейтіп, қоспаларды шығарып тастау үшін байытады. Фосфориттің ең бай кені Оңтүстік Қазақстан облысында (Қаратау) орналасқан. Фосфор қышқылды тұздардың ерігіштіктері олардың қышқылдығы артқан сайын көбейеді. Орта тұз $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тек минералдық қышқылдарда ғана ериді, CaHPO_4 топырақтың құрамындағы қышқылдарда ериді, ал қышқылды тұз $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ суда ериді. Сондықтан фосфор тыңайтқышы өндірістерде фосфордың негізгі тұзы монокальций фосфаты түрінде $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ алады.

Суперфосфатты өндіру. Фосфор өсімдіктің дәніне, басқалары сабағы, тамыры, жапырағына жиналады. Фосфор тыңайтқыштары егін өнімін арттырумен қатар түсімнің сапасын жақсартады (қызылшаның қантын, картоптың крахмалын арттырады).

Суперфосфат фосфор тыңайтқыштарының ішіндегі ең көп тарағаны және көп өндірілетін суда ерігіш түрі. Ол кальций монофосфаты мен кальций сульфатынан құралған, ұнтақ (немесе гранула түрінде) қоңыр түсті зат, құрамында темір және алюминий фосфаттары, кремнезем және фосфор қышқылы да болады. Суперфосфат өсімдікке сіңімді: P_2O_5 20%. Суперфосфатты өндіру табиғи фосфаттарды күкірт қышқылымен өңдеуге негізделген.

Фторapatитпен күкірт қышқылының реакцияласу үрдісі көп фазалы гетерогенді, диффузия аймағында жүретін үрдіс. Бұл үрдіс екі сатыда жүреді: бірінші сатыда фосфат бөлшектерінің бетінде ыдырау нәтижесінде алмасу реакциясы:

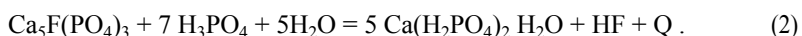
Фосфорит



Бұл реакция күкірт қышқылы толық жұмсалғанша «пісу» камерасында 30-40 минутта аяқталады. Суперфосфат массасы түзіліп тұнбаға түседі де, нашар еритін кальций суперфосфатының кристалына айналады, бірінші сатыны «пісу» деп атайды.

Екінші сатыда фосфор қышқылы ыдырамаған бөлшектердің ішкі қабатына диффузияланып, реакцияға түседі:

Суперфосфат



Технологиялық үдеріс екінші сатыда (өте баяу жүреді) 6-25 тәулікке созылады. Екінші сатыны – суперфосфаттың жетілуі деп атайды.

Жетілу үрдісінің жылдамдығына температура және күкірт қышқылының концентрациясы әсер етеді. Реакция жылдамдығы күкірт қышқылының концентрациясы артқан сайын және температура жоғарылаған сайын артады.

Өндірісте күкірт қышқылының оптималды концентрациясы 62-69% аралығында болады. Үздіксіз жасайтын өндірісте күкірт қышқылының концентрациясы 68-69,5%. Бұл концентрацияда камерадағы температура 110°C шамасында болады.

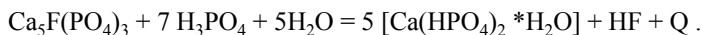
Температураның өсуі (1) және (2) экзотермиялық реакциялар нәтижесінде болады. Осы оптималды жағдайларда кальций сульфат бөлшектері кеуекті, борпылдақ болғандықтан фосфор қышқылының шикізат бөлшектерінің арасында диффузиялануы жылдамдайды.

Технологиялық үрдістің ең баяу сатысы жетілу, яғни екінші саты. Жетілу сатысын жылдамдату үшін суперфосфат массасын салқындатып, құрамындағы суды буландырып, монокальций фосфатының кристалдануын жылдамдатады, яғни ерітіндідегі фосфор қышқылының концентрациясын арттырады.

Өңдеген суперфосфат құрамындағы P_2O_5 мөлшері алғашқы шикізат құрамындағы P_2O_5 мөлшері екі есе төмен – 19-20 %.

Еселі суперфосфатты өндіру. Концентрлі фосфор тыңайтқыштарын өндіру үшін фосфориттерді концентрлі фосфор қышқылымен өңдейді.

Еселі суперфосфат өндіруге 70% фосфор қышқылымен фосфоритті ыдыратады:

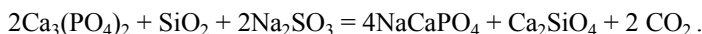


Өндірілген суперфосфат құрамында 40-50% P_2O_5 , яғни жоғары сапалы тыңайтқыш болады.

Термофосфат. Фосфатты сілтілік металдардың тұздарымен 1100-1200°C температурада қыздырса, құрамында CaNaPO_4 не болмаса басқа сол сияқты тұз түзіледі. Осы түзілген заттар термофосфат деп аталады.

Термофосфат қасиеттері және өсімдікке сіңімділігі жағынан суперфосфаттан кем емес.

Термофосфатты алғаш академик А. Б. Бектұров бастаған бір топ ғалымдардың еңбегінің нәтижесінде алды:

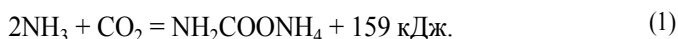


Термофосфат құрамында 20-35% P_2O_5 болады, оны көбінесе, қышқыл топыраққа қолданады.

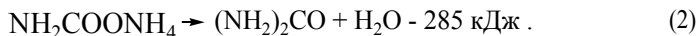
Азот тыңайтқышы. Азот тыңайтқыштарының ішінде қазіргі кезде көп таралған карбамид (мочевина) – оңай еритін түссіз кристалды зат, өте құнды тыңайтқыш, құрамында өсімдікке жеңіл сіңірілетін 46% азот бар. Аммиак селитрасына қарағанда, карбамидтің көптеген физикалық қасиеттері әлдеқайда жақсы. Агрохимиялық сапасы барлық қатты азот тыңайтқыштарынан басым, топырақ құрамында ұзақ уақыт сақталады. Өсімдіктерге тамыры және жапырақтары арқылы сіңеді. Өзіндік құны төмен. Карбамидті мал жемдеріне азот қоспасы ретінде қосады. Карбамид ауыл шаруашылығынан басқа өндіріс орындарында көп қолданылады. Ағаш жанқасынан плита, синтетикалық желім, фармацевтік өндірісте, мұнай өнімдерін өңдеуге, синтетикалық талшық-урилон алуға және т.б. өндіріс орындарында пайдаланылады.

Карбамид өндіруге шикізат ретінде аммиак және көміртек диоксидін қолданады. Карбамид синтезі екі сатыдан тұрады.

Бірінші сатыда карбамид қышқылының аммоний тұзы (карбамат) түзіледі:



Әрі қарай карбамат дегидратацияланып карбамид түзеді.



Карбамид синтезі гетерогенді газ-сұйық жүйесіндегі үрдіс, кинетикалық аймақта жүреді. (1)-реакция оптималды жағдайда толық және жылдам жүреді. (2)-реакция баяу толық жүрмейді, тек сұйық фазада ғана жылдамдайды.

Карбамид шығымын арттыру үшін температурамен қатар қысымды жоғарылатып аммиактың мөлшерін стехиометриялық шамадан артық алу керек. Өндірісте карбамидті синтездеуге 180-200°C, қысым 18-20МПа және аммиак 100% артық алынады. Карбамид шығымы 60-70%. Өндірістің экономикалық көрсеткішін көтеру үшін реакцияласпаған аммиак және көміртек диоксиді басқа өнімдер өндіруге жұмсалады немесе қайтадан үрдіске жіберіледі.

Калий тыңайтқышы. Калий тыңайтқышын өндіруге шикізат ретінде табиғи калий тұздарын және өсімдіктердің күлін қолданады.

Негізгі шикізат ретінде минерал сильвинит ($m\text{KCl} + n\text{NaCl}$) құрамында 14-18% K_2O болады және каолинит ($\text{KCl} \cdot x\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) қолданылады. Сильвинит құрамында 23-30% KCl , 65-70% NaCl болады. Осыдан KCl -ды бөліп алып тыңайтқыш ретінде қолданылады.

Сильвиниттен калий хлоридін екі әдіспен алады: *Галургия* немесе бөлек кристаллизациялау әдісі. Бұл әдіс KCl -мен NaCl -дың температурасына байланысты әртүрлі ерігіштігіне негізделген.

0-ден 100°C-қа дейін NaCl ерігіштігі өзгермейді, ал KCl ерігіштігі температура өскен сайын артады. 26°C-те KCl мен NaCl ерігіштігі бірдей болады. Егер 100°C ерітсе, KCl , NaCl -дан екі еседей көп болады. Егер салқындатсақ, онда тек KCl ғана кристалданады.

Флотация әдісі. Бұл әдіс минералдар сильвинит KCl және галит NaCl -дың судағы жұғу-жұқпау қасиеттеріне негізделген. Флотация қалыпты температурада минералдардың қаныққан ерітіндісінде жүреді.

Бақылау сұрақтары

1. Минералды тыңайтқыштарды әртүрлі жолдармен жіктеу қандай принциптерге негізделген?
2. Жай және қос суперфосфатты алу үрдісінің физикалық-химиялық негізіне сүйеніп, технологиялық режимді қалай таңдағанын түсіндіріңдер.
3. Жай суперфосфатты алудың технологиялық үрдісінде қоймада сақтау сатысы неліктен кіргізілген?
4. Карбамид алу үрдісі қандай сатылардан тұрады?
5. «Шикізат жартылай өнім-өнім» сызбанұсқасы бойынша минералды тыңайтқыштар алудың жолдарын көрсетіңдер.

12-БӨЛІМ

АЛЮМИНИЙ ӨНДІРІСІ

12.1. Алюминий өндірісінің жалпы сызбанұсқасы

Кеннен алюминийді металл күйінде алу технологиясы өте қиын және бір-бірімен технологиялық тізбектен тұратын және өндірілетін өнімдеріне байланысты төрт өндірістен тұрады.

Оған:

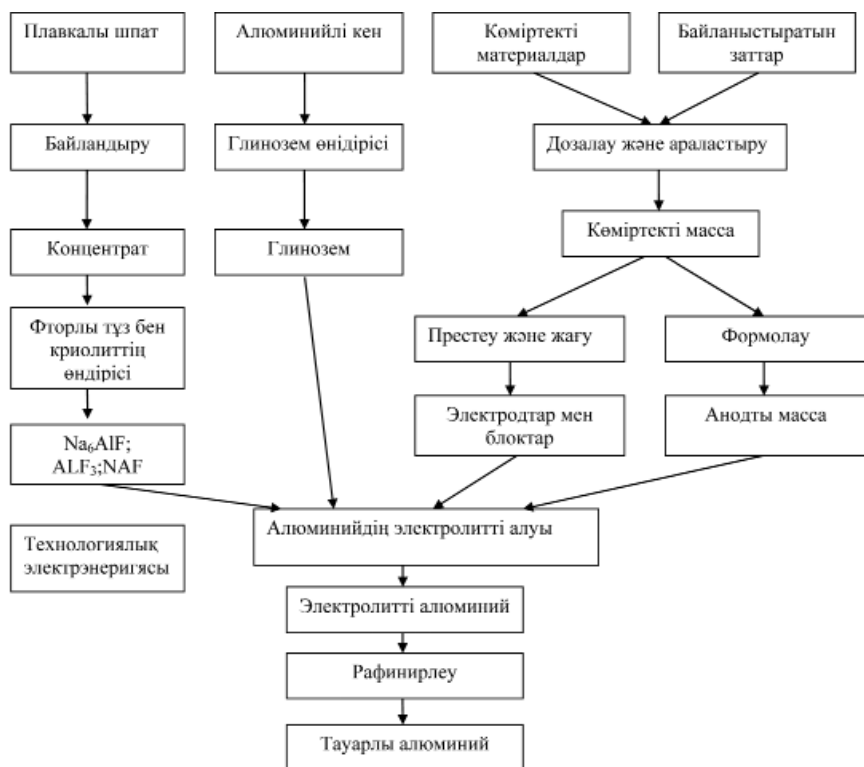
- глинозем (алюминий оксиді) өндірісі;
- криолит пен фторлы тұздар өндірісі;
- көмірлі өнімдер (электродтар мен футеровка блоктары);
- электролитті алюминий өндірісі кіреді.

Негізгі өндіріс *Кен→Глинозем→Алюминий* технологиялық тізбегін құрайтын глинозем мен алюминий өндірісі болып табылады. Олар территория бойынша бөлек орналасады. Алюминийді электролитті тотықтыру энергосыйымдылығы жоғары үрдіс болғандықтан алюминий зауыттары электрэнергиясы арзан ГЭС бар аудандарда орналасады. Керісінше, глинозем өндірісі шикізатты тасымалдау шығынын қысқарту мақсатында алюминий кенін өндіретін жерлерде шоғырланады. Толық циклді өндіріс мысалына (кеннен бастап рафинирленген алюминий металына дейін) Волхов және Каменец-Урал зауыты жатады. Осы саланың басқа кәсіпорындарда технологиялық тізбектің тек бөліктері: глинозем өндірісі (Ачинск, Бокситогорск) немесе алюминий қорыту (Кандалакша, Волгоград, Новокузнецк, Братск, Красноярск) жүзеге асады.

Фторлы тұздар мен криолит өндірісі алдына глинозем үшін еріткіш және электролиттің балқу температурасын төмендететін қосылыстар алу мақсатын қояды.

Көмірлі өнімдерінің жеке өндірісін ұйымдастыру қажеттігі электролиз үдерісі кезінде көмірлі анодтар мен электролизерлердің футеровкалары шығындалады және үздіксіз толтыруды қажет ететіндіктен туындады.

62-суретте жоғарыда аталған барлық операциялар кіретін алюминий өндірісінің принципіалды сызбанұсқасы көрсетілген.



62-сурет. Алюминий өндірісінің принципіалды сызбанұсқасы

12.2. Глинозем өндірісі

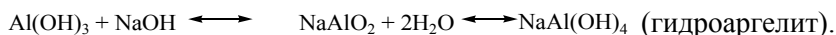
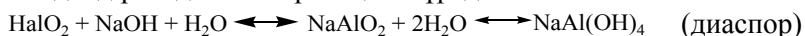
Электролитті алюминий өндірісі үшін бастапқы материал – таза алюминий оксиді – глинозем. Алюминий кенінен глиноземді бөлу үшін оны ерігіш тұзға (натрий алюминаты) айналдырады, сосын оны кеннің басқа компоненттерінен бөліп алады, оның ерітіндісінен алюминий гидроксидін тұндырады және соңында кальцинациялау жолымен глинозем алады.

Кеннен глиноземді бөлу әдісі оның құрамына байланысты. Бұл әдістер химиятермиялық (пирометаллургиялық), қышқылды және негізгі (гидрометаллургиялық) болып бөлінеді. Пирометаллургиялық әдіске біріктіру тәсілі; гидрометаллургиялық әдіске – Байердің сілтілі тәсілі жатады.

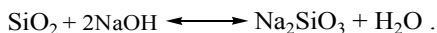
Байер әдісімен глинозем өндірісі

1. Бокситті бөліктеу және оны дымқыл күйінде ұнтақтау айналмалы сілтілі ерітіндіде пульпа түзеді;

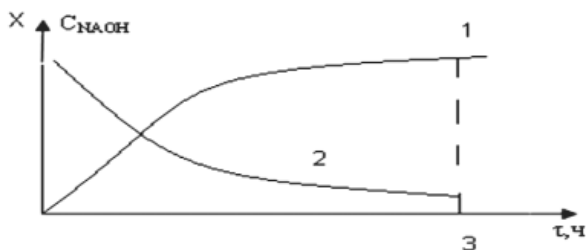
2. Алюминий оксидін айналмалы натрий гидроксидімен сілтісіздендіргенде келесі реакция жүреді:



Сонымен бірге натрий силикаты түзілетін реакция жүретіндіктен, реакциядағы сілтінің бір бөлігі соған жұмсалады:



Сілтісіздендіру – сулы сілті ерітіндіні алюминий оксидімен қанықтыру гетерогенді үрдіс болып табылады, оның жылдамдығы қатты фазаның (боксит) дисперстілігіне, натрий гидроксиді ерітіндінің концентрациясына және температураға байланысты. Сілтісіздендіру үрдісінің режимі бокситтің құрамындағы алюминий оксидінің гидратация дәрежесімен анықталады: диаспорды 240°C температура мен 3МПа қысымда; гидроаргелитті 100°C температурада мен 0,1 МПа қысымда сілтісіздендіреді. Алюминий оксидін бөліп алу дәрежесі (X) үш сағатта 0,92%-ға жетеді де, одан әрі өзгермейді; бұл жағдайда сілті ерітіндіде натрий гидроксидінің концентрациясы төмендейді (63-сурет).

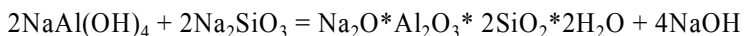


63-сурет. Бөліп алу дәрежесінің (1) және сілтінің (2) концентрациясының уақыт бойынша өзгеруі:

1 – Al_2O_3 -ді бөліп алу дәрежесі;

2 – NaOH концентрациясы;

3. Қойырtpаққа (Пульпаға) су қосқанда ерімейтін гидратталған натрий алюминаты түзілуінен сұйылту – өздігінен тазалану:



Бұл реакция нәтижесінде алюминий компонентінің бір бөлігі жоғалады, неғұрлым көп жоғалса, соғұрлым бокситтегі кремний оксидінің мөлшері жоғары болады. Темір (III) оксидімен қызыл қоңыр түске боялған алюмосиликаттың тұнбасы «қызыл шлам» деген атқа ие.

4. *Натрий алюминат ерітіндісін фильтрлеу*, қызыл шламды бөлу және жуу.

5. Қойыртпақты температураны төмендете отырып, интенсивті араластырғанда натрий *алюминат ерітіндісі декомпозицияланады* («бұралуы»):

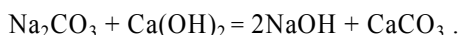


Декомпозиция – натрий алюминат гидролизінің өздігінен өтетін үрдісі. Ол кристалды алюминий гидроксидін енгізгенде жылдамдайды, яғни жүйеде кристалдану орталықтарының пайда болу нәтижесінде, алюминий гидроксидінің үлкен кристалдарының түзілуін қамтамасыз етеді.

6. Қоюланған қойыртпақтан одан әрі алюминий гидроксидін вакуум-фильтрде бөлу және негізгі фракцияның бөлінуімен алынған өнімді классификациялау.

7. Бастапқы ерітіндінің айналмалы сілтінің түзілуіне дейін булануы және натрий гидрооксидімен толықтырылуы.

8. Түзілген натрий карбонаттың кальций гидроксидімен каустификациясы және түзілген ақ шламның технологиялық үрдіске қайтуы:



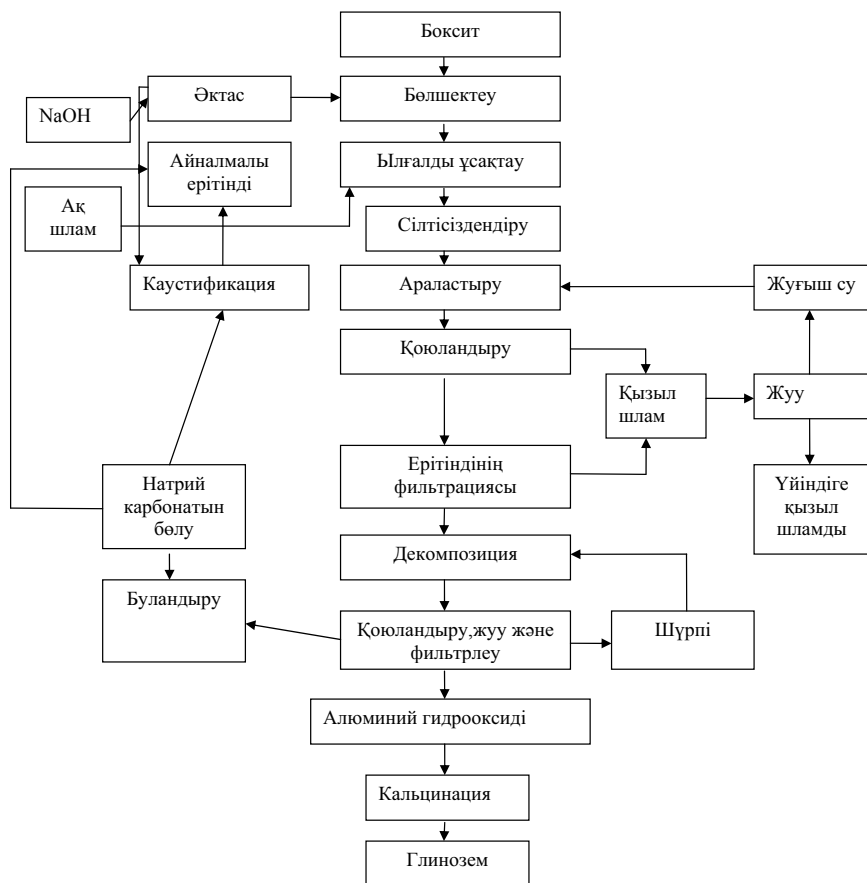
9. 1200°C температурада алюминий гидроксидінің *кальцинациясы* (құрғатуы):



Байер әдісімен алынған глинозем алюминий оксидінің α – модификациясы мен γ – модификациясы қоспасынан тұрады. Техникалық өнім ақ кристалды зат болып табылады және тазалығы бойынша ерекшелетін бірнеше маркамен шығарылады. Глиноземде ең зиянды қоспа болып, кремний оксиді, темір (III) оксиді және титанның (IV) оксиді табылады. Одан басқа глиноземде калий, натрий және фосфордың (V) оксидінің болуы шектелген.

