

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ**

**Ы. Қ. Тойбаев, Қ. А. Жұбанов, Ү. Ә. Садықов, Ә. Қ.
Қоқанбаев, Ж. Х. Ташмұхамбетова**

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ НЕГІЗДЕРІ

ОҚУЛЫҚ

*Қазақстан Республикасы Білім және
ғылым министрлігі бекіткен*

Алматы, 2011

Баспаға Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті химия факультетінің Ғылыми кеңесі ұсынған (Хаттама №7, 21 маусым, 2011 ж.)

Пікір жазғандар:

Техника ғылымдарының докторы, профессор **Ө. Ж. Жүсіпбеков**

химия ғылымдарының докторы, профессор

М. Қ. Құрманәлиев

химия ғылымдарының докторы, профессор

Е. А. Әубәкіров

Ы. Қ. Тойбаев, Қ. А. Жұбанов, Ү. Ә. Садықов, Ә. Қ. Қоқанбаев, Ж. Х. Ташмұхамбетова

Химиялық технология негіздері: Оқулық. Алматы: ЖШС РПБК «Дәуір», 2011.- 370 бет

Оқулық 3 бөлімнен тұрады. Бірінші бөлімде химиялық технологияның мазмұны, химиялық өндіріс шикізаттары, химиялық өндірістегі физика-химиялық әдістер және т.б., екінші бөлімде басты химиялық өнімдерді (сутек, байланысқан азот, күкірт қышқылы, күйдіргіш натр, минералдық тыңайтқыштар және т.б.) өндіру технологиялары, ал үшінші бөлімде химиялық технология процестерін модельдеу қарастырылған.

Әр тараудың соңында қайталауға және өзін-өзі бақылауға арналған сұрақтар және қажетті жағдайларда есептер де берілген. Әрбір бөлім бойынша студенттердің өздік жұмыстарының (СӨЖ) тақырыптары көрсетілген.

Оқулық ЖОО химия мамандығының студенттеріне арналған.

АЛҒЫ СӨЗ

Химиялық технология пәні - ұлттық университеттің химия факультетінде жалпы химия пәндерінің бәрінің соңында бұрын өтіп кеткен химия пәндеріне сүйеніп, оларды қорытатын оқу курсы. Қазіргі университеттерге арналған бағдарламаға сәйкес оқылатын курсқа химиялық технологияның теориялық негіздері, сонымен қатар химиялық өндірістердің ең маңызды түрлері енгізілген.

Студенттер лекциядан басқа лабораториялық практикумды орындайды. Сонымен қатар олар химия кәсіпорындарында танысу өндірістік практикасын өтеді.

Университет білімінің химиялық технология саласында өзіне тән ерекшелігі бар – негізгі қойылатын мақсат химиялық технологияның теориялық негізін зерттеп білу: химиялық-технологиялық процестердің физика-химиялық заңдылықтары, процестердің және аппараттардың теориясы, реакторлар теориясы, химиялық кибернетика, экономика негіздері, химия өнеркәсіптерін ұйымдастыру, жоспарлау және т.б. Жоғарыда келтірілген мәселелер туралы орыс тілінде жазылған көптеген оқулықтар болғанымен, дәл қазіргі уақытта университет білімінің ерекшелігі ескеріліп оқу бағдарламасына толық сәйкес келетін қазақ тілінде баспадан шыққан ешқандай оқулық жоқ, сонымен қатар оқу жоспарында лекцияға бөлінген уақыт әртүрлі себептермен азайтылуда.

Қазіргі кезде химиялық технологияны химиялық процестерді модельдеусіз зерделеу уақыт талаптарына сай келмейді. Өйткені бағдарламалау, компьютерлерді ЭЕМ қолдану арқылы химиялық технологияның көптеген мәселелерін оңай шешуге болады. Сол себептен, бұл оқулыққа алғаш рет «Химиялық технология процестерін модельдеу» бөлімі қосылып, үшінші бөлім етіп енгізілді. Сонымен, жоғарыда айтылғандарды ескеріп, бұрынғы Ы.