Техникалық глиноземге физикалық қасиеті бойынша: ылғалдылық,

тығыздық, үйілген масса, гранулометриялық құрамы сияқты бірнеше талаптар қойылады. Тасымалдау кезінде өнімнің әрекеті, электролизерге енгізу және электролиз үрдісінің өзін жүзеге асыру осы қасиеттеріне байланысты болады. 64-суретте принципалды сызбанұсқасы келтірілген.



64-сурет. Байер әдісі бойынша глинозем өндірісінің принципалды сызбанұсқасы.

12.3. Пісіру әдісімен глинозем өндірісі

Пісіру әдісі негізінде жоғары температурада алюминий оксиді кені мен металл карбонаттарының әрекеттесуі нәтижесінде натрий алюминаттарының (және нефелиндер жағдайында калий

алюминаттарының) түзілуі, одан әрі алюминаттарды сумен сілтісіздендіріп және оларды көміртек оксидімен (IV) ыдырауына негізделген үрдіс жатыр. Карбонат табиғаты рудадағы натрий компонентінің мөлшеріне тәуелді: бокситтерді пісіру үшін натрий және калий карбонаттарының қоспасын, ал құрамында натрий және калий оксидтері бар нефелиндерді пісіру үшін тек қана кальций оксидін пайдаланады. Бокситтерді пісіру үшін құрамындағы кремний оксидін кальций карбонатымен байланыстырады және бұл қымбат натрий карбонат шығынын төмендетуге жоғары мүмкіндік береді.

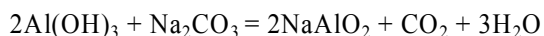
Глинозем өндірісі үрдісінің пісіру әдісі ерекше және алюминий шикізаттарының барлық түрлерін өндеуге жарамды. Тұрмыста оны кремний оксидінің мөлшері көп (5%-дан жоғары) болатын нефелиндер мен бокситтер үшін қолданады.

1. Эктастар (известняк) мен алюминий кенін ұсақтау, сода ерітіндісінде шихтаны сулы үгіту және қойыртпақ құрамын реттеу.

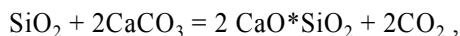
2. Қойыртпақтың пісуі 1300° С-да келесі реакциялар бойынша: боксит жағдайында



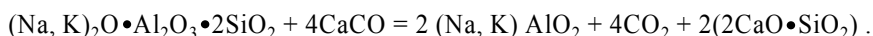
немесе



және дикальцийсиликаттың түзілуі



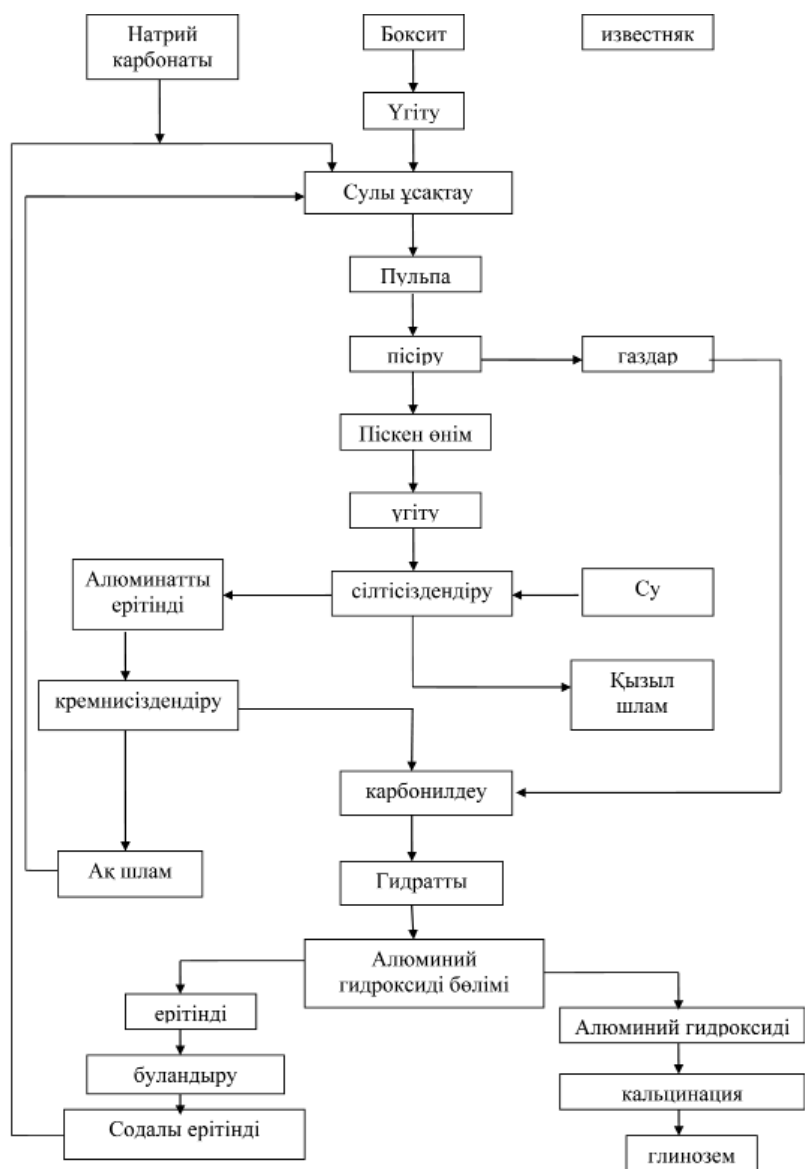
нефелин жағдайында,



Пісіру үрдісі қатты фазада жүреді және бір реагенттің бөлшектері екіншісінің кристалдық торына енуіне негізделген. Сондықтан пісіру жылдамдығы температура жоғарылаған сайын өсетін кристаларалық диффузия жылдамдығымен анықталады. Шихтаның жеңіл балқытын компоненттерін балқыту және сұйық фазаның түзілуі пісу үрдісін жылдамдатады. Пісіру кезінде бөлінетін газдар құрамында 10-12%-ға дейін көміртек оксиді (IV) болады.

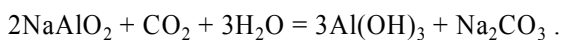
3. Түзілген бөлшектерді үгіту және олардан натрий мен калий алюминаттарын сумен сілтісіздендіру.

4. Ерітіндіні кремнийсіздендіру – алюминат ерітіндісінен әрекеттеспеген алюминий оксидтерін және үрдіске қайта қайтатын ақ шлам күйдегі кремний оксид қалдықтарды алып тастау.

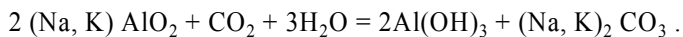


65-сурет. Пісіру әдісімен глинозем өндірісінің принципалды сызбанұсқасы

5. Көміртек оксидімен алюминат ерітіндісін карбоназациялау және (боксит жағдайында) алюминий гидроксидін тұндыру келесі реакция бойынша:



Нефелинді өңдеу арқылы алынған ерітіндіні карбонизациялау кезінде қосалқы өнім ретінде «содаөнім» деп атап кеткен калий және натрий карбонаттарының қоспасы түзіледі:



Әдетте, сода өнімнің 85%-ы натрий карбонатынан және 15%-ы калий карбонатынан тұрады.

6. Алюминий гидроксидін негізгі ерітіндіден бөлу және оны сумен шайқау.

7. 1200°C-да алюминий гидроксидін кальцинациялау:



Пісіру әдісі арқылы алынған глиноземға тазалығы және физико-химиялық сипаттамаларына катысты Байер әдісі арқылы алынған глиноземға қойылатын талаптар қойылады.

Алюминат ерітінділерін тазалау нәтижесінде алынған шламға әктас қосқаннан кейін, ол портландцементте қайта өңделеді.

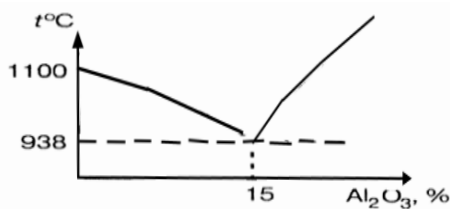
Кендегі 1 т алюминий оксидіне есептегенде шамамен, 1 тонна сода өнімі және 7-8 тонна цемент түзіледі.

12.4. Алюминийдің электролиттік өндірісі

Металдық алюминийді оның оксидінен алудың жалғыз өндірістік әдісі – оның құймасының электролизі болып табылады.

Таза алюминий оксидінің 900°C-тан жоғары температураға төзімді α-модификациясындағы балку температурасы 2053°C-қа тең. Оның құймасының электролизі балкыту үрдісіне және ваннада жоғары температураны ұстап тұру үшін электроэнергияның өте жоғарғы шығынымен байланысты және бұл энергия бойынша төмен шығынға әкеледі. Сондықтан алюминий өндірісінде таза алюминий оксидін емес, алюминий оксиді мен криолиттен Na_3AlF_6 тұратын жүйені, яғни криолитті-глиноземді құйманы қолданады.

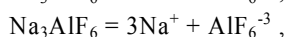
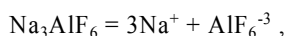
Криолит 1100°C температурада балқиды. Ол алюминий оксидімен соңғысының құрамы бойынша балку температурасы 938°C болатын шамамен 15% масс. эвтектиканы түзеді. Құймадағы глинозем құрамының әрі қарай өсуі жүйенің балку температурасының лезде жоғарылауына әкеліп соғады (*66-сурет*).



66-сурет. «Криолит-алюминий оксиді» жүйесінің диаграммалық күйі

Электролиттің балқу температурасын төмендету үшін электрөткізгіштігін жоғарылату үшін және онымен анодты суландырудың жақсаруы үшін құймаға алюминий, магний, литий және кальций фторидтерінің қоспалары енгізіледі. Өндірістік электролиттің құрамы: Na_3AlF_6 75-90%, Al_2O_3 1-10%, AlF_3 5-12%, CaF_2 2-4%, MgF_2 2-5% тұрады. Осындай құрамды электролитте алюминий иондарының потенциал разрядынан төмен разряды иондар болмайды және балқу температурасы 950-970°C-қа тең болады.

Жүйенің негізгі компоненттерінің диссоциациясы нәтижесінде



және фторлы тұздар қосқанда, балқытылған электролит құрамында мынадай иондары: Al^{+3} , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Li^+ , $\text{Al}_2\text{O}_3^{-3}$, AlF_6^{-3} , F^- бар күрделі көпкомпонентті жүйені құрайды.

Электролит иондары разрядтарының жалғасуы иондар разрядтарының ережелеріне сәйкес олардың потенциалдарының мәндерімен анықталады. Өндірістік электролизерларда қолданылатын көмірлі анод пен алюминийлі катодтағы (балқытылған алюминий) криолит пен алюминий оксиді иондарының разрядтар потенциалы және электролиздің біріншілік үрдістерінің теңдеулері 20-кестеде келтірілген.

20-кесте

Электролиз кезіндегі біріншілік үрдістер

Электрод	потенциалы, В	Біріншілік реакция
Катод	+2,71	Na^+
	+1,66	$\text{Al}^{+3} + 3\text{e} = \text{Al}$
Анод	-0,5 – дан жоғары -0,47	AlF_6^{-3} $3 \text{Al}_2\text{O}_3^{-3} - 6\text{e} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\text{O}_2$

Сондықтан, криолитті-глиноземді құйманың электролизі кезінде Al^{+3} және $Al_2O_3^{-3}$ иондары разрядталады. Осы электродтардағы $Al - C$ ыдырауының теориялық кернеуі $1,66 - (-0,47) = 2,13В$ -қа тең.

$1300^{\circ}C$ температура үшін термодинамикалық мәліметтер бойынша есептелінген фторлы тұздардың AlF_3 , MgF_2 , LiF , CaF_2 қоспаларының ыдырау кернеуі сәйкесінше: 3,97; 4,37; 4,61; 5,11; 5,16 В-қа тең. Сондықтан электролиз кезінде бұл қоспалар электрохимиялық ыдырауға ұшырамайды.

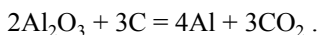
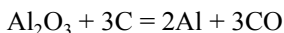
Криолитті-глиноземді балқыма (расплава) электролизі кезінде екіншілік үрдістер анодтық сияқты катодтық кеңістіктерде де жүреді.

Анодты кеңістікте электролиз температурасы кезінде көміртек оксиді (II) және көміртек оксиді (IV) қоспаларының түзілуімен көмірлі анодтың үздіксіз тотығуы өтеді:

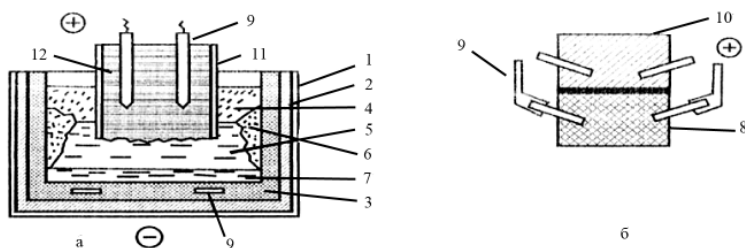


Газ көпіршіктері анодтың бетіне адсорбцияла отырып, оның табиғатын өзгертеді және иондар разрядтарының потенциалын жоғарылатады. Сондықтан бұл электродтардағы $Al - C \cdot CO_2$ ыдыраудың тәжірибелік кернеуі теориялықтан біршама жоғары және 4,3-4,5В-ты құрайды.

Біріншілік және екіншілік үрдістерінің реакцияларын қосып, электролиз реакциясының жалпы теңдігін аламыз:



Алюминийді электролиттік алу үрдісіндегі қолданылатын негізгі аппарат – электролизер немесе алюминий ваннасы болып табылады (2.7-сурет).



67-сурет. Электролизердің сызбанұсқасы: а – өздігінен жанатын анодтары бар ванна; ә – алдын ала күйдірілген аноды бар блок

1 – қабығы; 2 – отқа төзімді футеровка, 3 – көмірлі плитадан құралған футеровка, 4 – глинозем, 5 – балқыған электролит қабаты, 6 – гарнисаж, 7 – алюминий қабаты, 8 – күйдірілген анодтың жұмысшы қабаты, 9 – ток жүргізуші, 10 – өсуші блок, 11 – анодтық массаның қабығы, 12 – анодтық масса.

Алюминий өндірісі үшін үздіксіз алдын ала күйдірілген анодтары бар қазіргі заманғы электролизердің сипаттамасы келесідегідей:

Ток күші – 50 -150кА;

Электрэнергия шығыны – 13,8-15,0 МВт сағ/т;

Жұмысшы кернеуі – 4,2-4,5 В;

Ток бойынша шығымы – 0,9 масс.үл;

Энергия бойынша шығымы – 0,3 масс.үлес.

Мұндай электролизерлердің өнімділігі тәулігіне 0,5-тен 1,2 тоннаға дейінгі алюминийді құрайды және төмендегікелеесі формуламен есептелінуі мүмкін:

$$П = 0,33 \text{ Jт Вт } 10^{-6}$$

мұндағы: П – электролизер өнімділігі, т/тәулік;

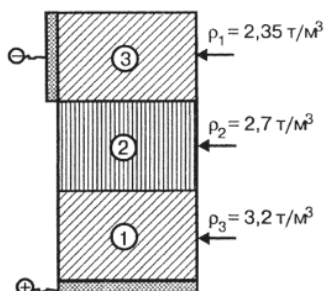
J – ток күші, А;

τ – электролиз уақыты, сағ;

Вт – ток бойынша шығымы, масс.үлес.

12.5. Алюминийді рафинирлеу және тазалау

Қоспалар алюминийдің механикалық, электрлік және литейлі қасиеттерін айтарлықтай нашарлатады және оның коррозияға төзімділігін төмендетеді. Механикалық қоспалардан және еріген газдардан тазалау үшін ваннадан сығылып алынған алюминийді бірден вакуум-ковшиктерде хлорлайды. Бұл кезде сутек және кейбір металдар хлорланады, ал түзілген хлоридтер және механикалық қоспалар металл бетіне шығады да, алып тасталынады.



68-сурет. Алюминийді электролиттік рафинирлеудің сызбанұсқасы
1 – мысы бар рафинирленген алюминий қабаты; 2 – электролит қабаты;
3 – таза алюминий қабаты.

12.6. Электrolитті алюминийдің өзіндік құны

Алюминийдің өндірісі материалды және энергoкөлемді металлургиялық өндірістер қатарына жатады. Сондықтан алюминийдің өзіндік құны құрылымында шикізат пен энергияға жұмсалған шығын негізгі болып табылады. 21-кестеде алюминийдің өзіндік құнының құрылымы және салыстыру үшін жалпы түсті металлургияның өзіндік құнының құрылымы да келтірілген.

21-кесте

Алюминийдің өзіндік құны құрылымы

Шығындар тізімі	Шығындар үлесі, %	
	алюминий	Түсті металлургия өнімі
Шикізат және негізгі материалдар	64,0	53,6
Сонымен қатар: глинозем фторлы тұздар анодтар	49,5	-
	5,6	-
	8,9	-
электроэнергия	24,1	7,9
Отындар	-	3,8
Жалақы	3,4	14,5
Амортизация және тағы да басқа шығындар	9,1	12,3

Бақылау сұрақтары

1. Алюминий өндірісінің негізгі сызбанұсқасының технологиялық тізбегіне талдау жасаңыз?
2. Глинозем өндірісінің теориялық негізі неге негізделген?
3. Глинозем өндірісі неше әдістен тұрады?
4. Байер әдісі қалай жүзеге асырылады?
5. Пісіру әдісімен глинозем өндірісінің теориялық негіздемесіне талдау жасаңыз?
6. Алюминийдің электролиттік өндірісінің теориялық негізі.
7. Алюминийді рафинирлеу және тазалау қалай жүргізіледі?

13-БӨЛІМ

КҮЙДІРГІШ НАТР ЖӘНЕ ХЛОР ӨНДІРІСІ

Күйдіргіш натр немесе каустикалық сода – ақ немесе аздап боялған зат, суда жақсы ериді. Сусыз күйдіргіш натрдың балқу температурасы 328°C . Өндірісте күйдіргіш натрдың қатты және сумен ерітіндісін шығарады. Қатты NaOH -ның екі (А және Ә) сорты шығарылады. А сорты 95%-дан, Б сорты 92%-дан кем болмау керек. Сұйық NaOH -та екі сортпен шығарылады. В- «электрохимиялық» және Т-» химиялық». Екі сортында да NaOH концентрациясы 610 г/л. Бұл екеуі құрамындағы NaCl мен карбонаттың мөлшерімен өзгешеленеді.

Күйдіргіш натр сабын, қағаз, жасанды талшық өндірістерінде, органикалық синтез және мұнай өнеркәсібінде және т.б. кеңінен қолданылады.

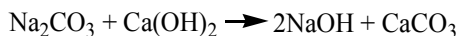
Хлор – қалыпты жағдайда сарғыш жасыл түсті, тұншықтырғыш иісті газ. Атмосфералық қысымда қайнау температурасы $= -33,6^{\circ}\text{C}$, қату температурасы $= 101,5^{\circ}\text{C}$. Суда жақсы ериді. Дүниежүзінде жылына 1 млн т хлор өндіріледі. Оның 60%-ы органикалық синтезде қолданылады. Бұдан басқа хлор-руда өндіруде, мұнай өндірісінде, медицинада, ішетін суларды зиянсыздандыруда және т.б. халық шаруашылығының саласында қолданылады.

Хлор улы газ. Құрамында 0,003-0,005 мг/л хлор бар ауаны 30 мин жұтса, адам тыныс жолын жарақаттайды. Ал 0,1-0,2 мг/л хлор бар ауамен дем алса, одан өліп кетеді.

Күйдіргіш натрды өндірісте химиялық және электрохимиялық әдістермен өндіреді.