Қ. Тойбаев, Қ. А. Жұбанов жазған «Химиялық технологияның негіздері» атты оқу құралын қайта қарап, өзгерістер енгізіп, жаңа бөлім жазып толықтырып, университет студенттері үшін осы кітапты оқулық ретінде ұсынып отырмыз.

Оқулық үш бөлімнен тұрады. Бірінші бөлімде химиялық технологияның мазмұны, химиялық өндірістердің шикізаттары, суды тазарту, химиялық өндірістердегі физика-химиялық әдістер, отындарды химиялық өңдеу қарастырылды. Екінші бөлімде басты химиялық өнімдерді өндіру технологиялары: сутекті өндірудің технологиялық әдістері, байланысқан азот технологиясы, азот, күкірт қышқылын өндіру, минералдық тыңайтқыштар, күйдіргіш натр және хлор өндірісі. Органикалық синтез және үлкен молекулалық қосылыстардың технологиясы жазылған. Үшінші бөлімде химиялық технология процестерін моделдеу, моделдердің типтері, оларға қойылатын талаптар, химиялық технология жүйелерінің (ХТЖ) математикалық моделін жасаудағы әртүрлі тәсілдер, жүйені талдаудағы эксперименттік – статистикалық әдіс, экспериментті жоспарлау, оптималды эксперименттік түрде іздеу, идеалдық ығыстыру және идеалдық араластыру реакторларының моделдері, ХТЖ-ның әртүрлі сипаттамалары, топохимиялық модельдер және т.б. қарастырылады.

Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ катализ, коллоидтық химия және мұнай химиясы кафедрасының белгілі ұстаздары жазған осы кітап студент қауымының көңілінен шығып, қазақ бөлімінің оқытушыларына да, студенттеріне де пайдасын тигізеді деген ойдамыз. Кітап туралы ой-пікірлеріңізді мына мекен-жайға жіберулеріңізді өтінеміз: Алматы, әл-Фараби даңғылы 71, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, химия факультетінің деканаты.

Авторлар.

ГЛОССАРИЙ

Төменде аталмыш курста пайдаланатын ғылыми және техникалық әдебиеттерде қолданылып жүрген негізгі параметрлер мен айнымалылардың белгілері көрсетілген. Басқа белгілер мен индекстер мәтінде кездескеніне байланысты түсіндіріледі:

n - шығын коэффициенті;	өзгеретін,	заттың
η - өнім шығымы;	катализаторға адсорбциялау	
V ; Π - өнімділік;	мөлшеріне	тәуелді
W - өндіріс қуаты;	коэффициент;	
i - аппарат қарқындылығы;	β - қысымның k_1 және k_2	
K - тепе-теңдік константасы;	әсерін тигізетін	
E - активтендіру энергиясы;	коэффициенті;	
B - өнім шығымы;	V – көлімдік жылдамдық;	
R - газдың тұрақтысы;	F - фазалар жанасу беті;	
T - температура;	жылуалмасу беті; Фарадей саны (тұрақтысы);	
A - катализатор активтілігі;	\mathcal{E} - эквивалент- заттың 1 г-	
S - катализатор селективтілігі (талғампаздылығы);	экв. массасы;	
энтропия;	q - ток күші мен уақытқа сәйкес кулон саны;	
H - энтальпия;	I - ток күші;	
P - қысым;	φ_a, φ_k - анод және катод асқын кернеулері;	
P_i - парциалды қысым;	η -энергияны экономды (тиімді) пайдалану көрсеткіші;	
t - уақыт;	$\eta_{ж}$ - пайдалы жылу коэффициенті;	
τ - реакцияның шартты уақыты; конверсия уақыты;	$Q_r, Q_{пр}$ – тиісті химиялық реакция жүруге теория бойынша қажет және іс	
k - жылдамдық тұрақтылығы;		
k_0 - жылдамдықтың экспонента алдындағы		

көбейткіші;
 α - 0 мен 1 аралығында
жүзінде (практикада)
жұмсалынған жылу
мөлшерлері;
Q - реакцияның жылу
эффектісі; жылу мөлшері;
W - энергия мөлшері;
 $\mathcal{G}; r$ – жылдамдылық;
 σ – тиісті фаза шекара-
сындағы меншікті беткі
кабат бос энергиясы;
Ан - анионит;
Кат - катионит;
БАЗ - биологиялық активті
зат;
П - еркіндік дәрежесінің
саны;
К - тәуелсіз компоненттер
саны;