Химиялық ізбес және феррит әдісі болып екіге бөлінеді.

Ізбес әдісі. Сода ерітіндісін ізбес суымен өңдегенде «каустификациялау» үрдісі жүріп, каустик сода түзеледі:



Соданың кальций гидроксидімен әрекеттесу үрдісі «каустификациялау» деп аталады. Соданың каустификациялау дәрежесі Na_2CO_3 ерітіндісінің бастапқы концентрациясына байланысты. Ерітіндінің бастапқы концентрациясы аз болған сайын каустификациялау дәрежесі жоғарылайды. Мысалы, 5% Na_2CO_3 ерітіндісін каустификациялау дәрежесі 99,2% болса, 22% ерітіндінің каустификациялау дәрежесі 78,1% шамасында болады. Өндірісте 12%-ды сода ерітіндісі

қолданылады. Каустификациялау дәрежесі 90%, щелок (сілтіше) құрамындағы NaOH 100-120г/л.

Температура жоғарылаған сайын NaOH шығымы төмендейді, өйткені избестің ерігіштігі азаяды. Сөндірілген избестің ерігіштігін арттыру үшін суспензияны жылдамырақ араластыру керек. Өндірісте оптималды температура – 100°C. Осы жағдайда реакция жылдамдығы және өнімнің тұну жылдамдығы жоғары келеді. Каустикалық соданы өндірудің технологиялық үрдісі 8 сатыдан тұрады:

1. Техникалық натр бикарбонатын бумен қыздырып, сода ерітіндісін дайындау:



бу

2. «Қалыпты» ерітінді деп аталатын 12% сода ерітіндісін дайындау.
3. «Қалыпты» ерітіндімен “избес сүтін” әрекетестіру (бірінші каустификациялау).
4. Шламды бөліп алу.
5. Шламды декарбонизатордан бөлінген сұйықпен өңдеу (екінші каустификациялау).
6. Шламды жуу.
7. Сілтіні қайната суалту.
8. Күйдіргіш натрды сусыздандыру.

Сегіз сатының ең баяу жүретіні 4- және 6-. Осы екі сатының жылдамдығын арттыру үшін крахмал, темір тұздарын және натр сульфатының ерітінділерін қолданады.

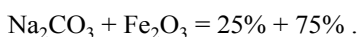
Избес әдісінің негізгі кемшілігі:

- сілтіше (щелок) құрамындағы NaOH концентрациясы өте аз (90-135г/л) және іске аспайтын көп шлам бөлінеді. Соңғы уақытта шламды өртеп, избес алып, оны қайтадан каустификациялау үрдісіне қайтарады.

13.1. Күйдіргіш натрды феррит әдісімен өндіру

1100-1200°C температурада соданы темір оксидімен айнамаы пеште пісіреді. Технологиялық үрдіс 7 сатыдан тұрады:

1. Шихта дайындау:



2. Шихтаны 1100-1200°C қыздыру:



3. Натрферритін сөндіру және шаю:

Fe_2O_3 технологиялық үрдіске қайтарылады.

4. Сілтішені (щелок) NaOH мөлшері 610 г/л-ге жеткенше қайнатып, суалту (натр ферритін шаюдан шыққан ерітінді құрамында 360-380г/л NaOH).

5. Сусыздандырылған сілтішені сүзіп тазарту.

6. Біржолата суытып күйдіргіш натрды балқыту.

7. Балқыған NaOH мөлдір қалпында бөшкеге құю.

Осы әдіспен каустификациялау дәрежесі 87-90% шамасында болады. Негізгі кемшілігі: Отын көп жұмсалады және NaOH таза емес, еңбек жағдайы ауыр.

Қазіргі кезде химиялық әдістің орнына көбіне, электрохимиялық әдіс қолданылады.

13.2. Электрохимиялық әдіспен күйдіргіш натр және хлорды өндіру

Тұрақты электр тогының әсерімен жүретін химиялық үрдістерді электрохимиялық, ал тұрақты электр тогының қатысуымен заттар өндіретін өндірісті – электрохимиялық өндіріс деп атайды.

Электрохимиялық үрдістер электролиттерді электролиздеуге негізделген. Электролиз дегеніміз – ерітіндіден (немесе балқыған күйдегі электролиттен) электр тогы өткен кезде жүретін тотығу-тотықсыздану үрдісі. Бұл үрдісте электр энергиясы химиялық энергияға айналады.

Егер электролиттің судағы ерітіндісіне тұрақты ток көзімен жалғасқан электродтар орналасса, ерітіндідегі иондардың тәртіпсіз қозғалысы белгілі бір бағытқа ие болады, катиондар катодқа, аниондар анодқа барып зарядтарынан айырылады (зарядсызданады), яғни катиондар катодтан электрондар алып, аниондар анодқа артық электронның беріп, нейтрал зарядты күйге ауысады. Зарядсызданған атомдар не атомдар тобы ерітіндіден бөлініп шығады немесе өзара әрекеттесіп, электролиздің екінші өнімі деп аталатын заттар түзеді. Өндірісте сулы ерітінділермен қорытпалардың электролизі кең өріс алған.

Электрохимиялық әдіспен өндірудің химиялық әдіске қарағанда едәуір артықшылықтары бар: технологиялық үрдістерді оңайлатады,

энергия мен шикізат шығынсыз толығынан пайдаланылады, бір уақытта бірнеше бағалы заттар алынады, өнімдер химиялық әдіспен жете алмайтын өте үлкен дәрежелі тазалықпен алынады, кейде химиялық әдіспен өнбейтін заттарды өндіруге болады.

Осы артықшылықтарының арқасында электрохимиялық үрдістер өте бағалы заттар: хлор, сілті, сутегі, оттегі, аорганикалық тотықтырғыштар және металдарды коррозиядан қорғайтын жапқыштар алуға қолданылады.

Электрохимиялық өндірістің кемшілігі: энергияның, өте көп шығыны.

Электролиз кезінде электр энергиясын ұтымды пайдаланудың белгісі: ток бойынша шығым және энергияны пайдалану коэффициенті болып табылады.

Ток бойынша шығым – электролиз кезінде белгілі бір мөлшерде электр қуаты жұмсалғанда алынған зат мөлшерінің $G_{пр}$, Фарадей заңы бойынша (яғни, теория бойынша) бөлінуге тиісті зат мөлшеріне G_T қатынасы:

$$\eta = (G_{пр}/G_T) 100. \quad (1)$$

Теория бойынша алынған заттың мөлшері Фарадей заңы бойынша:

$$G_T = I\tau E / 100. \quad (2)$$

Мұндағы, I – ток күші, А; τ - электролиздеу уақыты, (сек,сағ); E – электрохимиялық эквивалент-электродтан $1A^*$ сағ. өткенде бөлінетін зат мөлшері. Хлор үшін – 1,323, NaOH-1,492, H_2 -0,0376.

$E = \mathcal{E}/F$

$\mathcal{E}$ – заттың 1 г экв массасы, г.

F -96487 Кл немесе $26,8 A^* \text{сағ}$ (Фарадей тұрақтысы 96500 кулон ($A^* \text{сек}$) – кез келген заттың бір эквивалентін бөліп алу үшін кететін ток мөлшері).

13.3. Фарадей заңы

1. Электролиз кезінде бөлінетін заттардың мөлшері электролиттен өткен ток мөлшеріне тура пропорционал.

2. Кез келген заттың бір эквивалентін электролиз арқылы бөліп алу үшін бірдей ток мөлшері 96500 кулон= $26,8 A^* \text{сағ}$. жұмсау қажет.

Мысалы: Электролиз жүретін ваннада ас тұзының ерітіндісінен 15500 А ток өткенде 24 сағат ішінде құрамында 125 г/л NaOH бар 4200 л электролиттік сілтіше алынған. Ток бойынша шығымды анықтау керек.

Шешімі (2) теңдеу бойынша теория бойынша төмендегі мөлшерде NaOH алыну керек.

Факт бойынша мынадай NaOH алынады:

$$G_{np} = \frac{125 * 4200}{1000} = 525_{кг},$$

$$G_T = \frac{15500 * 24 * 1,492}{1000} = 555.$$

Осыдан ток бойынша шығым (1) теңдеу бойынша:

$$\eta = (G_{np} / G_T) 100 = \frac{525}{555} \cdot 100 = 94.6\%$$

Өндіріс жағдайында электролиз жүргізгенде ток бойынша шығым 100%-дан аз. Ол жанама химиялық және электрохимиялық үрдістердің жүруіне байланысты. τ -ді көбейту үшін осы жанама процестерді азайту жағын ойлау керек.

Энергияны пайдалану коэффициенті μ - бірлік өнімді бөліп алу үшін теория бойынша керек энергия мөлшерінің W_T шынайы жұмсалған энергия мөлшеріне қатынасы. Пайызбен:

$$\mu = \left(\frac{W_T}{W_{np}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

-ге тең.

Алынатын (бірлік) өнімге теория бойынша жұмсалатын энергия (кВт сағ / т) келесі теңдеуімен анықталады:

$$W_T = \frac{V_T / \tau}{G_T} \quad (4)$$

мұндағы, V_T – теория бойынша ыдырау кернеуі, В

Алынатын өнімге шын мәніне жұмсалатын энергия (кВт сағ/т) электролизерге беретін кернеуге байланысты V_{np} .

$$W_{np} = \frac{V_{np} / \tau}{G_{np}} \quad (5)$$

(3) теңдеуге (4) және (5) теңдеулерден W_{np} және W_T мәндерін қойсақ, онда

$$\mu = (V_T / V_{np}) \eta \% \quad (6)$$

(6) теңдеуден энергияны пайдалану коэффициенті, ток шығымы жоғары, ваннадағы кернеу төмен болған сайын көбейеді.

Электролиз үрдісін іс жүзінде жүргізу үшін қажет кернеу:

$$V_{\text{пр}} = (\varphi_{\text{ат}} - \varphi_{\text{кт}}) + \varphi_{\text{кон}} + (\varphi_{\text{а}} - \varphi_{\text{к}}) + \sum IR \quad (7)$$

формуласымен анықталады.

Мұндағы:

$V_{\text{пр}}$ – электролиттің ваннадағы кернеу мөлшері, В;

$\varphi_{\text{ат}}, \varphi_{\text{кт}}$ – тепе-теңдік анод және катод потенциалдары, В;

$\varphi_{\text{кон}}$ – концентрациялық поляризация, В;

$\varphi_{\text{а}}, \varphi_{\text{к}}$ – анод және катод асқын кернеулері, В;

$\sum IR$ – Ом кедергісінің қосындысы;

V – электролиттің, электродтың, контактының, диафрагманың Омдық кедергілері. I – ток күші, А; R – кедергі, Ом.

(7) теңдеу кернеу балансы деп аталады. Өнеркәсіптегі электролизарлерде шын мәніндегі кернеу $V_{\text{пр}}$ теориядағыдан әлде қайда жоғары.

Натрий хлориді ерітіндісінің темір катод және графитті анод ваннасындағы кернеу балансын келтірейік:

Анод потенциалы – $\varphi_{\text{ат}}, В - 1,320$;

Катод потенциалы – $\varphi_{\text{кт}}, В - 0,820$;

Хлор бөлінуінің асқын кернеуі – $\varphi_{\text{а}}, В - 0,192$;

Сутек бөлінуінің асқын кернеуі – $\varphi_{\text{к}}, В - 0,210$;

Ом кедергісі – $\sum IR, В - 1,051$.

Ток шығымы 96% болғандағы энергияны пайдалану коэффициенті:

$$\mu = \frac{1,320 + 0,820}{3,593} * 96 = 57,2\% .$$

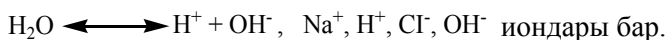
13.4. Натрий хлоридінің сулы ерітіндісін электролиздеу

Натрий хлоридінің ерітіндісін электролиздегенде: хлор, сутек, күйдіргіш натр өнеді. Бұл әдіс XIX ғасырдың соңғы жылдарынан бастап, хлормен сілті өндіруге қолданыла бастады.

Натрий хлоридінің ерітіндісін электролиздеу үрдісі қатты немес сұйық катодтан, графит анодынан құралған электродтық ванналарда жүреді. Қатты катод ретінде таза (жұмсақ) темірді, сұйық катод ретінде сынапты қолданады. Қатты катодты электролитикалық ванна екі түрлі болады: тік сүзгіш диафрагмалы және көлденең сүзгіш диафрагмалы катодты ванналар.

Натрий хлорид ерітіндісін болаттан жасалған катод және графитті анод ваннасында электролиздегенде күйдіргіш натр, хлор және сутегін бір аппаратта (электролизерде) алуға болады.

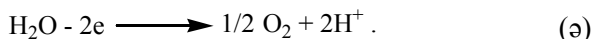
Ерітіндіде $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.



Ерітінді арқылы тұрақты электр тогын жібергенде анодта оттектен хлордың бөлінуін күтуге болады.



және оттектің $2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ немесе



ОН ионының зарядсыздану потенциалы +0,41В, ал хлор ионының зарядсыздану нормалды электродты потенциалы +1,36В.

Нейтралды ас тұзының қаныққан ерітіндісінде ОН-ионының зарядсыздану потенциалы:

$$\varphi_{\text{ap}} = \varphi^0 - \frac{RT}{ZF} \ln C = 0,41 - \frac{0,082 \cdot 298 \cdot 2,3}{1 \cdot 96500} \lg 10^{-7} = 0,82 \text{ В}$$

φ^0 – стандартты электрод потенциалы;

Z – заряд иондарының саны. $F=96500$;

C – концентрация, гэкв/л;

φ – тепе-теңдік электрод потенциалы;

R – газ тұрақтысы атм/гмоль град;

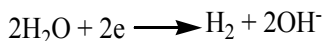
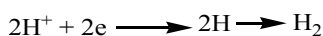
Ерітіндіде NaCl концентрациясы 4,6 гэкв/л болғанда хлор ионының зарядсыздану потенциалы:

$$\varphi_{\text{ap}} = \varphi^0 - \frac{RT}{ZF} \ln C = 1,36 - \frac{0,082 \cdot 298 \cdot 2,63}{1 \cdot 96500} \lg 4,6 = 1,32 \text{ В}$$

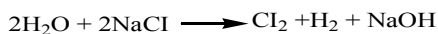
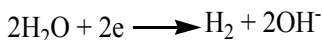
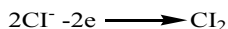
Аниондардың зарядсыздану потенциалы мөлшері бойынша бірінші ретте анодта оттектен бөлінуге тиіс. Іс жүзінде графит анодында оттектің асқын кернеуі хлордың асқын кернеуінен анағұрлым жоғары болғандықтан, анодта хлор газ қалпында бөлінеді.

Хлордың бөлінуі ерітіндіде NaCl концентрациясы өскен сайын жеңілденеді. Сондықтан электролиздеуге NaCl ерітіндісінің 310-315 г/л концентрациясын қолданады.

Катодта – H^+ жылжуы Na^+ -дан шапшаң ($\text{Na}^+ = 0,027 \text{ см}^2/\text{с}$, $\text{H}^+ = 0,2 \text{ см}^2/\text{с}$) әрі зарядсыздандыру потенциалы төмен ($\text{H}^+ = 0,415 \text{ В}$, $\text{Na}^+ = -271 \text{ В}$), сондықтан H^+ иондары катодқа бұрын барып зарядсызданып, газ қалпында бөлініп шығады.

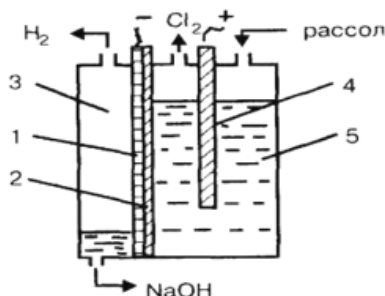


Ерітіндіде NaCl ыдырау үрдісін:



тендеуімен көрсетуге болады.

Сонымен анодта хлор, катодта сутегі мен күйдіргіш натр түзіледі. Өндірісте сүзгіш дифрагмалы электролизер кеңінен қолданылады.



69-сурет. Сүзгіш дифрагмалы ваннаның сызбанұсқасы

1 – диффрагма; 2 – болат катод; 3 – катод кеңістігі;

4 – графитті анод; 5 – анодтық кеңістік.

Асбес картонынан жасалған диффрагма (1) катодқа тиіп тұрады. NaCl ерітіндісі (310-315г/л) анод кеңістігіне беріледі. Тұрақты электр ток өткенде анодта – хлор, катодта H_2 және NaOH бөлінеді. Катодтан өтіп катод кеңістігіне құйылып, (3) ваннадан ағып кетеді.

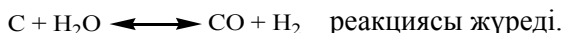
Ваннада NaCl-дың толық айырылуы болмайды. Ваннадан шығатын щелокте 110-120 г/л NaOH және 180-170г/л NaCl болады.

13.5. Сутекті өндірудің технологиялық әдістері

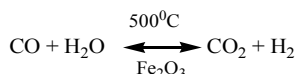
Сутек болашақтағы отын және универсалды энергия көзі. Сутектің басқа отындармен салыстырғанда көптеген артықшылығы бар. Сутекті өндіруге шикізат ретінде сарқылмас суды қолданады, сутек жанғанда су қайтадан түзіледі. Сутек химия өндіріс орындарында, металлургияда, мұнай өнімдерін өндеуде ерекше орын алады, ал аммиак және метанол синтездеуде негізгі шикізат. Сутектің жану жылуы өте жоғары – 125,5 МДж/кг немесе көміртектің жану жылуынан (32,8 МДж/кг) төрт есе жоғары. 1 кг сутегі 1 кг жоғары октанды бензиннен 3 есе артық энергия береді. Сутекті сұйық күйінде және гидридтер түрінде сақтауға болады.

Сутекті алудың тәсілдер: физикалық, химиялық, электрохимиялық

болып үшке бөлінеді. Өте көп қолданылатын химиялық әдістердің бірі – конверсия тәсілі. Конверсия дегеніміз – құрамын өзгерту мақсатымен газ тәрізді отынды технологиялық өндеу үрдісі. Газ тәрізді отындарды конверсиялау әртүрлі реакторларда конвертерлерде іске асады. Конверсия әдісімен алынған газды конвертирленген газ деп атайды. 1000°C температурада қызған көмір бетімен су буын өткізсе,



Бұл реакция кезінде түзілген көмір оксиді де (II), сутек де жанғыш газдар. Бұны су газы немесе «синтез газ» деп атайды. Отын ретінде және шикізат ретінде қолданылады. Су газындағы сутегін бөліп алу үшін су газына су буын араластырып, қоспасын қыздырған темір оксиді арқылы өткізеді.



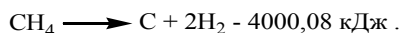
Бұл реакциядан шыққан көміртегінің (IV) оксиді сутектен оңай ажыратылады, ол үшін осы шыққан газдар қоспасын 2МПа қысыммен қысып сумен жуады. Соңғы реакцияны су газының конверсиясы деп атайды. Темір оксиді катализатор қызметін атқарады.

Төменгі температурада теңдік кері ауады. Сондықтан температураны 450-500°C-қа дейін көтереді және су буын теңдік бойынша керегінен артық алады. Сутекті, конверсиялау арқылы алу арзан жолдың бірі, кейде су газының орнына, құрамында көмірсутек(II) оксиді мол басқа газдар қоспасын қолданады.

Осы кезде көміртек оксидін конверсиялауға К, Са окидтерімен промотрланған темір-хром катализаторлары қолданылады. Осы катализаторлармен СО конверсиялағанда 2-4%-ға дейін көмір оксиді сол қалпында қалады. Қалған көмір оксидін әрі қарай 200-300°C-та мырыш-хром-мыс катализаторларын қолданып конверсиялайды. Конверсия үрдісінің бірінші сатысында бөлінген жылу су буын дайындауда пайдаланылады.

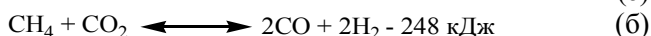
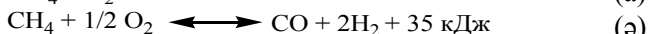
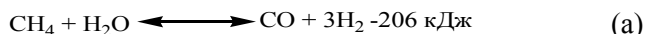
Табиғи газдарды конверсиялау. Соңғы кезде көп қолданылып келе жатқан негізгі әдістерінің бірі – сутекті метаннан алу. Табиғи газдардың кейбіреуінде 90%-дан аса, ол кокс газында 25-30% болады. Көмірді шала кокстегенде құрамында метаны көп газдар шығады, метан мұнай өндірісінде де шығатын газдар қоспасында болады. Метаннан сутекті түрліше әдіспен алады.