Φ - фазалар саны;
С - концентрация;
G - Гиббс энергиясы; заттың
салмақтың мөлшері;
А,Б,В,Г...- стехиометриялық
теңдеулердегі бастапқы
заттар мен реакция
өнімдерінің белгілері;
g - массалық ағын; массалық
концентрация;
i - токтың тығыздығы;
 ϕ - меншікті электр
өткізгіштік;
u - потенциал;
Pi - параметрлік сезімтал-
дық.

I - БӨЛІМ

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯНЫҢ ЖАЛПЫ МӘСЕЛЕЛЕРІ

I - ТАРАУ

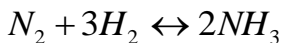
ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯНЫҢ МАЗМҰНЫ

1.1 Химия өндірістерінің ғылыми негіздері

Химиялық технология - табиғи шикізатты немесе жартылай өнімді халыққа қажет өнімдер және өндіріс құралдарын өндіретін әдістермен химиялық процестерді зерттейтін ғылым.

«Технология» күрделі екі грек сөзінен құралған: «технос-өнер, шебер немесе шебер кәсіп»; «логос – ғылым», демек технология - өнер туралы ғылым. «Технология» деген сөз бірінші рет 1772 ж. аталған.

Технология екі түрге бөлінеді: механикалық және химиялық. Механикалық технология - процестің нәтижесінде (шикізаттардың) материалдардың тек қана сыртқы пішіні және түрі өзгереді. Мысалы, ағаштан жиһаз дайындау. Химиялық технология - процестің нәтижесінде (шикізаттардың) материалдардың құрамы және ішкі құрылысы өзгереді, алынған зат (өнім) бастапқы шикізаттың физика-химиялық қасиеттерін қайталамайды, құрамы және ішкі құрылысы басқаша, өзгеше болады. Мысалы, аммиакты синтездеу:



Химиялық технология ғылымы XVIII ғасырдың соңғы жылдары өзіне тиісті орын алып, 1806 ж. Мәскеу университетінде технология пәні алғаш рет студенттерге оқыла бастады, осыдан соң 1808 ж. Қазан

университетінде, 1911 ж. Харьков университетінде оқу процесінде негізгі оқылатын пәндердің қатарына енгізілді. 1804 жылдан бастап оқулық жазылып және «технология журналы» баспадан жарыққа шыға бастады.

Химиялық технологияның дамуына орыстың атақты химик-ғалымдарының еңбектері тікелей, не болмаса жанама түрде үлкен әсерін тигізді, атап айтқанда олар: М. В. Ломоносов, Д. И. Менделеев, Н. И. Зинин, Н. А. Каблуков, Н. С. Курнаков, Д. Н. Зелинский, С. В. Лебедев, А. Е. Ферсман және тағы басқа шетел ғалымдарымен қатар Қазақстанда Ә. Б. Бектұров, Б. А. Бірімжанов, А. Ш. Шәріпханов, Н. А. Әзірбаев, Б. А. Жұбанов, Е. М. Шайхутдинов, Е. Е. Ерғожин және т.б.

Қазіргі уақыттағы химиялық технологияның алдына қойған негізгі мақсаттары: химиялық-технологиялық процестердің физика-химиялық заңдылықтарын және олардың жүру жағдайларын зерттеу, химия өндірістерінің технологиялық сұлбасын құру, химиялық реакция жүретін аппараттардың, машиналардың және қолданылатын құралдардың конструкциясын анықтау.

Табиғи ортаны химиялық ластанудан қорғайтын әдістерді таңдау, белгілеу, химиялық өндірістерді бақылау, автоматтандыру және меңгеру әдістерін прогрессивтеу, жаңарту. Өнімнің саласын көтеру, өзіндік құнын төмендету және т.б.

Жоғарыда айтылған мақсаттар тек қана арнаулы білімді мамандармен орындалады, іргелі және қолданылмалы зерттеу жұмыстардың нәтижесінде шешіледі.