1. Метанды крекингтеу:



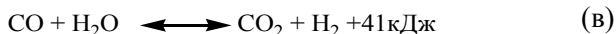
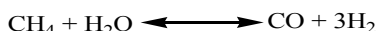
Метанды отқа берік қыш қондырмалармен толтырылған шахта пештерде крекингтейді. Бұл үрдіс екі сатыда өтеді. Бірінші сатыда метанды ауамен араластырып, пештің ішін 1100°C-қа дейін қыздырады. Екінші сатыда пешке метанның өзін ғана жібереді, осы кезде эндотермиялық реакция жүріп пеш 900°C-қа дейін суыйды. Метанды жағып, 1100°C-қа дейін қыздырады. Осыдан шыққан сутекті аралас газдардан тазартады.

Метанды су буымен катализдік конверсиялау Бұл әдіс – метан және оның туындыларын су буымен, оттекпен, көміртек (IV) оксидімен тотықтыру



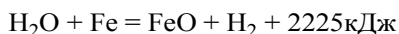
реакцияларға негізделген.

Келтірілген реакциялар нәтижесінде түзілген көміртек оксиді су буымен темір-хром катализаторының қатысуымен конверсияланады.

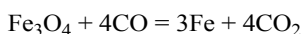


Метанды катализдік әдіспен конверсиялау үрдісінің бірінші сатысында сутек өндіруге катализатор ретінде $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ колданылады, конверсия үрдісінің бірінші сатысы 800°C температурада және 1-4 МПа қысымда жүргізіледі. Метанды су буымен конверсиялау процесінің бірінші сатысының өнімі – синтез газ, сутек немесе сутек-азот қоспасын өндіру үшін, үрдістің екінші сатысында көміртек (II) оксиді су буымен катализдік әдіспен конверсияланады.

Темір-бу әдісі. Бұл әдіс – ертеден келе жатқан, бірақ қазір мәні кеміген химиялық әдіс. Мұнда 700°C-қа дейін қыздырған темір және темір (II) оксиді мен су буы әрекеттеседі:



Бұл технологиялық үрдісте су буының жартысы ғана сутекке айналады. Түзілген темір қағын су газымен әрекеттестіргенде, темір алғашқы күйіне келіп, қайтадан іске қосылады.



Технологиялық үрдісті үш сатымен жүргізеді: I сатыда су газымен темір оксидін тотықсыздандырады; II сатыда аппаратта қалған су

газы су буымен айдалып шығарылады, III сатыда сутек алынады. Бұл әдіспен сутекті алу экономикалық жағынан тиімсіз: үрдіс үздікті; су буымен су газы артық шығындалады; сутегі таза емес.

Физикалық әдіс. Кокс газын немесе басқада құрамында сутек мол газ қоспасын жете суыту. Бұл әдіспен сутекті немесе аммиакты синтездеуге қолданатын азот-сутек қоспасын өндіруге болады, қосымша жолай этилен, метан және көмір оксиді фракциялап бөлінеді.

Жеткілікті суыту нәтижесінде сутектен басқасының барлығы сұйық күйіне айналатындығы кестеден айқын көрінеді.

22-кестеден тазартылған «кері кокс» газының құрамындағы заттардың қайнау температурасы көрсетілген.

22-кесте

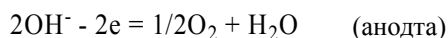
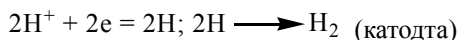
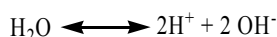
**Тазартылған «кері кокс» газының құрамындағы
заттардың қайнау температурасы.**

Компонент	H ₂	N ₂	CO	O ₂	CH ₄	C _n H _{2n}	CO ₂
Құрамындағы көлемдік мөлшері, %	57-61	5,0	5,8	0,8	23-27	2-3	1,5-3
T _к ⁰ C (p=0,1 МПа)	-252,8	-195,8	-191,5	-183,0	-161,4	-103,8	-79,9

Жеткілікті суыту әдісіне дейін кокс газын – H₂O, C₆H₆, H₂S, CO₂, NO_x қоспаларынан тазартады. Тазартылған « кері» кокс газын 1,3 МПа қысымда тізбекті көп салалы әдіспен жете суытады. Бөлініп шыққан фракциялар салқындығы суытқыш ретінде қолданады.

Электрхимиялық әдіс – суды электролиздеу. Электролиз – электр энергиясы арзан аймақтарда сутекті өндіретін техникалық әдістердің бірі. Судың электр өткізгіштігі төмен болғандықтан (10⁻⁶ – 2x10⁻⁶ ом.см) электролит ретінде қышқыл (H₂SO₄), сілтілер (NaOH, KOH) және тұз ерінділері қолданылады. Аппаратқа әсер ететін агрессивтік қасиеті басқалардан төмен болғандықтан, көбнесе сілті электролит қолданылады.

Тотығу тотықсыздану үрдісі жүретін электродтарды тұрақты ток көзіне қосқанда электролиз арқылы электр тогының өту нәтижесінде су ыдырайды: анодта оттегі, катодта сутек бөлінеді, яғни анодта тотығу, катодта тотықсыздану үрдістері жүреді.



Электролиз үрдісін монополярлы және биполярлы деп аталатын ваннадаларда жүргізеді. Биполярлы электролизердің қуаты монополярлыдан он шақты есе артық. Катод жұмсақ темір, анод никельмен қапталған темір, электродтар асбест дифрагмассамен бөлінген. Бөлінген сутек 99,6-99,9%, оттект 99,2-99,6%.

13.6. Азот және оттекті ауадан өндіру

Ауа құрамындағы негізгі газдар: азот 78,09%; оттект 20,99 %; аргон 0,94%; олардан басқа ауа құрамында аз мөлшерде: H_2 , He, Kr, Ar, Ne, Xe, CO_2 газдары және су буы, тозандар болады.

Азот. Табиғатта азот дербес күйінде және қосылыс құрамында кездеседі. Барлық химиялық элементтердің ішінде (инертті газдарды есептемегенде) осы жалғыз азот, басқа элементтермен реакцияласпайды, дербес күйінде атмосферада болады. Азот – тірі клеткалардың күн көруіне керекті төрт элементтің бірі.

Азотты алу жолдары. Азотты өндірісте сұйылтқан ауадан, оттектпен екеуінің қайнау температурасының айырымын пайдаланып ажыратып алады. Қайнау температурасы: оттектікі 183^0C ; азоттікі $195,8^0\text{C}$ айырмашылығы – $12,8^0\text{C}$.

Азот пен оттекті ажырату үшін бұларды бірге конденсациялайды. Қайнау температурасы жоғары сұйық оттектің буы, қайнауы төмен сұйық азотпен жанасқанда конденсацияланады. Оттект буының конденсациялануы кезінде бөлініп шығатын жылу есебінен сұйық азот бұға айналады. Осы операцияларды бірнеше рет қайталаса, газ күйінде таза азот, сұйық түрінде таза оттект алынады. Сұйық ауа құрамында: 54% сұйық оттект ($K_T - 183^0\text{C}$), 44% сұйық азот ($K_T - 196^0\text{C}$) және 2% сұйық аргон болады, бұларды бөлшектеп айдау арқылы бірінен бірін ажыратады (ректификациялау колоннасында).

Ауаны сұйылтуға арналған әртүрлі аппараттар бар. Солардың барлығы қатты қысқан ауаны босатқанда, ол ұлғайып температураның төмендейтін принципіне негізделген. Әрбір атмосфера $0,25^0\text{C}$ -қа төмендейді. Мысалы: 200 атм қысылған ауа 1,0 атм-ға дейін босатылғанда температурасы 50^0C төмендейді. Осылайша сұйытылған ауаны тағы қысып босатса, одан әрі суып ақырында сұйылады.

13.7. Конверсиялық үрдістердің физика-химиялық негізі

Көмірсутекті газдардың газ тәрізді тотықтырғыштарымен конверсиясы катализатор қатысуымен немесе жоғары температурада ката-

лизаторсыз, атмосфералық немесе жоғары қысымда жүруі мүмкін. Каталитикалық конверсияның ең көп тараған түрі – ол гетерогендік катализатордың қатысуымен жүретін үрдіс.

1. *Су буымен конверсиялау.* Метанның және оның туындыларының тотығу реакциясын:



тендеуімен көрсетуге болады.

Бұл жүйенің тепе-теңдік жағдайы температураға, қысымға және бу-газ қоспасының құрамына байланысты. Температураның артуымен, $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ қатынасының өсуімен тепе-теңдік айналу дәрежесі көбейеді. Реакция көлемінің өсуімен жүретіндіктен, қысымды көбейту тек қана конверсия реакциясының жылдамдығына ғана оң әсер етеді.

Жоғары қысымда су бу конверсиясының жылдамдығы:

$$U = \frac{dP_{\text{CH}_4}}{d\tau} = \frac{KP_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}}$$

формуласымен есептеледі.

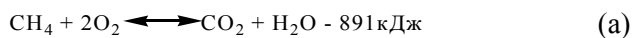
Мұндағы, K – конверсия жылдамдығының тұрақтысы, с^{-1} ;

τ – конверсия тұрақтысы, с ;

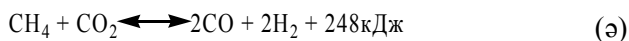
P_{CH_4} және P_{H_2} – метан мен сутегінің парциал қысымы.

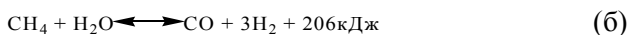
Жоғарыда көрсетілген температурада жүйенің тепе-теңдік орнау жылдамдығы аз болғандықтан, ал температураны 1300°C -қа дейін көтеру метанды крекингтеуге әкеліп соғатындықтан конверсияны Al_2O_3 отырғызылған никель катализаторында жүргізеді. Катализатордың қатысуы 700°C температурада реакторға берілетін бу-газ қоспасының жоғары көлемдік жылдамдығымен өте тез метанның жоғары тепе-теңдік дәрежемен айналуын қамтамасыз етеді

2. *Оттегімен конверсиясы.* Метанның оттегімен жартылай тотығуы метанның бір бөлігінің көміртек оксидіне (IV) дейін тотығуымен сипатталады.

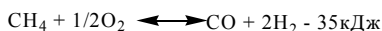


әрі қарай метанның тотығу өнімімен әрекеттесу жүреді.





Бұл реакциялар қайтымды болғандықтан және көлемнің ұлғаюымен жүретіндіктен оттегімен конверсия үдерісінің қосынды реакциясы жылу бөлумен жүреді.



Оттегі мен конверсия бу конверсия заңдылықтарына бағынады. Бұл үрдісті 900°C-та көтеріңкі қысымда, оттегінің артық мөлшерімен Ni/Al₂O₃ катализаторында жүргізеді.

3. Көміртегі (II) оксидін конверсиялау

Көміртегі оксидін тек қана су буымен конверсиялайды. Бұл қайтымды экзотермиялық реакция.



Бұл реакцияның метанның конверсиясынан айырмашылығы көлемі өзгермей жүреді. Сондықтан қысымды көтеру жүйенің жағдайына әсер етпейді, бірақ реакцияны жылдамдатады. Көміртек оксидінің тепе-теңдік айналу дәрежесі H₂O:CO қатынасының артуымен өседі де, жоғары температурада төмендейді. Практикада H₂O:CO қатынасын шамамен, 4:1 ұстайды.

Жоғары қысымда жүргізілген конверсия жылдамдығы:

$$U = \frac{dP_{\text{CO}}}{d\tau} = K \frac{P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}}^*}{P_{\text{H}_2}} P_{\text{H}_2\text{O}}$$

формуласымен анықталады.

K – реакция жылдамдығының тұрақтысы

P_{CO}^{*} – көміртек оксиді тепе-теңдігінің парциалдық қысымы.

P_{H₂} P_{CO} P_{H₂O} – көміртек оксидінің (II), сутегінің және су буының парциалдық қысымы.

Көміртек оксидін конверсиялау үрдісі катализатор қатысында тездетіледі. Қазіргі кездегі конверсия қондырғыларында темірхром және цинкхроммыс катализаторларын қолданады. Калий, кальций оксидтарымен промотрланған темірхром катализаторлары (Fe₂O₃+Cr₂O₃+K₂O+CaO) жоғары температуралы катализаторлар болып табылады. Керекті конверсия жылдамдығын 450-500°C қамтамасыз етеді. Конвентрленген газда 4%-ға дейін көміртек (II) оксиді қалады. Бұл катализатор конверсияның бірінші сатысында қолданылады. Екінші сатысында ZnO+Cr₂O₃+CuO катализаторы қолданылады. Бұл жерде 200-300°C-та CO(II) газдағы мөлшеріне 0,2%-ға жеткізеді.

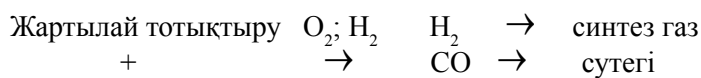
Көміртек оксидінің (II) конверсиясын жеке үрдіс ретінде жүргізбейді,

оны сутегі мен азот алғанда СО-ы алып кету үшін, яғни одан тазалау үшін, жүргізеді. Сонымен қатар бұл үрдісте сутегінің мөлшері көбейеді.

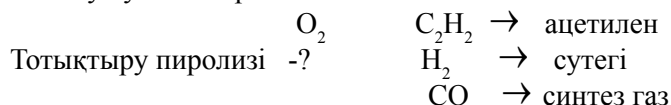
Көмірсутек газдарын конверсиялаудың сызбанұсқасы. Конверсияның технологиялық сызбанұсқасын концентрленген газдың құрамымен оның қолданылуына байланысты таңдап алады. Сонымен қатар газдардың сапасымен (N_2 және $CO(II)$ болуы) компоненттердің қатынасы (N_2 және H_2 алу үшін) есепке алынады.

Төменде метан конверсиясының ең көп тараған түрі және концентрленген газдың құрамы мен үрдістің міндеті келтірілген.

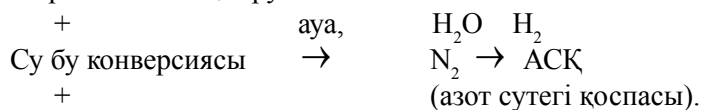
Конверсия процестерінің негізгі түрлері:



Су буы конверсиясы



Жартылай тотықтыру



СО конверсиясы

Қазіргі кезде өндірісте тек жоғары қысымда метан мен $CO(II)$ конверсиясы қолданылады. Мұның артықшылығы:

- Концентрленген газды қысу үшін энергияның аз жұмсалуды.
- Концентрленген газдың көлемі алғашқы газдан анағұрлым артық.
- Аппараттар мен коммуникацияның көлемін азайтуға мүмкіншілік бар.
- Конденсация жылуын қолдануға болатындығы.

Бақылау сұрақтары

1. Күйдіргіш натр және хлор өндірісінің теориялық негізі қандай?
2. Күйдіргіш натр өндірісі қандай әдістерден тұрады?
3. Күйдіргіш натрды феррит әдісімен өндіру неге негізделген?
4. Электрохимиялық әдіспен күйдіргіш натр және хлорды өндірудің теориялық негіздемесіне талдау жасаңыз.
5. Сутекті өндірудің технологиялық әдістері қандай ?
6. Көмірсутекті газдардың каталитикалық конверсиясының теориялық негізі.
7. Көміртек (II) оксидінің конверсиясы қалай жүргізіледі?

14-БӨЛІМ

ОРГАНИКАЛЫҚ СИНТЕЗ

14.1. Органикалық синтез өнеркәсібіндегі шикізаттар және негізгі үрдістер

Қазіргі кезде 6-7 млн органикалық заттар белгілі. Органикалық қосылыстар үнемі синтезделуде, сондықтан бұл сан үздіксіз артауда. Осыдан органикалық синтездеу үрдісін химиялық-технологиялық тұрғыдан жіктелудің қиындығын көруге болады. Органикалық синтез үрдісін әртүрлі белгіге қарап жіктеуге болады, көбінесе, қолданылатын шикізатқа байланысты жіктеледі.

Негізгі органикалық синтездің шикізаты ретінде парафиндер, олефиндер, диолефиндер, ацетиленді және ароматты көмірсутектер, сонымен қатар көміртек оксидімен сутегі (синтез газ) қолданылады. Көмірсутектердің, көміртек оксиді мен сутектің көзі мұнай, көмір және табиғи газдар болып табылады.

Органикалық синтез химияның типтік гидрлеу және дегидрлеу, гидратациялау және дегидратациялау, хлорлау гидрохлорлау және дегидрохлорлау, тотықтыру, сульфидтеу, нитрлеу, конденсациялау, полимерлеу және т.б. реакцияларына негізделген.

Органикалық синтез өнімдері – бастапқы шикізат, жартылай өнім, мақсатты өнім деп ажыратылады. Бастапқы шикізат пен дайын өнімнің байланысын сызбанұсқа түрінде: Бастапқы шикізат $\rightarrow$ 1-жартылай өнім $\rightarrow$ 2-жартылай өнім $\rightarrow$ дайын өнім деп көрсетуге болады:

Мысалы, мұнайхимия және коксобензолдық өнеркәсіптің өнімдері - бензол, май, шайыр, каучук, күкірт және т.б. қосылыстардың өте жақсы еріткіші болып табылады. Сонымен қатар бензол, нитробензол, анилин, хлорбензол, фенол, этилбензол, стирол, малейн ангидридін, моносальфоқышқылды және т.б. химиялық өнімдерді өндірудің бастапқы шикізаты және бояу, синтетикалық каучук, лак, фармацевтік және дезинфекциялық препараттар, қопарылғыш заттар және т.б. дайындауға қолданылатын жартылай өнім болып саналады.

Органикалық синтез үрдістері көбінесе, кинетикалық аймақта жүретін болғандықтан олардың жалпы жылдамдығы химиялық реакцияның жылдамдығымен анықталады және теңдеуімен есептеледі:

$$v = \frac{dC}{dt} = k \Delta C$$

Мұндағы: ΔC – үрдістің қозғаушы күші. Ол реакциялаушы заттардың концентрацияларының көбейтіндісіне тең. k – жылдамдық тұрақтысы, Аррениус теңдеуіне бағынады.

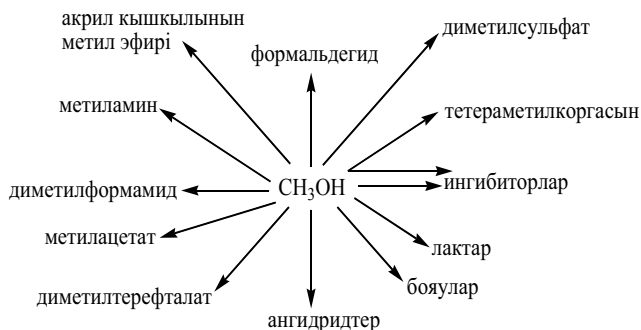
Органикалық синтез үрдісінде бір ғана реакция жүрмей бірнеше параллельді және тізбекті реакциялар жүреді. Соның нәтижесінде мақсатты өнімнен басқа қосымша заттар және өндіріс қалдықтары бөлінеді. Реакция санына сәйкес үрдістің жылдамдық константасы бірнеше реакциялар тұрақтыларының күрделі функциясына айналады.

$$K = f(K_1, K_2, K_3, \dots, K_n)$$

Сонымен бірге бұл функциялы байланыс температура, қысым, реакцияласушы заттардың концентрациясы және басқа да параметрлерге тәуелді үлкен өзгерістерге ұшырайды. Органикалық синтезде тек қана негізгі реакцияны жылдамдататын таңдамалы катализаторлар қолданылады.

14.2. Көміртек (II) оксидіне негізделген синтездер Метил спирті синтездеу

Метил спирті – көптеген өнімдерді алуға қолданылатын өте қажетті қосылыс. Оны келесі сызбанұсқадан көруге болады:



Метил спирті таза күйінде еріткіш ретінде және мотор отынына қоспа ретінде қолданылады. Молекулалық массасы – 32. Қайнау температурасы – $65,5^{\circ}\text{C}$, тығыздығы – $\rho = 793 \text{ кг/м}^3$. Метанол буының ауамен қоспасының жарылу шегі – 5,5-36,5 %.

1933 жылға дейін метил спирті ағашты құрғақ айдау әдісімен өндірген. Сол себептен метанол-ағаш спирті деп аталады. Әрбір кубометр ағаштан 3-6 кг метанол өндірген.

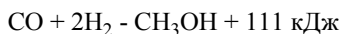
Қазіргі кезде метил спиртін синтез газдан ($\text{CO} + \text{H}_2$) өндіреді. Метил спиртін синтездеудің физикалық-химиялық негізі және технологиясы аммиакты синтездеу әдісіне ұқсас. Синтез газ азот-сутек қоспасы сияқты генератор газдарын немесе табиғи газдарды конверсиялау әдістерімен өндіріледі.