1.2 Химия өндірістерін ұйымдастыру

Химиялық өндірістер негізгі және көмекші цехтардан (цех-өнеркәсіптердің негізгі өндірістік бөлімшесі) 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 меңгерушісі болады: бас өндірістік технолог, бас механик, жоспарлау, қаржы, технологияны бақылау және т.б. бөлімдер.

Өнеркәсіптің құрамында ерекше маңызды бөлімшенің бірі – орталық зауыт және цех зертханалары. Олардың негізгі міндеттері: өндірісті және өнімнің сапасын бақылау, технологияны кемелдендіру, өндіріске жаңа әдістерді енгізу және жаңа өнімдерді өндірудің әдістерін ұсыну. Орталық зауыт зертханасы (ОЗЗ) құрамында өндірісті бақылау ғылыми зерттеу жұмыстарын жүргізетін бөлімшелер болады, олардың құрамында сынау қондырмалары болады. ОЗЗ бастығы бас инженерге бағынады.

Техникалық бақылау бөлімі (ТББ) – жоғарғы сапалы өнім алуды қамтамасыз ететін бөлім. ТББ - шикізаттан бастап, оны өңдеу процесін және өндірілген өнімнің сапасын қадағалап бақылайды. ТББ бастығы тікелей директорға бағынады. Егер дайын болған өнімнің сапасы стандарттарға сәйкес келмесе (стандарттар – бір үлгіге келтіру: мемлекеттік стандарт МСТ; салалық стандарт ССТ; республикалық стандарт – РСТ; кәсіпорынның

стандарты – КСТ), «ТББ» бастығы өнімді өндіруді тоқтауға нұсқау бере алады.

1.3 Химия өндірістерінің маңызы және дамуы

Химия өндірісінің өндіргіш күшінің дамуына тигізетін әсері ерекше. Мысалы, астықтың өнімі сапалы минералды тыңайтқышты дұрыс қолданса 1,7-2 есе артады; химиялық әдістермен синтетикалық талшықтарды алуға болады, неше түрлі шайырлар өндіріледі, табиғатта кездеспейтін ерекше, арнаулы қасиетті заттарды алуға болады. Химия өндірістерінің процесс қарқындылығы өте жоғары болады және т.б. Химия өндірістерінде шикізатты толық қалдықсыз комплексті түрде өңдеуге мүмкіншілік бар. Өнеркәсіптерде химиялық өндіру әдістерін механикаландыруға және автоматтандыруға болады.

Даму тарихы: Археологтардың мәліметтері бойынша біздің заманымыздан 7-8 мың жыл бұрын кейбір кендерді өңдеп, қару-жарақ дайындағаны белгілі болған. Біздің жыл санауымыздан 3-4 мың жыл бұрын шыны-әйнек және кәрлен өндірілгені белгілі болды. Рим қаласында күкірт және сода көл суынан өндіріле бастаған; минерал бояулары, өсімдік майы, сірке қышқылы, косметикалық жабдықтар, өртейтін пештер, мұнай және т.б. заттарды өндіріп, қолданылғаны белгілі.

Жыл санаудың басынан екі ғасыр өткеннен кейінгі мезгілде Қытайда қағаз өндіре бастады, ал VI ғасырда фарфор-фаянс (кәрлен-қышкәрлен) өндірілген.

Қазіргі химияға қажет заттар VIII ғасырдан өндіріле бастады. Араб химигі Гебер (Джафар) күшті минерал қышқылдарын дайындап әртүрлі қажетке қолданған.

XIII ғасырда оқ-дәрі белгілі болды, XIV ғасырда Иван Грозный өз еліндегі селитраны пайдаланып, оқ-дәрі дайындауға нұсқау берген. 1632 жылы Ресейде темір өндіретін зауыт салынған. 1581 жылы Мәскеуде бірінші дәріхана ашылды.