Метил спиртін синтездеу үрдісі жоғары қысымда және үлкен температурада катализатор қатысуымен жүреді. Метил спиртінің шығымы, аммиак шығымы сияқты аз болғандықтан технологиялық үрдіс тұйық сызбанұсқамен жүреді, реагенттер толық аяғына дейін әрекеттеспейді.

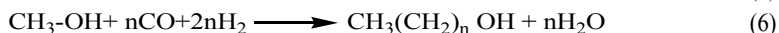
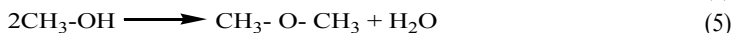
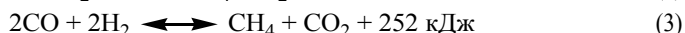
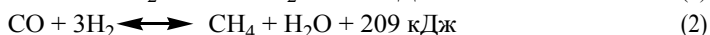
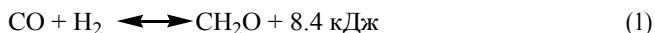
Аммиак және метил спиртін синтездеу әдісінің технологиясы бірдей болғандықтан, аппаратура құрылысы және технологиясы екеуін де синтездеуге арналған.

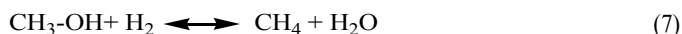
Үрдісті $350-400^\circ\text{C}$, 20-30 МПа және $V=35000-40000 \text{ см}^3$ көлемдік жылдамдықта мырыш-хром катализаторының ($\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) қатысуымен немесе $210-300^\circ\text{C}$, 5-10 МПа және $V=8000-10000 \text{ см}^3$ төменгі температуралық құрамында мыс бар катализаторда ($\text{CuO} + \text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ немесе $\text{CuO} + \text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) жүргізеді. Құрамында мысы бар катализаторлардың тұрақтылығы төмен. Бұл катализатордың активтілігіне газдық құрамындағы аздаған мөлшерде CO_2 болуы оң әсер етеді. Бір циклде метанолдың шығымы 4% шамасында.

Көлемдік жылдамдықты өсіргенде газ қоспасының (синтез газ) метанолға айналу дәрежесі бір циклде азаяды. Бірақ циклдік сызбанұсқа бойынша алынған метил спиртінің мөлшері көбейеді, өйткені көлемдік жылдамдықтың артуына қарағанда газ қоспасының метанолға айналу дәрежесінің кемуі баяу болады. Метанолды синтездеуге газ қоспасын 1:4-тен 1:8 қатынасында дайындайды. Метанолдың түзілу реакциясы қайтымды және экзотермиялық.



Егер қысым оптималды қысымнан төмен, ал температура жоғары болса, онда қосымша реакциялардың жүруі ықтимал:





Түзілген жанама қосылыстардың мөлшері температураға, қысымға, алғашқы газ қоспасының құрамына, катализатордың талғампаздығына байланысты. Ең маңызды қоспа метан болып саналады. Көрсетілген (1-7) үрдістермен салыстырғанда, метанолды синтездеу үрдісі көлемнің максималды азаюымен жүреді. Сондықтан Ле-Шателье принципі бойынша қысымды көтеру тепе-теңдікті метил спирті түзілетін жаққа қарай ығыстырады. үрдіс экзотермиялық болғандықтан температураны жоғарылату тепе-теңдікті солға қарай ығыстырады, синтез газдың метанолға айналу дәрежесі төмендейді. Сонымен қатар температураны жоғарылатпаса, үрдістің жылдамдығы азаяды. Сондықтан өндірісте температураның ауытқуы 20-30⁰С-тан аспауы керек.

Негізінен реакцияның тепе-теңдік тұрақтысы температураның өсуімен төмендейді:

$$K_{T-T} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}$$

23-кестеде 300 және 350⁰С температурада 5,0-4,0 МПа қысым аралығында 33,3% СО және 66,7% Н₂ газ қоспасынан түзілген метанолдың тепе-теңдік концентрациясы келтірілген.

23-кесте

Қысымға тәуелді метанолдың тепе-теңдік концентрациясы

Қысым, МПа	Әр түрлі температурадағы метанолдың тепе-теңдік концентрациясы	
	300 ⁰ С	350 ⁰ С
5,0	9,9	-
10,0	26,3	8,2
20,0	53,4	24,0
30,0	76,0	37,7
40,0	86,0	53,1

Катализатордың активтілігі және таңдамалылығы төмендегенде нақты шығым тепе-теңдік шығымынан төмен болады. Өндірісте көбінесе, тұнбаға түсіру арқылы алынған ZnO:Cr₂O₃»2:1 катализаторларды қолданады. Катализаторларды синтез-газбен тотықсыздандырады. Осылай алынған катализаторлар регенерациясыз 4-6 ай бойында жұмыс жасайды.

Синтез-газ контакт аппаратынан бір рет өткенде оның құрамында 5-тен 20%- ға дейін ғана метанол қалады. Реакцияға түспеген газ қоспасы контакт аппаратына қайта жіберіледі, яғни үрдіс тұйық цикліді сызбанұсқамен жүреді.

Метанолдың синтезін Zn-Cr катализаторында технологиялық режимінің параметрлерін кеңінен өзгерте отырып, жүргізілген зерттеулер нәтижесінде үрдістің жылдамдығы Темкин теңдеуімен анықталатыны көрсетілген.

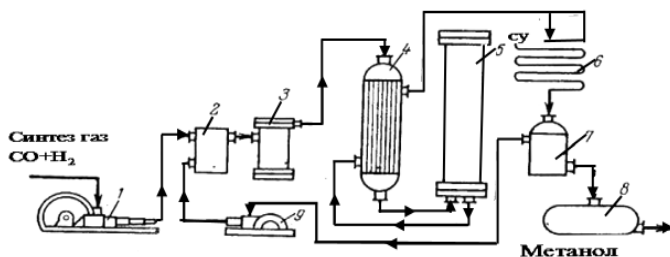
Синтез реакциясының жалпы жылдамдығы сутектің адсорбциясымен анықталады.

$$U = \frac{dx}{dt} = k_1 \frac{P_{H_2} P_{CO}^{0.25}}{P_{CH_3OH}^{0.25}} - k_2 \frac{P_{CH_3OH}^{0.25}}{P_{CO}^{0.25}},$$

мұндағы, k_1 және k_2 – тура және кері жүретін реакциялардың жылдамдықтарының тұрақтысы.

Тура реакцияның жылдамдығының температураға тәуелділігі Аррениус теңдеуіне бағынады. Осы теңдеумен есептелген метанолды синтездеу үрдісінің активтендіру энергиясы $E=100$ кДж/моль тең.

Метанол өндірудің технологиялық сызбанұсқасы суретте көрсетілген.



70-сурет. Синтез газдан метил спиртіні синтездеу қондырғысының сызбанұсқасы:

- 1 – компрессор; 2 – араластырғыш; 3 – сүзгіш; 4 – жылу алмастырғыш құбыра; 5 – циркуляциялық компрессор; 6 – синтез колоннасы;
- 7 – тоңазытқыш конденсатор; 8 – сепаратор; 9 – спиртті жинағыш.

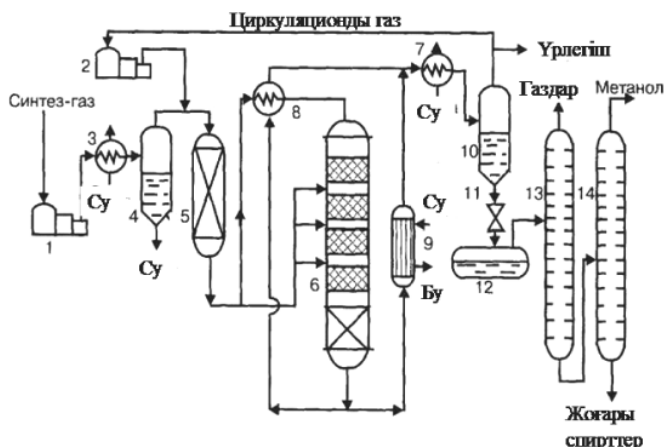
Тазартылған бастапқы газ қоспасы компрессор арқылы (1) 25МПа қысыммен қысылып, араластырғышқа (2) қайта айналып келген газ қоспасымен араласып, (3) сүзгіштен өтіп майдан тазартылады. Одан кейін жылу алмасу аппаратында (4) 220°C температураға дейін реакциядан бөлінген жылумен қызады, осы температурада газ синтез колоннасына жіберіледі ($H = 12-18$ м ішкі диаметрі – 0,8-1,2 м және қабырға қалыңдығы 0,09-0,1м). Қажетті температура реакция жылуы-

мен сакталады. Егер температураны төмендету кажет болса, колоннаға төменнен салкын газ енгізеді.

Синтез колоннасынан шыққан газ жылуын жылу алмастырғыштағы газ қоспасына беріп, суытқыш конденсатор арқылы өтіп, (8) сеператорға келіп, 96%-ды шикі спирт бөлініп алынады. Ал реакцияға түспеген газ қоспасы компрессорда (5) керекті қысымға дейін қысылып араластырғышқа (2) жіберіледі. Метил спирті шикі спирт жинағышқа (9) құйылады.

Қайта айналатын газ қоспасының құрамында (метан, азот, көміртек (IV) оксиді және т.б.) қосымша үрдістердің өнімдері көп мөлшерде жиналатындықтан, октын-октын қайта айналатын газдың бірсыпырасын өртеп, қалғанын жаңартады. 1т метил спирті алуға шамамен, 700 м³ СО және 1400-2000 м³ Н₂ жұмсалады. 1м³ синтез газдан шамамен, 400 г метил спирті алынады, яғни шығым теория бойынша есептелгеннен 84-87%.

Синтез кезінде көміртек (II) оксиді колонна қабырғасымен әрекеттесіп, темір пентакарбонилін $\text{Fe}(\text{CO})_5$ түзеді, ол катализатор бетін қаптап метан түзілетін қосымша үрдісті күшейтеді. Сондықтан оралатын газды активті көмірмен тазартады, колонна қабырғасын легирленген болаттан дайындайды. Мырыш-мыс-алюминий катализаторында метанол өндірудің технологиялық сызбанұсқасы 71-суретте келтірілген.



71-сурет. Төменгі қысымда метанолды синтездеудің технологиялық сызбанұсқасы:

- 1 – турбокомпрессор, 2 – циркуляциялық компрессор, 3-7 – мұздатқыш,
4 – бөлгіш, 5- адсорбер, 6 - адиабатиялық әрекеттегі реактор,
8 – жылуалмастырғыш, 9 – утилизатор-қазан, 10 – бөлгіш, 11 – дрюссель,
12 – шикі-метанолды жинағыш, 13,14 – ректификациялық колонна

Метанолды конверсиялау арқылы алу үшін құрамында H_2 -67%, CO -22%, CO_2 бар синтез-газ қолданылған.

Күкірт қосылыстарынан тазартылған синтез газ (1) компрессорда 5-9 МПа дейін қысылып, (3) мұздатқышта салқындап, конденсирленген суды бөлу үшін (4) бөлгішке түседі. Синтез-газ бөлгіштен өтіп циркуляциялық газбен (қысымы 2 МПа) араласып, адсорберге барады. Бұл жерде газ темір пентакарбинолдан тазаланып, екіге бөлінеді. Газдың бір бөлігін (8) жылуалмастырғышта жылытып, (6) реактордың жоғары жағынан кіргізеді, ал екінші бөлігін температураны реттеу үшін катализаторлардың арасынан енгізеді. Реактордан өткен қоспа 3000С температурада тағы да екіге бөлінеді. Бір бөлігі (8) жылуалмастырғыштан өтіп синтез газды жылытады, ал екінші бөлігі жоғары қысымды бу өндіретін (9) утилизатор-қазан арқылы өтеді. Бұдан соң екі бөлінген газ қосылып, (7) мұздатқышта салқындап жоғары қысымды (10) бөлгішке барады. Бұл жерде спирт конденсаты циркуляциялық газдан бөлінеді. Циркуляциялық газ (2) компрессорда 2 МПа-ға дейін қысылып қайтадан циклдің басына қайтарылып, синтезге түседі. (11) дрюсселде шикі-метанолдың қысымы атмосфералыққа дейін түсіп, (12) жинағыш арқылы ректификацияға барады. Конденсат негізінен шикі-метанол (13) ректификациялық колоннаға барып, оның жоғары жағынан (5) реакция бойынша диметилэфирі бөлінеді де, төменгі жағынан кубтық сұйық (14) колоннаға барады. Бұдан жоғары жағынан метанол, төменгі жағынан (I) реакция бойынша түзілетін жоғары спирт бөлінеді.

Бұл сызба-нұсаның артықшылығы таза метанол алынып және жанама реакцияларда бөлінетін өнімдерді де бөліп алады. Метанолдың жалпы шығымы – 95%, тазалығы – 99,95%.

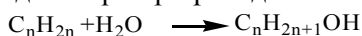
14. 3. Олефиндерге негізделген синтездер

Органикалық синтез өнеркәсібінде, өздерінің реакцияға түскіш қабілеттілігімен, этилен $CH_2=CH_2$, пропилен $CH_3-CH=CH_2$, бутилен $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ бутадиен (дивинил) $CH_2=C H-CH=C H_2$ өте маңызды орын алады. Олефиндер көптеген реакцияға түсе алады. Солардың ішінде практикада: полимерлену, гидратация, хлорлау, тотығу, оксисинтездеу және т.б. реакциялар маңызды орын алады. Ең көп тараған үрдіс – олефиндерді гидратациялау. Осы жолмен этил, изопропил және басқа спирттерді алуға болады. Органикалық өнімдердің ішіндегі ең көп өндірілетіні – этил спирті. Қазіргі кезде этил спиртіні синтетикалық жолмен алады. Бұл жолмен алу астық өнімдерінен алуға қарағанда әлдеқайда арзан.

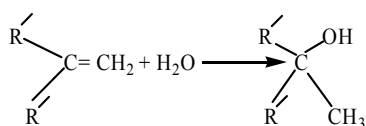
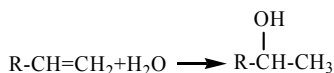
Синтетикалық этил спиртін өндіру. Этил спирті (этанол) $-78,3^{\circ}\text{C}$ -та қайнайды. Ауамен (30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ бу күйінде) араласқанда қопарылғыш қоспаға айналады. Суда жақсы ериді және онымен 95,6 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ азеотропты қоспа түзеді.

Қолданылуы. Этанол тамақ, медицина және каучук өндірісінде кеңінен қолданылады, сонымен қатар ракетаның сұйық отынының, антифриздің т.б. компоненттерінің бірі. Этанол, әсіресе, органикалық синтезде өте көп мөлшерде еріткіш ретінде және жартылай шикізат ретінде, мысалы, күрделі эфирлерді, хлороформды, ацетальдегидті, сірке қышқылын бутадиенді және басқа өнімдерді өндіруде пайдаланылады. Бұрын этил спиртін ағашты гидролиздеу арқылы және тамақтық шикізаттан алатын, ал қазіргі кезде этил спиртін синтетикалық жолмен: тікелей гидраттау және жанама (этиленді күкірт қышқылының қатысуымен гидраттау) сияқты екі әдіспен алады:

Тікелей гидраттау. Жалпы алғанда қанықпаған көмірсутектерді гидраттағанда бір атомды спирттер түзіледі.



В. В. Марковников ережесі бойынша: гидраттау үрдісінде сутек атомы ең көп гидрогендеген, ал гидроксил ең аз гидрогенденген көміртек атомына қосылады. Сондықтан этиленнен басқа олефиндер екінші ретті немесе үшінші ретті спирттер түзіледі:



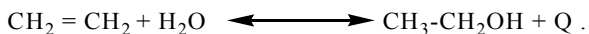
Этилен гидратацияланғанда бір атомды этил спиртін алуға болады:



Тікелей гидраттау – катализатор қатысымен этиленмен судың тура қосылуына негізделген. Катализатор ретінде фосфор қышқылымен оның тұздары, күкірт қышқылы, алюминий оксиді, вольфрам, кейбір органикалық қосылыстар және т.б пайдаланылады.

Гидратация жылдамдығы олефиндердің құрылысына және көміртек тізбегінің ұзындығына байланысты. Тармақталған көміртек тізбекті

олефиндердің гидраттау жылдамдығы жоғары болады. Олефиндердің көміртек тізбегі қысқа болған сайын гидраттау үрдісі қиын жүреді. Этиленді гидраттау қайтымды және жылу бөліп жүретін үрдіс. Бұл үрдіс бу және сұйық фазада өтеді:



Ле-Шателье принципі бойынша спирттің шығымы қысымның артуымен, температураның төмендеуімен артады.

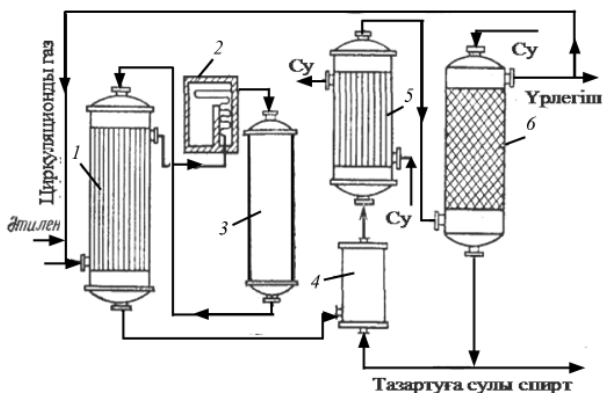
Этиленді тікелей гидраттау үрдісі 280-300°C температурада, 7-8МПа қысымда және катализатор ретінде ортофосфор қышқылы сіңірілген алюмосиликаттың қатысуымен жүреді. Этанол шығымына $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_4$ моль қатынастары, контакт уақыты, көлемдік жылдамдық әсер етеді. Оптималды параметрлер: $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_4 = 0,6:1$; газ-бу қоспасының көлемдік жылдамдығы 1800-2500 сағ^{-1} . Бір циклдегі этиленнің конверсиялану дәрежесі 4-5%-дан аспайды. Сондықтан үдерісі циклді технологиялық сызбанұсқамен жүргізеді (72-сурет). Реакцияға түспеген этиленді циклге қайта жіберіледі.

Этилен циркуляция газы (реакцияға түспеген этилен) және бумен араласып, (1) жылу алмастырғышқа келіп, одан соң құбыр пешінде (2) 280°C-ға дейін қыздырылып, контакт аппаратына (3) келеді. Контакт аппаратында катализатордан сүзіліп өтіп, бу күйіндегі этил спиртін түзеді. Контакт аппаратынан (3) шыққан бу-газ қоспасы (1) жылу алмастырғышқа жіберіліп салқындайды. Коденсацияланған су және спирт (4) жинақтағышта газдан бөлінген шикі-спирт (15-16% $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$) тазартуға жіберіледі. Реакцияға түспеген этилен тоңазытқыштан (5) өтіп, этанолды этиленнен толық бөліп алу үшін (6) қондырмалы колоннада сумен жуылады, жуынды шикі-спиртке қосылып, тазартуға жіберіледі. Реакцияға түспеген этилен жаңа келген этиленмен қосылып, үрдіске қайта жіберіледі.

Жанама әдіс. А. М. Бутлеров ашқан күкірт қышқылы әдісі: этилен күкірт қышқылына абсорбцияланып күкірт қышқылды эфирдің түзілуі; эфир гидролизденіп спирттің түзілуі; спиртті бөлу және оны ректификациялау; күкірт қышқылын концентрлеу сияқты төрт сатыдан тұрады:

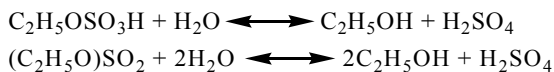
Күкірт қышқылымен этиленнің әрекеттесуі екі сатыдан тұрады: біріншісі – этиленнің күкірт қышқылында еруі, екіншісі – екі компоненттің гомогенді әрекеттесуі нәтижесінде, алкилсульфат түзілуі:





72-сурет. Бу фазада этиленді гидратациялау әдісімен этил спиртін өндірудің технологиялық сызбанұсқасы: 1 – жылу алмастырғыш, 2 – құбырлық пеш, 3 – контакт аппараты, 4 – жинағыш, 5 – тоназытқыш, 6 – шайғыш колонна

Орташа температурада реакция қайтымсыз, бірақ қыздырғанда тепе-теңдік солға ығысады. Үрдістің оптималды температурасы 70-800С. Этил және диэтилсульфаттың гидролизі келесі теңдеумен жүреді:



Бұдан басқа диэтил эфир, ацеталдегид түзіледі және этиленнің полимерленуі байқалады. Гидролиз кезінде температура 100-1100С, қысым 1МПа шамасында болу керек. Гидролиз уақыты, шамамен, 30 минут. Бір тонна спирт алу үшін абсорбцияға 2 т күкірт қышқылын, содан соң, 4 тонна 50%-ды сұйытылған күкірт қышқылымен буландыру керек. Мұндай қышқылдың көп жұмсалуды өндірісті қиындатады және қымбаттатады. Бұл әдіспен 1 т этиленнен 1,2 т этанол және 100 кг этил эфирі алынады. Тазаланған этил спиртінің концентрациясы 95-96% болады.

Этиленді тікелей гидраттау әдісімен этанол алу жанама әдіске қарағанда едәуір үнемді келеді (24-кесте).

24-кесте

Этанолды алу әдістерін салыстыру

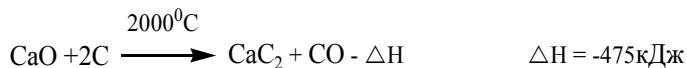
Шығын, т/т $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Жанама әдіс	Тікелей әдіс
Этилен(100% C_2H_4)	0,75	0,69
100% H_2SO_4	1,15	-
42% NaOH	0,04	0,02
Ортофосфор қышқылы	-	0,006

14.4. Ацетиленге негізделген синтездер

Ацетилен $HC \equiv CH$ түссіз газ, таза күйінде аздап эфирдің иісі болады, $83,8^{\circ}\text{C}$ сұйыққа айналады. Ацетилен ауамен және оттегімен қопарылғыш қоспа түзеді. Ауамен 2-ден 11% C_2H_2 , оттегімен 2,8-ден 78% C_2H_2 .

Ацетиленнің қолданылу аймағы кең. Ацетилен қанықпаған қосылыс, сондықтан ол химиялық реакцияларға тез түседі. Сол себептен оның туындылары және қосындылары өндірісте, ауыл шаруашылығында кеңінен қолданылады.

Ацетиленді өндірісте кальций карбидінен және метаннан өндіреді. Кальций карбиді $1800\text{-}2000^{\circ}\text{C}$ температурада электр пеште сөндірілмеген әктің кокспен әрекеттесуінен түзіледі.



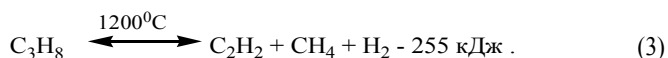
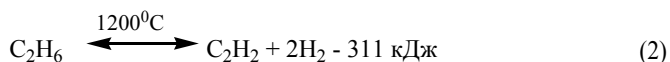
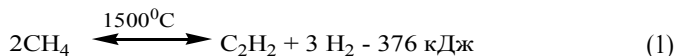
Кальций карбиді сумен жанасқанда ацетилен және кальций гидроксиді бөлінеді:



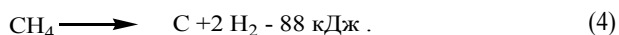
Ацетилен құрамындағы PH_3 , H_2S , NH_3 және басқа қоспалардан тотықтырғыш ерітінділерімен (хром қышқылы, хлор суы, натрий гипохлорит) жуып тазартады.

Карбид әдісінің қарапайымдылығына қарамастан бірнеше кемшіліктері бар. Құрал-саймандардың қолайсыздығы, электр энергиясы көп жұмсалуы. Массасы 1 кг ацетилен өндіруге $10\text{-}12 \text{ кВт/сағ}$ электр энергиясы жұмсалады. Қалдықтар өте көп шығады және қолданылмайды. Соңғы жылдары ацетиленді өндірісте көмірсутектен алады.

Ацетилен парафиндерден эндотермиялық қайтымды реакциялар нәтижесінде алынады:



Жанама реакция:



Температураны көбейту және қысымды азайту тепе-теңдікті оңға ығыстырады. Ацетиленнің шығымын арттырып, жанама реакцияларды азайтудың оптималды жағдайы: температура 1300°C-та төменгі қысым, үлкен көлемдік жылдамдық. Реакция аясында көмірсутектердің болу уақыты: 0,01-0,001сек. Ацетилен ыдырамау үшін өнімді тез суыту керек.

Термототықтандыру крекингі (пиролиз). Бұл үрдіс оттегінің қатысуымен жүреді, экзотермиялық. Бұдан бөлінген температура крекинг үрдісінің оптималды температурасын ұстауға пайдаланылады. Термокрекинкке керекті жылуды метанның бір бөлігін жағу арқылы алады:



Термототықтыру крекингісінің негізгі реакциясы:



Пиролиз пешінде температура 1450°C шамасында болады. Метан-оттек қатынасы: 2,0:1,6. Екі газды жеке-жеке 400-600°C температурада қыздырып, үлкен көлемдік жылдамдықпен реакция жүретін камераға жібереді, онда~ 0,003-0,006 сек. ғана болады. Крекинг өнімдерінің құрамында ацетиленнен басқа H_2 , күйе, CO болады. Массасы 1 т C_2H_2 өндіргенде бөлініп шығатын сутектен 3-4 тонна аммиак синтездеуге болады.

Ацетальдегидті өндіру. Ацетальдегид (этаналь, сірке альдегиді) CH_3CHO түссіз, өткір иісті, ұшқыш сұйық. Қайнау температурасы 20,2°C, еру температурасы -123,5°C, тығыздығы 0,783г/м³. Ауамен 400°C 3,97 және 57,0% көлем аралығында қопарылғыш қоспа түзеді: ПДК-5мг/м³. Ацетальдегид сумен, этанолмен және басқа да органикалық ерітінділермен барлық қатынаста араласады, ол кейбіреулермен азеотропты қоспа түзеді.

Ацетальдегид өндірудің негізгі шикізаты ацетилен мен этилен болып табылады. Ацетиленнен ацетальдегид екі жолмен:

- сұйық фазада сынап катализаторында тура гидратациялау арқылы немесе бу фазасында қатты кадмий катализаторында ;

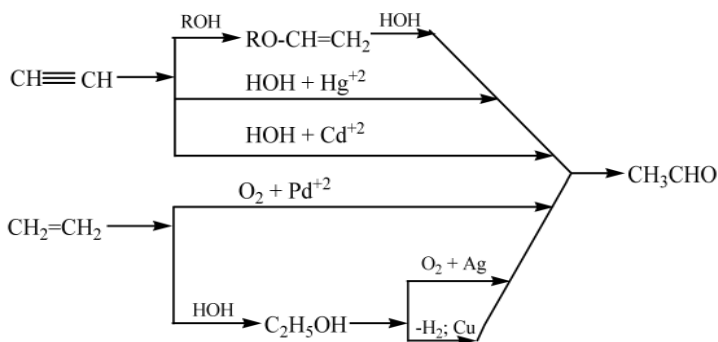
- төменгі қаныққан спирттердің винил эфирі арқылы алынады.

Ацетальдегидті этилен арқылы:

- этанолды каталитикалық дегидрлеу немесе оны тотықтырып дегидрлеу;

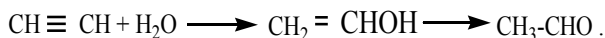
- қатты палладий катализаторында этиленді тура тотықтыру сияқты екі жолмен алады:

Ацетальдегидті өндірісте алу жолдары келесі суретте көрсетілген:



73-сурет. Ацетальдегидті өндірісте алу әдістері

Ацетальдегидті алудың өндірісте кең тараған түрі ацетиленді Кучеров реакциясымен гидратациялау әдісі болып табылады. Гидратациялау үрдісі катализатор сынап сульфатының қатысуымен жүреді. Бірінші сатыда тұрақсыз винил спирті түзіліп, ол тез арада сірке альдегидіне изомеризацияланады:



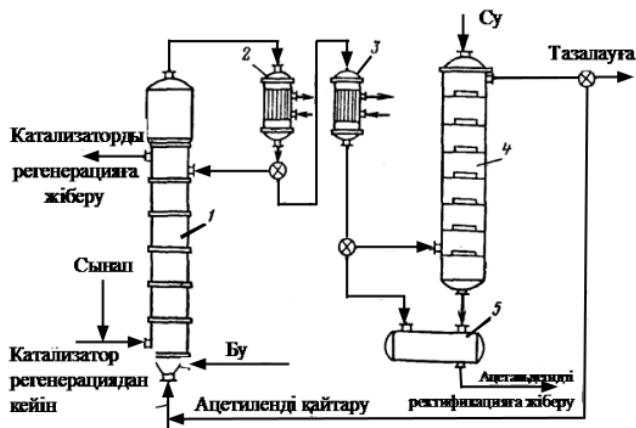
Ацетиленді өндірудің технологиялық сызбанұсқасы 74-суретте келтірілген.

Гидраторға үздіксіз қысылған, тазартылған және циркуляцияланған ацетиленмен араласып келеді. Газ қоспасы контакт сұйығы (1 л контакт сұйығының құрамында 200г H_2SO_4 , 0,4г Hg, және 40г Fe_2O_3 болады) арқылы барботирленіп, 80-100°C температурада гидратациялау үрдісіне қатысады. Реакция зонасынан қоспа бір рет өткенде ацетиленнің ацетальдегидке айналуы 50-60% болады. Бу-газ қоспасы ($\text{CH}_3\text{-CHO}$, C_2H_2 , бу) (2) тоңазытқышқа келіп конденсацияланып, конденсацияланған су гидраторға (1) қайта оралып, ацетальдегидтің судағы ерітіндісі басқа (3) тоңазытқышқа өтіп, тоңазытқыштан жинағышқа (5) жіберіледі. Ацетальдегидті дистилляциялап, сонан соң

Конденсацияланбаған газдар (4) сумен шайылып, суда ацетальдегидтер еріп, (5) жинағышқа келіп қосылады, ацетилен өндіріске оралады.

Гидратордан шығатын контакт сұйығын регенерациялап үрдіске қайтадан қайтарады.

Бұл әдістің кемшілігі: сынап улы, өте көп жұмсалады. Массасы 1 т ацетальдегид өндіргенде 0,1 кг сынап шығын болады. Осы себептен сынап қатысынсыз жүретін әдістерді қолдануға көңіл бөлінеді.



74-сурет. Сұйық фазада ацетальдегидті ацетиленді гидратациялау әдісімен алу сызбанұсқасы.

1 – барботажды гидратор, 2 және 3 – тоңазытқыштар, 4 – барботажды колонна, 5 – ацетальдегид жинағыш ректификациялап тазартып алады.

Бақылау сұрақтары

1. Метанолдың қолданылу аймағының келешегі қандай?
2. Метанол синтезі үшін қандай шикізат түрлері қолданылады?
3. Метанол синтезі үшін газ алудың принципиялдық сызбанұсқасын құрыңдар. Аммиак синтезі үшін технологиялық газды алудың сызбанұсқасынан қалай ерекшеленеді?
4. Метанол синтезінің механизмін түсіндіріңдер. Метанол синтезінің катализаторларының қандай қасиеттері бар?
5. Қанықпаған көмірсутектер негізіндегі синтездерінде қандай катализаторлар қолданылады?
6. Этиленді тікелей гидратациялау әдісінің күкірт қышқылды гидратациялау әдісінен артықшылығы неде?
7. Қанықпаған көмірсутектер негізіндегі синтездің циркуляциялық сызбанұсқасы неге негізделген?
8. Сірке қышқылы мен сірке ангидридін қандай шикізат түрлерінен алады?

15-БӨЛІМ

ЖОҒАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР

Жоғары молекулалық қосылыстар – полимерлер өзара байланысқан молекулалары жүздеген және мыңдаған атомдардан тұратын органикалық қосылыстардың ерекше класы. Мұндай молекулаларды макромолекула деп атайды. Полимердің макромолекулаларының ұзындығы бірдей емес, осыдан бұл қосылыстар молекулалық массалары әртүрлі макромолекулалардың қоспасы болып табылады. Мұндай қосылыстардың молекулалық массаларын орташа молекулалық массамен сипаттайды, ал олардың біркелкі еместігін молекулалық масса бойынша полидисперстілік деп атайды. Жоғары молекулалық қосылыстардың макромолекуласының өлшемі полимерлену дәрежесіне (n), яғни макромолекулада өзара химиялық байланыспен қосылған мономерлердің элементарлы тізбектің санына тәуелді. Полимердің молекулалық массасы (M) полимерлену дәрежесіне байланысты болғандықтан:

$$M = nm$$

арақатынасымен өрнектеледі:

Мұндағы, m – элементарлы тізбектің молекулалық массасы (мысалы, политетроэтилен макромолекуласындағы тетрофтор-этиленнің молекулалық массасы).

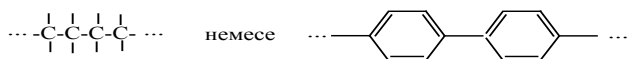
Жоғары молекулалық қосылыстар бірнеше белгілері бойынша жіктеледі. Пайда болу тегіне байланысты табиғи, синтетикалық және табиғи химиялық модифицирленген деп бөлінеді. Бірінші топқа табиғи органикалық жоғары молекулалық қосылыстар (полисахаридтер-целлюлоза, белоктар, табиғи каучук және т.б.) жатады. Екінші топқа мономерлерден алынатын жоғары молекулалық қосылыстар (синтетикалық каучуктар, шайырлар және т.б.) кіреді. Үшінші топқа химиялық өзгеріске ұшыраған табиғи полимерлер (целлюлоза эфирлері) жатады.

Макромолекуланың басты тізбегінің химиялық құрамына байланысты жоғары молекулалық қосылыстар карботізбекті, гетеротізбекті және элементарорганикалық деп бөлінеді.

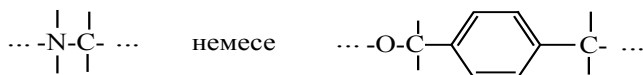
Карботізбекті полимерлер – элементарлы тізбекте және макромолекуланың звеносындағы атомдарында бір көміртек-көміртек типті қосылыстардың болуы:

Карботізбекті полимерлерге табиғи каучук, синтетикалық жоғары

молекулалы қанықпаған, қаныққан және ароматты көмірсутектер және т.б. жатады.



Гетеротізбекті полимерлер – көміртек-көміртек типті байланыстармен қатар көміртек-оттек, көміртек-азот және т.б. байланыстардың болуы.



Бұл қосылыстарға табиғи каучуктен басқа барлық маңызды табиғи полимерлер (белоктар, полисахаридтер, лигнин және т.б.), көптеген синтетикалық жолмен алынған полимерлер (полиамидтер, полиэфирлер, полиуретандар және т.б.) жатады.

Элементорганикалық жоғары молекулалық қосылыстарға құрамында көміртек-элемент (титан, қалайы, алюминий, бор, кремний және т.б.) химиялық байланысы бар қосылыстар жатады. Бұл топтың ішінде кең тарағаны кремнийорганикалық полимерлер – негізгі тізбекті бейорганикалық атомдар, ал бүйір тізбекті органикалық радикалдар құрайды.

Жоғары молекулалық қосылыстар алыну тәсіліне байланысты полимерленген қосылыстар, яғни полиқосылу реакциясы бойынша алынған қосылыстар (полиэтилен, полипропилен, солистирол және т.б.) және поликонденсациялы қосылыстар – полиалмасу реакциясы бойынша алынған қосылыстар (полиамидтер, полисилоксандар, феноло- және карбომиформоальдегидті қосылыстар және т.б.) деп бөлінеді.

Жоғары молекулалық қосылыстар жылудың әсеріне қатысты термопластикалық және термореактивті деп бөлінеді.

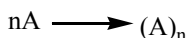
Термопластикалық полимерлерге көп рет балқытқанда және салқындатқанда өзінің балқымалылығын және ерігіштігін жоғалтпайтын қосылыстар жатады. *Термореактивті полимерлерге* қыздырғанда кеңістіктік, торлы құрылымдар түзетін және осы кезде балқитын немесе еритін қабілетін жоғалтатын қосылыстар болып табылады.

Жоғары молекулалық қосылыстарды алу жолдары. Жоғары молекулалық қосылыстар алу үшін құрамында қанықпаған байланыстар

немесе тұрақсыз циклдар, сонымен қатар бір молекулада, кем дегенде екі функционалдық топтар бар төмен молекулалық қосылыстар – мономерлер қолданылады. Құрамында екі бифункционалдық топтары бар екі мономерді қолданғанда сызықты құрылымды полимерлер түзіледі. Ал мономерлердің қоспасын қолданғанда оның ішінде кем дегенде біреуінің құрамында екі функционалдық топтар болса, онда торлы полимерлер алынады.

Мономерлерден полимерлер алудың негізгі әдістері полимерлену, поликонденсациялану реакциялары болып табылады.

Полимерлену – құрамында қос байланыстар бар мономерлердің өзара немесе сақинаның ашылуымен гетероциклдар әрекеттесу нәтижесінде жоғары молекулалық қосылыстардың түзілу үрдісі. Бұл үрдіс төмен молекулалық қосымша өнімдердің бөлінуімен жүрмейді, ал реакция жылудың бөлінуімен және қайтымсыз жүреді. Полимерлену үрдісін жүзеге асыру үшін реакцияға қатысатын мономерлерді активсіз түрден активті түрге айналдыру қажет. Бұл мономерлердің табиғатына байланысты әртүрлі жолдармен (қыздыру, катализаторлармен инициаторлар қолдану, жарық энергиясымен, ядролық сәулелендіру немесе ультрадыбыспен әсер ету) жүргізіледі. Полимерлену үрдісін жалпы түрде:



деп жазады.

Мұндағы,

A – реакцияға қатысатын мономер молекуласы;

n – полимерлену дәрежесі;

$(A)_n$ – n мономер молекуласының звеносынан тұратын полимердің молекуласы.

Сополимерлену – химиялық құрамы бойынша ерекшеленетін екі немесе оданда көп мономерлердің бірге полимерлену үрдісі. Сополимерлену полимерленуге қарағанда күрделі үрдіс, өйткені бұл кезде әрбір мономердің басқа мономердің активтілігіне әсері байқалады. Сополимерлену үрдісінің ерекшеліктері:

- құрылысы жақын мономер молекулалырының арасында сополимерлену жеңіл жүреді;

- бірқатар мономерлер полимер түзуге қабілетті емес, бірақ құрамы басқа мономерлермен жеңіл сополимерленуі мүмкін.

Поликонденсациялану – мономерлердің өзара әрекеттесуі нәтижесінде жоғары молекулалық қосылыстар – полимерлердің түзілу үрдісі. Поликонденсациялану кезінде полимермен қатар төмен

молекулалық қосымша өнімдер (су, аммиак, көміртек қос тотығы және т.б.) бөлінеді. Поликонденсациялану реакциясына би- және көп функционалды байланыстары бар мономерлер түседі.

15.1 Целлюлозаны өндіру

Целлюлоза көмірсулар тобына жатады. Көмірсулар деп аталу себебі - олардың ең алғаш зерттелген өкілдері көміртегі мен судан құралған тәрізді болған.

Целлюлоза немесе клетчатка барлық өсімдіктің құрамында болады, ол клетчаткалар қабықшасын түзеді. Оның аты да осыдан шыққан (“целлула” - клетка).

Целлюлоза табиғи үлкен молекулалық қосынды, суда ерімейтін полисахариттер. Молекулалық массасы 50000-нан бірнеше миллионға дейін болады.

Мақта талшығында 98%-ға дейін целлюлоза болады, зығыр және кендір талшықтары да негізінен целлюлозадан тұрады. Қағаз, маталар – целлюлозадан жасалған бұйымдар. Целлюлозаның ең таза үлгілері – ақ мақта және сүзгі қағаз тазартылған мақтадан алынады. Табиғи материалдардан алынған целлюлоза суда да, кәдімгі органикалық еріткіштерге де ерімейтін талшықты қатты зат. Целлюлоза – табиғи полимер. Құрылымдық буыны – $(C_6H_{10}O_5)_n$. Целлюлозаның молекуласы тек сызықтық құрылымдық қана болады: $C_6H_{10}O_5$ - $C_6H_{10}O_5$ - $C_6H_{10}O_5$ - $C_6H_{10}O_5$. Ағаш құрамында целлюлозадан басқа да: гемицеллюлоза және лигнин болады.

Гемицеллюлозаның полисахарид (ментозалар және гексозалар), целлюлозаға қарағанда тізбек ұзындықтары аз және химиялық беріктігі төмен. Гемицеллюлозалар сұйытылған минералды қышқылдар мен сілтілерде оңай гидролизденіп ерітіндіге көшеді. Ағаштардың құрамында тұқымына байланысты гемицеллюлоза 13-75%-ға дейін болады.

Лигнин – целлюлозаға қарағанда құрамында көп мөлшерде көміртегі бар (61-65%) ароматты негіздегі органикалық заттардың күрделі қоспасы. Лигнин клетканың қабырғасына қаттылық және серпімділік қасиет береді. Ағаштың басқа құрамдарына қарағанда лигниннің реакцияға түсу қабілетілігі күшті. Лигниннің мөлшері 17-30% -ға дейін болады.

Целлюлоза өндірісте негізінен: сульфат және сульфид сияқты екі әдіспен өндіріледі.