1764 жылы Ресей академиясының академигі Лаксман соданы (Na_2CO_3) натрий сульфатын көмірмен тотықсыздандыру жолымен алуға болатынын болжаған, іс жүзінде осы болжауды француз ғалымы Леблан 1791 жылы пайдаланып Францияда сода өндіріле бастады, әдісті шетелдерде Леблан әдісі деп атайды. Дәл осы сияқты 1842 жылы Ресей ғалымы Зинин нитроқосылыстарынан анилин және ароматты көмірсутектерді алуға болатынын ашқан, бірақ анилин бояулары Германияда өндіріліп, Ресейде дайын қалпындағы бояуларды шетелден сатып алынатын болған.

Күкірт қышқылы 1805 жылдан бастап контакт әдісімен алына басталды. Ресейде тек қана 1846 жылы сода зауыты салынды. 1914 жылы Ресейде 70-тей ғана химия өндірістері болды, осы санаулы өндірістерді шикізатпен қамтамасыз ету Ресейге оңайға түспеді. Сондықтан күкірт қолчеданын Испания мен Норвегиядан, селитра Чилиден, фосфоритті Мароккадан және басқа да шетелдерінен әкелінді.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(1-3):

1. «Технология» деген ұғымды қалай түсіндіруге болады?
2. Технологияның қандай түрлері бар?

3. Қазіргі химиялық технологияның негізгі мақсаттары қандай?

4. Орталық зауыт зертханасының (ОЗЗ) құрамы мен негізгі міндеттері қандай?

5. Технологиялық бақылау бөлімі (ТББ) нені бақылайды?

6. Химия өндірісі өндіргіш күшінің дамуына қалай әсер етеді?

7. Химиялық өндірістің даму тарихы.

1.4 Қазақстанда химия өндірістерінің дамуы

1885 жылы көпестер Н. Иванов және Н. Савенков Шымкент шаһарында жергілікті дәруімен деп аталатын жусанды шикізат ретінде өңдеп, Сантонин деп аталатын артел ұйымдастырған, артелдегі өндірушілер тек біркелкі Германиядан шақырылған немістер болғандықтан дәруіменнің көпшілік мөлшері шикізат түрінде Германияға экспортталған. 1921 жылы В. И. Ленин сантонин өндіретін зауытқа өте үлкен мән беріп, ол зауыты «Алтын жұмыртқалайтын тауық» деп атаған.

1930 жылы Ақтөбеде химкомбинатының іргесі қаланып, аз уақыт ішінде минералдық тыңайтқыштар өндіріле бастады. Осы жылдары Арал сульфаты зауытында жергілікті тұзды көлдерден мирабиллит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) бөлініп алынды. Мираболлитті тыңайтқыштарды алу технологиясында пайдалану үшін көптеген ғылыми жұмыстарды біздің елде Ә. Б. Бектұров бастаған ғалымдар жүргізді.

1934 жылы Ақтөбе химкомбинатында күкірт қышқылын, 1935 жылы преципитат, борат және бура қосындыларын өндіре бастады.

1943 жылы Қарағанды жасанды каучук (ЖК) зауыты бастапқы кезде оттек, содан соң кальций карбидін өндіретін болды. Осы зауытта 1950 жылы Кучеров әдісімен ацетиленнен ацетальдегид, соңғы қоспадан сірке қышқылын, 1961 жылдан бастап дивинил, синтетикалық каучук және т.б. көптеген полимерлер өндірілетін болды. Ацетилен туындыларынан ауыл шаруашылық егіндерінің әртүрлі арам шөптерімен күресу мақсатына Н. Ә. Әзірбаев бастаған ғалымдар көп зерттеулер жүргізді. Ацетилен туындыларынан Е. М. Шайхутдинов бастаған ғалымдар көптеген полимерлік қосылыстар синтездеді.

1950-1956 жылдары Жамбыл (қазіргі Тараз) шаһарында суперфосфат және күкірт қышқылын өндіретін цехтар іске кірісті – қазіргі кезде олар жергілікті Қаратау фосфоритінен минералдық тыңайтқыштар шығаратын – қос-суперфосфат және аммофос зауытына айналды.

1951 жылы Балқаш қаласында мыс және натрий сульфидін өндіретін зауыт пен цех өнім бере бастады.

1954 жылы Қостанайда жасанды талшықтар өндіретін зауыт пайдалануға берілді.