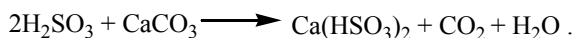
Сульфат әдісі – жаңқаланған ағашты сұйытылған натрий гидроксиді, ерітіндісімен қыздырып өңдеуге негізделген.

Сульфид әдісі – жаңқаланған ағашты кальций гидросульфит ерітіндісімен қыздырып өңдеуге негізделген.

Сульфит әдісімен ағаш целлюлозасын өндіру. Целлюлозаны кез келген ағаштан өндіруге болады. Дегенмен, негізінен аз шайырлышырша самырсын, шамшат сықылды ағаштардан өндіреді.

Технологиялық үрдіс келесі сатылардан тұрады: ағашты әуелі қабығынан, бұтақтарынан тазартып жаңқалау; пісіргіш ерітінді дайындау, ағашты пісіру (ағашты реагенттермен өңдеу), целлюлозаны ерітіндіден ажырату және оны өңдеу.

Пісіргіш қышқылды дайындауға әктастарымен толтырылған сумен суарылған мұнара арқылы тазартылған күкіртті газ жіберіледі. Мұнарада жүретін химиялық реакцияның кортындысында кальций гидросульфитінің судағы ерітіндісі түзіледі:



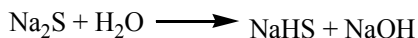
Ағашты пісіру қышқылға төзімді затпен астарланған болат қазанда жаңқа, пісіргіш қышқыл, ыстық су буымен қыздырылады.

Ағаш құрамындағы қоспалар (гемицеллюлоза, лигнин және т.б.) толық ерітіндіге ауысатын целлюлоза сол қалпында толық сақталатын пісіру режимін (температура, концентрация SO_3 , уақыт) жасау керек. Пісіруді 135-145°C температурда, 0,5-0,7 МПа қысымда 8-10 сағат уақыт арасында жүргізеді. Пісіру уақыты жеткен кезде қазан мен резервуарға аударып, целлюлозаны пісіргіш ерітіндіден айырып және сумен жуып, механикалық қоспалардан босатып, сульфит целлюлозасын бөліп алады.

Алынған целлюлоза сапасы құрамында қалған лигнин мөлшерімен бөлінеді: егер лигнин мөлшері 3%-дан көп болса, қатаңырақ, 2%-дан төмен болса, жұмсақ целлюлоза деп аталады.

Целлюлоза ауыл шаруашылығының көптеген саласында: ағаш шеберіне қажетті бұйымдар жасауға, қағаз, мата, жіп, арқан жасауға қолданылады. Целлюлозаның эфирлері нитролактар, кинопенкалар, жасанды талшық жасауға жұмсалады. Целлюлозаның гидролиздеп ашытқанда түзілген глюкозадан этил спиртін алады. Бағалы қағаз алуға және химиялық өңдеуге қолданылатын целлюлоза қосымша өңдеуден өтеді.

Сульфат әдісімен целлюлозаны өндіру. Ағаш жаңқалары сілтішемен пісіргіш қазанда өткір су буымен қыздырылып өңделінеді. Натрий гидросульфит және натрий гидроксидінің судағы ерітіндісімен түзілген сілтіше құрамында 4,5%-ға дейін натрий гидроксиді және натрий сульфиді болады. Осы сілтішені ақ сілтіше деп атайды.



Сілтілік пісіруді 165-175°C, 0,8-1,0МПа қысымда 4-6 сағат мезгілде жүргізеді. Пісіру нәтижесінде ағаш құрамындағы гемицеллюлоза, лигнин ерітіндіге айналады (қара сілтіше). Целлюлозаны ерітіндіден айыру операциялары сульфит әдісіндегідей.

Целлюлоза өндірісінің қалдығынан бағалы органикалық қосындылар өндіруге болады. Массасы 1 т сульфид целлюлозасын өндіргенде, құрамында құнды органикалық қосылыстар бар 10-20 т сілтіше алынады.

15.2. Химиялық талшықтарды өндіру

Шығу тегіне байланысты талшық табиғи, химиялық болып екіге бөлінеді.

Табиғи талшық: органикалық және бейорганикалық болып бөлінеді. Органикалық талшыққа өсімдіктен алынатын (мақта, сығыр, кендір кенеп және т.б.) талшықтар, ал бейорганикалық табиғи талшыққа асбест жатады. Табиғи талшықтың өзіндік құны жоғары және механикалық, химиялық қасиеттері төмен.

Химиялық талшықтар жасанды және синтетикалық болып бөлінеді. Табиғи полимерлерді қайта өңдеп талшықтарды жасанды талшықтар, ал синтетикалық полимерлерден алынғандарын синтетикалық талшықтар деп атайды.

Жасанды талшықтар алу үшін табиғи полимер ретінде целлюлоза немесе мақтаны жинап алғаннан кейін қалатын мақта мамығы қолданылады.

Полимерді балқыту немесе еріту арқылы алуға болады. Бірақ полимерді балқытуға болмайды, өйткені ол қыздырғанда ыдырайды. Демек, оны еріту мүмкіншіліктерін қарастыру керек. Еріту үшін целлюлозаны химиялық әдістермен өңдеу керек.

Химиялық талшықтарды өндіру технологиясы: балқыған немесе ерітінді күйіндегі иіретін полимерді дайындау; талшықты формаға келтіру (иіру); өңдеу (әшекейлеу) сияқты үш сатыдан тұрады.

Концентрациясы 7-25%-ды, тұтқырлығы керекті мөлшердегі иірілетін ерітінді полимерді еріткішке ерітіп дайындайды.

Вискоз талшығын өндіру. Вискоза талшығы – бұл гидратцеллюлозадан алынған жасанды химиялық талшық, яғни целлюлозаның $(C_6H_{10}O_5)_n$ құрылыстық модификациясы. Гидрат-целлюлоза табиғи целлюлозадан жоғары гигроскопиялық, сорғыш қасиетімен және гидролиз, этерификация, тотығу реакцияларына оңай ұшырайтындығымен ерекшеленеді. Вискоза талшығындағы гидратцеллюлозаның орташа полимерлену дәрежесі 300 ден 600-ге дейін өзгереді, бұған 49000-98000 молекулалық масса сәйкес келеді.

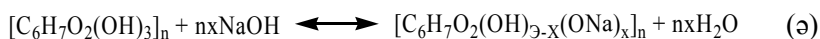
Вискоз талшығын алу үшін шикізат ретінде полимерлену дәрежесі 800-1000, құрамында 95-98% жоғары молекулалық талшық түзгіш фракция болатын, ағаш целлюлозасы қолданылады.

1. *Вискозаны алу.* Вискоза (латынша *viscosus* – жабысқыш) деп натрий гидроксидінің сұйытылған ерітіндісіндегі целлюлоза ксантогенатының натрий тұзының концентрлі ерітіндісін атайды.

а) Бастапқы целлюлозаны 20% натрий гидроксидімен 45-60°C температурада 5-115 минут аралығында өңдейді (мерсерзациялайды). Соның нәтижесінде жаңа химиялық қосынды – сілтілік целлюлоза (алкалицеллюлоза) түзіледі.



Сонымен қатар целлюлоза алкогольаты түзіледі:



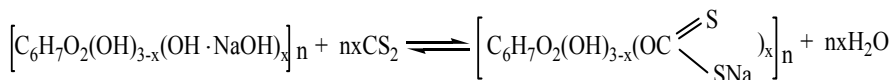
Мерсеризация кезінде (а) және (б) реакциясымен бірге целлюлозаның ісінуі және гемицеллюлозаның еруі де жүреді.

ә) Суспензияны сығу ісінген сілтілік целлюлоза жапырақтарын сығып, натрий гидроксидінің артық мөлшерінен босатады. Натрий гидроксиді регенерацияланып, өндіріс цикліне қосылады.

б) Сығылған сілті целлюлозаны ұсату.

в) Тотықтырып айыруда ұсатылған борпылдақ массаны 60°C температурада үш сағат ұстайды (жетілу, пісу алдындағы үрдіс). Осы жағдайда ауа құрамындағы оттегі пен целлюлоза тотығып, полимеризациялау дәрежесі 400-600-ге дейін төмендейді. Целлюлозаның деполимеризациялануы кейінгі иірілетін ерітіндінің тұтқырлығын жөнге келтіруге жағдай туғызады.

г) Ксантогендеуде “жетілдіру алдындағы” үрдістен кейін 25-30°C температурада 2-3 сағат сілтілік целлюлозаны араластырғышта күкіртті көміртекпенен өңдейді. Соның нәтижесінде қызғылт-сары түсті ксантогенделген целлюлоза түзіледі.



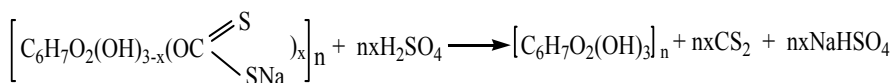
Ксантогенделген целлюлозаның бастапқы және сілтілік целлюлоздан ерекшелігі 4-7%-ды n NaOH ерітіндісінде жақсы ериді, (қызғылт сары түсті) сусымалы зат. Тұтқырлы ксантогенделген целлюлозаның сілтідегі ерітіндісі вискоза деп аталынады.

2. Формаға келтіру.

Вискоза өндіретін зауыттарда мерсеризациялау, ксантогендеу және ксантогенденген целлюлозаны еріту вискоза аппаратында (ВА) іске асады.

Ирілетін ерітінді формалау алдында 14-17°C температурада 16-20 сағат ұсталынады. Иіргіш машинада иірілетін ерітіндінің құрамы: 6-9% целлюлозадан; 6-7% NaOH-нен; 2,2-2,3% күкірттен және 82-83% судан тұрады. Иіру үрдісі арнаулы Бобин машиналарында жүзеге асады.

а) Тұндырғыш ваннада электролиттердің әсерінен ксантогендеген целлюлоза ыдырап, регенерацияланған целлюлозаға талшықтанады.



ә) Жаңа формаға келтірілген талшығының аздап дегидратациялануы.

Бұдан әрі қарай вискоз талшықтары – центрифуга немесе бобин (білік) жәрдемімен созылып және тиісті түрде жиналады.

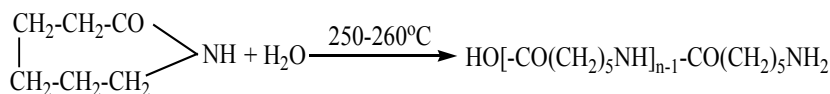
Вискоз кәсіпорындарында көптеген жібек және штапель кездемелер, маталар және арқан есетін, жұқа целофан жасайтын жасанды қаракөл алатын материалдар өндіріледі.

Вискоз талшықтары органикалық еріткіштерге және 100-120°C температураға дейін жылуға төзімді. Негізгі кемшілігі – сілтілерде және дымқыл күйінде беріктігін 40-50%-ға төмендетеді.

Капрон талшығы – бұл поли-Е-капроамидтан түзілген гетеротізбекті талшық. Ол полиамидті химиялық талшық тобына жатады. Капрон әрбір елде әртүрлі атаумен шығады. Мысалы, ГФР-да перлон, Чехия-

да силон, АҚШ-та нейлон-6, Жапонияда амилан деген саудалық атаумен шығады. Поликапроамид негізінен өндірістің әртүрлі саласында қолданылатын капрон алу үшін қолданылады. Балқыған күйінде, формалау арқылы полиамид шайырынан (поликапроамид) капрон талшығын алады. Бастапқы шайырдың тұйық тізбекті капролактан мономерін (лактан Е аминокапрон қышқылы) термиялық полимеризациялау әдісімен өндіреді.

Тұйықтың ашылуына және ұзын макромолекуланың түзілуіне, оның полимеризациялануына су, қышқыл және тұз ерітінділерінің болуы жағдай жасайды. Капрлактанның полимерлену үрдісі сатылы механизммен жүреді.



Капрон және басқа полиамид талшықтары берік, мықты, иілгіш, эластикалық қасиеттері жоғары және сілтілерге көмірсутектерге, спирттерге, кетондарға, микроорганизмдерге төзімді, әрі көгермейді.

Капроннан жоғары сапалы электризоляция, арқан, парашют, техникалық маталар және машинаның бөлшектерін (подшипник, тісті дөңгелек және т.б.) дайындайды.

Бақылау сұрақтары

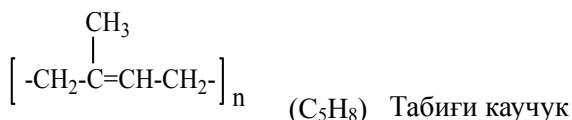
1. Жоғарғы молекулалық қосылыстар қалай жіктеледі?
2. Химиялық талшық қандай топтарға бөлінеді? Мысал келтіріндер.
3. Химиялық талшық өндірісінде қолданылатын полимерлерге қандай талаптар қойылады?
4. Химиялық талшық алу үрдісі қандай негізгі операциялардан тұрады
5. Вискозды талшығы талшықтың қандай тобына жатады? Неге?
6. Целлюлозаны вискозаға айналдыру үрдісі неге негізделген?
7. Капрлактанның капрон талшығына айналу үрдісінің негізгі сатылары қандай?

15.3. Каучукты және резинаны өндіру

Резинаны алудың негізгі шикізаты шикі каучук болып табылады. Өз бетінен каучук ештеңеге қолданылмайды. Каучук жоғары молекулалық қосылыстарға жатады. Сыртқы күштің әсерінен оңай деформацияланып одан кейін бұрынғы қалпына тез келеді. Бұл жағдайды былай түсіндіруге болады: каучуктың макромолекуласы бүктелген күйде болады да, түскен күшті алғаннан кейін қайтадан бүктеледі.

Резинаны дайындау үшін табиғи және синтетикалық каучуктерді қолданады. Табиғи каучук Бразилияда өсетін «Гевея» деп аталатын өсімдіктің сүтті шырынынан алады. Анализ каучуктың көміртек пен сутектен тұратындығын, яғни көмірсутегі класына жататынын көрсетеді.

Каучуктың макромолекуласы изопреннің элементарлық звеноларынан тұрады.

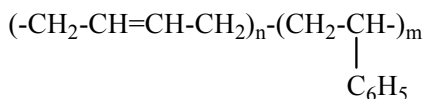


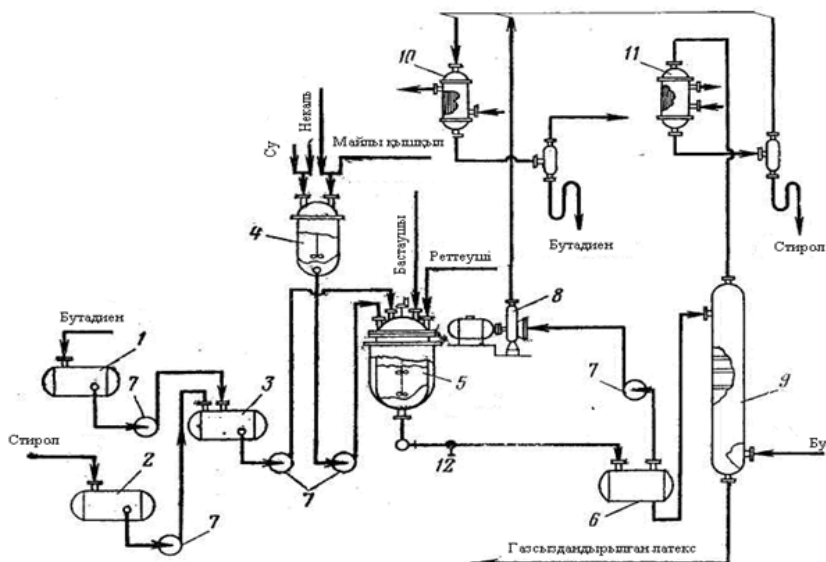
Каучук молекулаларының құрылысы сызықтық болады, бірақ олар түзу, созылмай, түйіншек тәрізді оралып, бірнеше рет иіліп жатады.

Табиғи каучук бензинде, бензолда, күкіртті көміртекте және т.б. ериді. Табиғи каучук негізінен резина алуға, және де оның ең көп мөлшері автомобил шинін дайындауға, тек 1%-ы ғана аяқ киім өндірісі мен желім жасауға қолданылады.

Синтетикалық каучук (СК). Қолдануына байланысты СК жалпылай міндет атқаратын және арнайы міндет атқаратын болып бөлінеді. Жалпылай міндет атқаратындарына: бутадиен (СКБ), бутадиен-стирол каучугі (СКС); арнайы міндет атқаратын каучуктерге – бутадиен-нитрил (СКН), хлопренді (найрит), бутилкаучук, тиоколовый, сиюконовый (СКТ) және т.б. жатады.

Синтетикалық бутадиен-стирол каучуктарын (СКС) бутадиен мен стиролды сополимерлеу арқылы алады.





75 - сурет. Бутадиен-стирол каучугін алу сызба-нұсқасы

1,2 – жинағыш, 3 – араластырғыш, 4 – эмульгатор дайындауға арналған аппарат;
5 – полимеризатор; 6 – латекс жинағыш; 7-8 – компрессор, 9 – буландырғыш
колонна, 10,11-конденсатор, 12-дроссельді вентиль.

СКС құрамындағы стирол пайызына байланысты каучуктер әртүрлі таңбалаңады. Мысалы: каучук СКС-30 құрамында 30% стирол, 70% бутадиен болады. Каучук құрамындағы стирол немесе метил-стирол көбейген сайын каучуктың беріктілігі артады, бірақ желімдегіш қабілеті, аязға төзімділігі және иілгіш қасиеті нашарлайды. Диэлектрикалық қасиеттері табиғи каучуктарға жақын, молекулалық массалары 10000-нан 100000-ға дейін артады.

США-да СКС синпол, фильрен, Англияда нитол, Италияда эуропрен, Жапонияда нипол, ГФР-де бунатекс деген саудалық атаумен шығады.

Синтетикалық изопрен каучугі (СКИ-3) изопреннің полимері (2-метил-бутадиен-1,3) $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]_n$.

Изопрен каучугін (СКИ-3) комплексті координациялық Циглер-Натта катализаторының және литийорганикалық қосылыстардың қатысында изопренді стереоспецификациялық полимерлеу арқылы дайындайды.

Полимерлеу үрдісі жылу бөлумен жүреді, оны келесі:

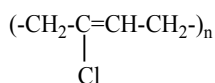


теңдеуімен жазуға болады.

Үдерісте еріткіш ретінде изопентан қолданылады. Бұл еріткіш түзілген каучуктың бөлінуін және реакция температурасын реттейді

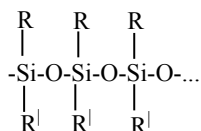
СКИ беріктілігі мен желімдеу қабілеті жоғары, 100°C-ға дейін қыздырғанда қасиетін сақтайды. Барлық қасиеттері табиғи каучукқа жақын болғандықтан, резина дайындауға табиғи каучуктың орнына жұмсалынады. СКИ-3-тен алынған резиналар майда, бензинде және басқа органикалық еріткіштерде ісінеді, ауа оттегімен тотығады, аязға төзімді және газды өткізбейді.

Хлорпрен каучукті (найрит) хлорпренді эмульсиялық полимеризациялау арқылы алады.



Май, озон, атмосфера әсеріне тұрақты. Сондықтан хлорпрен каучугі жоғарыда айтылған заттарға керекті резина жасауға қолданылады.

Кремний органикалық (силикон) каучуктер – тұйық силоксандарды немесе сызықтық силоксандарды поликанденсациялау арқылы алынады. Полимерлер құрамы сызықтық түрде болады, мысалы:



мұндағы, R, R¹ – метил, этил, фенил, винил және басқа радикалдар.

Силикон каучуктары аязға, ыстыққа төзімді және жоғары қысымда жұмыс істейтін резиналар алуға қолданылады. Силикон каучуктарынан алынған резиналар 600-700°C-та ыдырайды, бірақ олар бірнеше секунд 3000°C-қа төзеді.

Резина бұйымдарын дайындау. Қолдануына байланысты резиналар мынадай топқа бөлінеді.

1. -50+150°C температурада қолданылатын, жалпы міндет атқаратын резиналар (шиналар, аяқ киім, ремендер, амортизатор және т.б.).
2. 150°C жоғары температурада қолданылатын температураға тұрақты резиналар (машина, ұшақ бөлшектері, электроқозғалтқыштар және т.б.).
3. Аязға тұрақты резиналар.
4. Озон, оттегі, қышқыл, сілті тұздар және т.б. химиялық реагенттерге тұрақты резиналар.
5. Бензин, керосин, мұнай, майға тұрақты резиналар.
6. Жылу изоляциялық материалдарға қолданатын газ толықтырғыш резиналар.

7. Рентген аппараттарының бөлшектерін дайындауға қолданатын радиацияға тұрақты резиналар.

8. Кабелдерді изоляциялауға және т.б. қолданылатын диэлектрикалық резиналар.