1965 жылы Ақтөбеде хром қосылыстарының зауыты іске қосылды, республикамызда халықаралық дәрежеде хром қосылыстарын натрий монохроматы өндіруде алдыңғы қатарға шықты.

Басқада көптеген химиялық зауыттары іске қосылып, халық шаруашылығында, өнеркәсіптерге, халық мұқтажына қажетті заттар өндіретін болды. Олар: Атырау химия зауыты, мұнай өңдейтін және полиэтилен зауыттары, Атырау қаласында – полистирол зауыты. Шымкент шаһарында: гидролиз, цемент, мұнай өнімдерін өңдейтін «МӨӨ», қорғасын, элементар фосфор өндіретін

зауыттар алдыңғы технологиялық процестермен тиісті міндеттермен ойдағыдай атқаруда.

Павлодар қаласында: мұнай және мұнай өнімдерін өңдейтін зауыт және алюминий зауыттары елімізге қажет өнімдер өндіреді.

Жамбыл (қазіргі Тараз) шаһарында 1969 жылдан бастап еселі суперфосфат және жем фосфатын өндіре бастады.

Химия өндірістері елімізде кең өріс алып дамыды. Шымкент шаһары ел арасында «Химиктер қаласы» деп аталып кетті.

1.5 Химия өндірістерін технологиялық негізге байланысты жіктеу

Бейорганикалық заттар өндірістері:

а) Негізгі химиялық өндірістер (қышқыл, сілтілер, тұздар, минералдық тыңайтқыштар);

б) Нәзік (тонкий) бейорганикалық өнімдер өндірістері (реактивтер, сирек элементтер, жартылай өткізгіштер, фармацевтік препараттар және т.б.);

в) Электрхимиялық өндірістер (хлор, сілтілер, оттек, сутек және т.б.).

г) Металлургия (қара, түсті, асыл металдар металлургиясы және сирек металдар және т.б.).

д) Силикаттар өндірісі (шыны, цемент, керамика (қыш) және т.б.);

е) Минерал бояулардың және пигменттер өндірістері.

Органикалық заттар өндірістері:

а) Негізгі органикалық өнімдер (спирттер, қышқылдар, эфирлер, CH_4 , CO , H_2 , C_2H_4 өңдеу және т.б.).

б) Жартылай өнім және бояу өндірістері.

в) Нәзік органикалық синтез (фармацевтік препараттар, кинофотореактивтері және т.б.).

г) Үлкен молекулалық заттар өндірістері (пластмасса, жасанды және синтетикалық талшықтар, каучук және т.б.).

д) Жанатын заттарды өңдеу (мұнай, көмір, ағаш, сланец (тақтатас), шымтезек және т.б.).

е) Азық-түлік өндірістері (қант, май, көмірсулар, ақуыздар және т.б.).

Жіктеудің басқада технологиялық түрлері бар. Олар:

1) Шикізаттың тегіне байланысты (минерал, өсімдік, мал-хайуан шикізаттары, көмір технологиясы, мұнай, газ және т.б.).

2) Тұтыну немесе өнімдердің түрлеріне байланысты (тыңайтқыштар, бояулар, фармацевтік препараттар, азық-түлік өнімдері).

3) Реагенттердің агрегаттық немесе фазалық күйіне байланысты (газдар, сұйықтар, қатты заттар және көп фазалы жүйелер технологиясы).

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(4-5):

1. Қазақстандағы химия өндірісінің дамуы.
2. Химия өндірісінің дамуына үлес қосқан қандай қазақстандық ғалымдарды білесіңдер?
3. Бейорганикалық заттар өндірісінің жіктелімі қалай болады?
4. Органикалық заттар өндірісінің жіктелімі қандай?
5. Химиялық заттар өндірісін жіктеудің қандай басты технологиялық түрлерін білесіңдер?