Резина бұйымдарын өндіру: шикі резинаны дайындау, формалау, вулкандану сияқты үш негізгі сатыдан тұрады.

Шикі резинаның қоспасын дайындауға:

1) каучук пен ингредиент дайындау. Ингредиент резина қоспасының құрамына кіретін әртүрлі органикалық және минералдық заттар.

2) Компоненттерді өзара араластыру.

3) Алынған қоспаларды дайындау және формалау сияқты мынандай операциялар кіреді.

Резина бұйымдарын әрі қарай қолдану жағдайына байланысты әртүрлі мөлшерде резина қоспасының құрамына бірнеше ингредиент компоненттері кіреді. Мысалы, солтүстікте, оңтүстікте және тропикте жұмыс істеуге арналған мөлшері де конструкциясы да бірдей шиндерді әртүрлі рецепті қоспалардан дайындайды. Сондықтан әртүрлі резина бұйымдарын алу үшін қоспаның құрамы әртүрлі болады. Кестеде кейбір резина қоспаларының шамамен алынған құрамы көрсетілген.

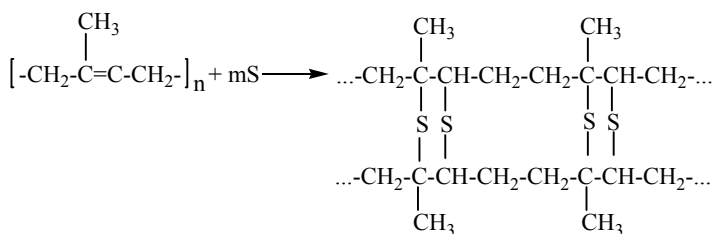
25-кесте

Резина қоспасының шамамен алынған мөлшері

Резина	Каучук түрі	100 салмақ бөлікке каучукқа келетін қоспа құрамы				
		Вулканизатор	Жылдамдатқыш	Үдеткіш	Ескіруге қарсы	Пластификатор
Жұмсақ	НК	2,75	1,5	55	1,0	4,0
Жұмсақ	СКБ	1,56	1,8	65	1,0	2,5
Жұмсақ	СКС-30	2,0	0,6	55	0,45	7,0
Жұмсақ	СКН-40	1,5	0,8	50	-	1,5
Эбонит 1-сорт	Кез келген	25-35	0,5	-	-	-
Эбонит 2-сорт	Кез келген	25-35	0,2	-	-	2

Резина бұйымдарын дайындаудың ең соңғы сатысы вулкандану болып табылады. Вулкандану кезінде бұйымның формасы бекиді.

Вулкандану үрдісі кезінде каучуктың сызықтық құрылымды макромолекуласы, вулканданушы қоспаның (күкірт және органикалық асқын тотығы) қатысуымен, өзара көлденең байланыстармен байланысып кеңістіктік құрылым түзеді:



Вулканизатордың мөлшеріне байланысты жұмсақ және қатты эбонит резина алуға болады. Вулкандағаннан кейін шикі резинадан жасалған бұйым өзінің пластикалық қасиетін толық жойып, иілгіш солқылдақ, мықты және химиялық реагенттерге тұрақты болады.

Вулкандау үрдісі 125-180°C температурада арнаулы аппаратта (қыздыратын қазан, пресс, автоклав пресс) 0,3-0,5 МПа қысымда, қаныққан бу атмосферасында, ыстық ауада және т.б. жағдайда жүреді.

15.4. Пластикалық массаларды өндіру

Жылудың және қысымның әсерінен белгілі бір формаға ие бола алатын, және оны (форманы) салқындатқанда немесе қатайтқанда тұрақты түрде сақтай алуға қабілетті табиғи және синтетикалық қосылыстардан (шайыр) алынатын материалдарды пластикалық масса деп аталады.

Пластмассалардың құрамы. Пластамассалар қарапайым (толтырылмаған) және күрделі (толтырылған) болып екіге бөлінеді.

Қарапайым пластмассаны тек бір ғана жоғары молекулалық қосылыстан – шайырдан алады, мысалы: полиэтиленен, полипропиленен, т.б.

Күрделі пластмасса – байланыстырғыш шайырдан толтырғыштардан, пластификаторлардан, тұрақтандырғыштардан, майлағыштардан, пигменттерден, бояулардан, қатайтушылардан құралған композициялық материалдар. Аталған компоненттердің әрқайсысы пластмассаға ерекше қасиет береді.

Пластмассаның қасиеті оны құрайтын негізгі компонент полимер немесе байланыстырушы шайырдың қасиетімен анықталады. Осы байланыстырғыштың арқасында дайын өнімнің беріктілігі және формасы сақталады.

Толтырғыштар – пластмассаның беріктілік отқа, суға, ыстыққа төзімділік қасиеттерін жақсарту үшін қосатын зат. Сонымен қатар пластмассаның сыртқы түрін жақсартып, диэлектрикалық қасиетін жоғарылатады. Толтырғыш ретінде арзан органикалық және минералдық қосылыстар, көбіне: ағаш ұны, қара күйе, целлюлоза,

тоқыма қалдықтары, шыны талшықтары, қағаз, асбест, графит, слюда қолданылады.

Талшықты толықтырғыштар пластмассаның беріктілігін, графит – қажалуға төзімділігін, асбест слюда – термотөзімділігін арттырады. Толтырғыш жалпы массаның 60 (шамасында) болады.

Пластификатор – композицияның жоғары температурада пластикалық қасиетін арттыратын, дайын бұйымның аязға төзімділік және иілгіш, жұмсақтық қасиеттерін арттыратын органикалық заттар. Пластификатор ретінде қайнау температуралары жоғары сұйықтар қолданылады. Көбіне кастор майы, фталъ эфирлері немесе орта фосфор қышқылы қолданылады. Композиция құрамында пластификатор тым көбейіп кетсе полимерді созғанда және қысқандағы беріктілігін төмендетеді, бірақ соққыға төзімділігін арттырады.

Бояулар – дайын пластмасса бұйымдарға қажетті түр беру үшін қолданылады. Бояу ретінде ыстыққа және жарыққа төзімді органикалық және минералды заттар қолданылады.

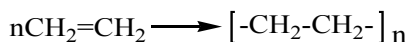
Қатайтушылар – макромолекулаларды өзара тігу арқылы полимердің сызықша тізбекті құрылысын кеңістік құрылысқа айналдыруға қажетті зат. Осының нәтижесінде ерімейтін, қатты полимер алынады. Мұндай процестерге мысалы ретінде полиэпоксидті шайырды диаминдермен қатайту және каучуктерді күкіртпен вулканизациялау қарастыруға болады. Қатайтушылар ретінде уротропин, дикарбон қышқылдарын, диаминдерді, қанықпаған мономерлерді және т.б. заттарды қолданады.

Майлаушы заттар – тығыздауды жеңілдету үшін және прессформадан дайын өнімді оңай босатып алу үшін композицияға қосылатын органикалық қосындылар. Көбінесе, стеарат қышқылының тұздары, мырыш, балауыздар қолданылады.

Пластмассалардың *ерекше қасиеттері*: тығыздығының төмен -900-1000 кг/м³ (пенопластың тығыздығы 10 кг/м³), механикалық беріктігінің жоғары, диэлектриктерлі агрессивті ортаға берік, жылу және дыбыс өткізгіштігінің төмен болуы. *Кемшіліктері*: термоберіктілігі төмендеп, 60-150°C және күн сәулесінің әсерінен беріктігі төмендеп ескіруі.

Полимерленген шайырдың ең көп қолданылатындары полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, фторпластар және т.б.

Полиэтилен этиленді тізбекті полимеризациялау әдісімен алынады:



Парафин қатарындағы молекулалық массасы 18000-800000-ға дейінгі қанықпаған көмірсутегі.

Шикізат ретінде 800°C температурада пропан және бутанды крекинг-теу арқылы немесе мұнай өнімдерін жоғары температурада пиролиздеу арқылы өндірілетін этиленді қолданады. Полимерлеуге қолданылатын этиленнің тазалығы өте жоғары болуы қажет (99,99 (C_2H_4)). Құрамында қоспа болса, тізбек үзіліп молекулалық массасы төмендейді.

Таза этиленді алу үшін газ қоспасын $-110-130^{\circ}\text{C}$ температурада және 0,5-5,0МПа қысымда тоңазытқыш арқылы өткізеді. Осылай ацетилен мен олефиннен басқасы этиленнен тазартылады.

Ацетилен және олефиндерді кобальт-молибден катализаторының қатысуымен 250°C температурада және 1,5МПа қысымда гидрлеп, этилен құрамынан шығарады.

Өндірісте полиэтиленді үш түрлі әдіспен алады:

1. Комплексті төртхлорлы титан TiCl_4 , үшэтилалюминий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ катализаторы қатысында 0,5-0,8МПа төмен қысымда $70-80^{\circ}\text{C}$ температурада этиленді полимерлеп алады.

2. Хром, ванадий және т.б. катализатордың қатысуымен $130-170^{\circ}\text{C}$ температурада 3,5-4,0МПа қысымда еріткіш қатысуымен полимерлеп алады.

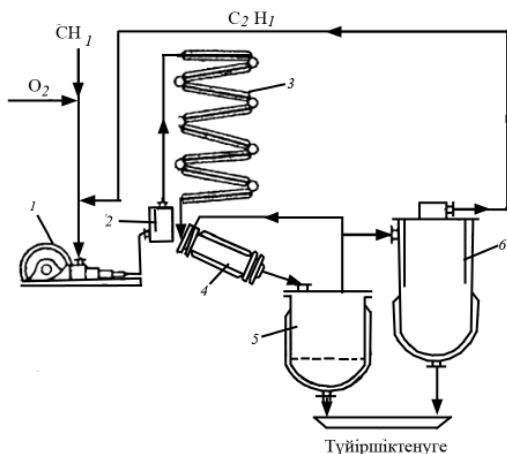
3. Жоғары қысымда (130-250МПа) $200-270^{\circ}\text{C}$ температурада аз мөлшерде оттектің (0,005-0,05) немесе сутектің асқын тотығының қатысуымен полимерленеді.

Жоғары қысымда полиэтилен алудың технологиялық сызбанұсқасы 76-суретте берілген. Полимерлену үрдісі радикалдық механизммен жүреді.

Тазартылған этилен компрессорда (1) 25МПа қысымға дейін сығылады да, майдан тазартылғанан кейін 15 МПа қысыммен сығылады. Қысым неғұрлым үлкейген сайын полимерлеу жылдамдығы жоғарылайды. Этилен майтазартқыштан өтіп реакторға (3) келеді. Реактордың жоғарғы жағында этилен реакция температурасына дейін қызады, ал төменгі жағында полимерлену жүреді. Реактор еңгіш орнатылған диаметрі 25 мм, ұзындығы 30 мм құбыр, үш зонаға бөлінген. Сумен қыздырылып, сумен салқындатылады.

Полиэтилен реакцияласпаған этиленмен бірге редукторлар жүйесі арқылы сеператордан (4) өтіп, қабылдағыш (5) келіп, қысым төмендеп, полиэтилен мен этилен бөлінеді. Этилен ұстағышта (6) жуылып, қайтадан полимерленуге кетеді. Қабылдағыштан (5) этилен балқыған күйінде тұрақтануға, боялуға және ұсатуға жіберіледі.

Этиленнің конверсиялану дәрежесі бір айналғанда 8-12%-ға бірнеше рет газ циркуляцияланғанда 95-97 %-ға дейін жетеді. үрдіс периодты



76-сурет. Жоғары қысымда полиэтилен алынатын қондырғының сызбанұсқасы

1 – компрессор; 2 – майдан тазартқыш; 3 – реактор; 4 – сеператор;
5 – қабылдағыш; 6 – ловушка

және үздіксіз болуы мүмкін. Бір тонна полиэтилен алу үшін 1,1 тонна этилен, 2,4 кг триэтилалюминат және 4,8 кг тетрахлоридтитан жұмсалады.

Бақылау сұрақтары

1. Қандай полимерлер пластмасса деп аталады?
2. Пластмассалар қандай белгілері бойынша жіктеледі?
3. Пластмассаның құрамына қандай толтырғыштар кіреді және олардың рөлі қандай?
4. Полистирол өндірісінде қандай әдістер қолданылады?
5. Фенолформальдегидті полимерлердің қайсысы термопластикалық және термореактивті болып табылады?
6. Қандай полимерлі материалдар каучуктер тобына жатады?
7. Синтетикалық каучук пайдаланылуына байланысты қандай топтарға бөлінеді?
8. Бутадиен-стиролды каучук синтетикалық каучуктың қандай тобына жатады?
9. Бутадиенстиролды каучуктың негізгі массасын қандай полимерлену арқылы алады?
10. Каучукты резина бұйымына өңдеу үрдісі қандай операциялардан тұрады?

Әдебиеттер

1. Бесков В.С. Общая химическая технология: Учеб. для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 452 с.
2. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. М.:Химия,1999.-466с.
3. Кандауров Б.П., Александров В.И., Артемов А.В. Общая химическая технология: Учеб. пособие для вузов. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 336 с.
4. Соколов Р.С. Химическая технология: Учеб. пособие для вузов. В 2 т. – М.: ВЛАДОС, 2003. - 368 с.
5. Соколов Р.С. Практические работы по химической технологии: Учеб. пособие для вузов. – М.: ВЛАДОС, 2004. – 271 с.
- 6.Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология: Учеб. для вузов. –М.:ИКЦ «Академкнига», 2005. -528с.
7. Васильев Б.Т., Отвагина М.И. Технология серной кислоты. –М.: Химия. 1985. -125с.
8. Мельников Е.Я., Салтанова А.М., Наумова А.М. и др. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений. –М.: Химия, 1983. -256с.
9. Химия нефти и газа /Под ред.Проскурякова В.А., Драбкина А.Е. –Л.:Химия,1983, -452с.
10. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / Под ред.Олевского В.М. –М.:Химия,1985, -231с.
11. Общая химическая технология / Под ред. Мухленова И.П. -4-е изд., перераб. И доп. –М.:Высш.шк., 1984,Ч.1,2. -623с.
- 12.Қайырбеков Ж.Қ., Әубәкіров Е.А., Мылтықбаева Ж.К. Жалпы химиялық технология. Оқу құралы. Алматы.: Қазақ университеті, 2009 -244б.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе.....	3
1. ХИМИЯЛЫҚ ӨНДІРІСТЕРДІ ҰЙЫМДАСТЫРУ.....	5
1.1 Химиялық өндіріс – тұтас жүйе.....	5
1.2 Химиялық-технологиялық үдеріс.....	8
1.3 Химиялық-технологиялық үдерістердің техникалық-экономикалық көрсеткіштері.....	10
1.4 Химиялық-технологиялық жүйе.....	19
1.5 Химиялық-технологиялық жүйенің элементтері және байланыстары.....	23
1.6 Химиялық-технологиялық жүйелерді модельдеу.....	27
1.7 Химиялық-технологиялық үдерістерді ұйымдастыру.....	29
1.8 Үдерістердің параметрлерін таңдау.....	40
1.9 Химиялық-технологиялық жүйенің күйі.....	42
1.10 Материалдық және энергетикалық баланс.....	42
2. ХИМИЯЛЫҚ-ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ҮДЕРІСТЕРДІҢ НЕГІЗГІ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ.....	47
2.1 Химиялық реакцияның жіктелуі.....	49
2.2. Химиялық реакциялардың стехиометриясы.....	50
3. ХИМИЯЛЫҚ-ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ҮДЕРІСТЕРДІҢ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ ЖӘНЕ КИНЕТИКАСЫ.....	55
3.1. Технологиялық үдерістердегі тепе-теңдік.....	56
3.2 Химиялық тепе-теңдікті ығыстыру жолдары.....	61
3.3 Химиялық-технологиялық үдерістердің кинетикасы.....	65
4. ХИМИЯЛЫҚ ӨНЕРКӘСІПТІҢ ШИКІЗАТЫ ЖӘНЕ ЭНЕРГЕТИКАСЫ.....	74
4.1 Химиялық өнеркәсіптің шикізаты.....	74
4.2 Шикізатты өңдеуге дайындау.....	80
4.3 Шикізат ресурстарын толық пайдалану тұжырымдамасы.....	86
4.4 Химия өнеркәсібіндегі ауа және су.....	91
4.5 Өнеркәсіптегі суды дайындау.....	96
4.6 Химиялық өнеркәсіптегі энергия.....	100
4.7 Өндірісте энергияны ұтымды пайдалану.....	106
4.8 Энергетикалық ресурстарды толық пайдалану тұжырымдамасы.....	109
5. ГЕТЕРОГЕНДІ-КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҮДЕРІСТЕР.....	114
5.1 Катализ туралы жалпы түсініктер.....	114
5.2 Қатты катализаторлардың технологиялық сипаттамасы.....	117
5.3 Гетерогенді-каталитикалық үдерістердің негізгі сатылары және кинетикалық ерекшеліктері.....	122
6. ХИМИЯЛЫҚ ОТЫНДЫ ӨНДЕУ.....	142
6.1 Қатты отынды өңдеу.....	145
6.2 Қатты отынды газификациялау.....	152
6.3 Көмірді каталитикалық сұйылту.....	155
7. СҰЙЫҚ ОТЫНДЫ ӨНДЕУ.....	159
7.1 Мұнай және мұнай өнімдерінің құрамы және қасиеті.....	159

7.2 Мұнайды өңдеуге дайындау және негізгі өңдеу әдістері.....	162
7.3 Мұнайды деструктивті өңдеу.....	169
7.4 Мұнай өнімдерін тазалау.....	184
8. Байланысқан азот технологиясы.....	188
8.1 Атмосфера азотын фиксациялау әдісі.....	188
9. АЗОТ ҚЫШҚЫЛЫН ӨНДІРУ.....	194
9.1 Азот қышқылын өндіру әдістері.....	194
9.2 Сұйытылған азот қышқылын өндіру.....	198
9.3 Азот қышқылын концентрлеу.....	199
10. КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫН ӨНДІРУ.....	202
10.1 Күкірт қышқылының қасиеті, қолданылуы және өндіру.....	202
10.2 Күкірт қышқылын контакт әдісімен өндіру.....	206
11. МИНЕРАЛДЫ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ ӨНДЕУ.....	214
11.1 Фосфор тыңайтқыштары.....	215
12. АЛЮМИНИЙ ӨНДІРІСІ.....	219
12.1. Алюминий өндірісінің жалпысызбанұсқасы.....	219
12.2. Глинозем өндірісі.....	220
12.3. Пісіру әдісімен глинозем өндірісі.....	223
12.4. Алюминийдің электролиттік өндірісі.....	226
12.5. Алюминийді рафинирлеу және тазалау.....	229
12.6. Электролитті алюминийдің өзіндік құны.....	230
13. КҮЙДІРГІШ НАТР ЖӘНЕ ХЛОР ӨНДІРІСІ.....	231
13.1. Күйдіргіш натрды феррит әдісімен өндіру.....	232
13.2. Электрохимиялық әдіспен күйдіргіш натр және хлорды өндіру.....	233
13.3. Фарадей заңы.....	234
13.4. Натрий хлоридінің сулы ерітіндісін электролиздеу.....	236
13.5. Сутекті өндірудің технологиялық әдістері.....	238
13.6. Азот және оттекті ауадан өндіру.....	242
13.7. Конверсиялық үрдістердің физика-химиялық негізі.....	242
14. ОРГАНИКАЛЫҚ СИНТЕЗ.....	246
14.1 Органикалық синтез өнеркәсібіндегі шикізаттар және негізгі үдерістер.....	246
14.2 Көміртек (II) оксидіне негізделген синтездер	
Метил спирті синтездеу.....	247
14.3 Олефиндерге негізделген синтездер.....	252
14.4 Ацетиленге негізделген синтездер.....	256
15. ЖОҒАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТА.....	260
15.1 Целлюлозаны өндіру.....	263
15.2 Химиялық талшықтарды өндіру.....	265
15.3 Каучукты және резинаны өндіру.....	269
15.4 Пластикалық массаларды өндіру.....	273

Ж. К. ҚАЙЫРБЕКОВ
Е. А. ӘУБӘКІРОВ
Ж. К. МЫЛТЫҚБАЕВА

ЖАЛПЫ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ
Оқулық

Басуға 09.09.2014 ж. қол қойылды. Қағазы офсеттік.
Қаріп түрі «Times».
Пішіні 60х90^{1/16}. Офсеттік басылым. Баспа табағы 17,5.
Таралымы: Мемлекеттік тапсырыс бойынша – 1000 дана.
Тапсырыс 1006.

Тапсырыс берушінің дайын файлдарынан басылып шықты.



ЖШС РПБК «Дәуір», 050009,
Алматы қаласы, Гагарин д-лы, 93а.
E-mail: rpik-daur81@mail.ru, zakaz@dauir.kz