1.6 Техникалық-экономикалық көрсеткіштер

Өндірістердің, ондағы өнім процестерінің рентабельдігі (ұтымдылығы) және мақсатқа сәйкестілігі, қанағаттандыру мөлшері – техникалық-экономикалық көрсеткіштермен анықталады. Техникалық-экономикалық көрсеткіштерге (ТЭК) мыналар жатады:

I. *Шығын коэффициенті* – белгілі мөлшерде өндірілген өнімге жұмсалған шикізаттың жеке-жеке әрқайсысының энергия мөлшері: $r = m_1 : m_2$, мұндағы, r – шығын коэффициенті, m_1 - жұмсалған шикізат, су және тағы да басқа көмекші заттардың масса мөлшері, m_2 - мақсатты өнім мөлшері.

II. *Өнім шығымы* – шын өндірілген өнім мөлшерінің теорияға сәйкес өндірілетін өнімнің мөлшеріне қатынасы:

$$\eta = \frac{m_{\text{ш}}}{m_{\text{т}}}$$

мұндағы, η - өнім шығымы,

$m_{\text{ш}}$ -шын өндірілген өнім мөлшері, $m_{\text{т}}$ - теория бойынша өндірілетін өнім мөлшері.

Өнім мөлшері бірлік жұмсалатын шикізатқа арналып есептелінеді, кейде “фаза” шығымы - қатты, сұйық немесе газ күйіндегі өнімдер шығымы түрінде де анықталады.

Электрхимиялық, электртермиялық және кейбір жылу процестерінде шығым жұмсалған энергияның бірлік мөлшерінің қатынасына есептелінеді. Мысалы, электролиз процесінде жұмсалынған электр тогына есептелінген өнім

шығымы, өндірілген өнім мөлшерінің теориялық шығым мөлшерінің қатынасына тең.

$$\eta = \frac{m \cdot 26,6 \cdot 100}{I \cdot \tau \cdot E}$$

мұндағы, E – берілген заттың химиялық эквиваленті;

I – ток күші, ампер;

τ - токтың жұмсалыу уақыты, сағат;

m – шын бөлінген заттың мөлшері, г.

Өнім шығымы пайызбен көрсетіледі.

III. *Өнімділік* – белгілі бір уақыт өлшемі ішінде тиісті мөлшерлі өнімді істеп шығару қабілеттілігі.

$$V = \frac{m}{\tau} \text{ кг/сағ}, \text{ немесе } \text{кг/сағ} \text{ тәулік}$$

мұндағы: V - өнімділік кг/сағ немесе т/тәулік;

m - өнім массасы, кг немесе тонна;

τ - уақыт, сағат немесе тәулік.

IV. *Өндіріс қуаты* - өндіріс құрал-жабдықтарын аса тиімді пайдаланып, еңбек пен өндірісті дұрыс ұйымдастыруға белгілі бір саланың, кәсіпорынның, цехтың агрегаттық тиісті уақыт ішінде өнімнің белгілі түрін шығарудағы жоғарғы қабілеттілігі, мүмкіндігі. Немесе, басқаша айтқанда, аппараттың немесе жабдықтардың оптимал жағдайдағы ең жоғары өнімділік мүмкіншілігі:

$$W = V_{\max}$$

V. *Процестің қарқындылығы* - өнім шығымының аппаратта реагенттердің болған уақытына қатынасы, яғни

процестің қарқындылығы реакция жылдамдылығына пропорционал болады.

VI. *Аппарат қарқындылығы* – бірлік уақыттағы аппарат өнімділігінің аппараттық көлеміне немесе өнім өндіретін ауданына қатынасы:

$$i = \frac{V}{g} \text{ кг/м}^3 \cdot \text{сағ}$$

$$i = \frac{V}{S} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{сағ}$$

VII. *Еңбек өнімділігі* - өндіріс процесінде қоғамдық еңбектің жемісі, тиімді болуы. Бұл қызметкерлердің жұмыс уақытының бір өлшемі ішінде істеп шығаратын өнімнің саны, мөлшері арқылы сипатталады.

VIII. *Өзіндік құн* - өндірілген өнімнің өзіндік құнына: тұтынылған өндіріс құрал-жабдықтарының, еңбек ақыға жұмсалынған (4%), шикізат (60-70%), отын және энергия (10%), цех және жалпы зауыт шығындарының құны кіреді. Өзіндік құн – бірлік өнім өндіруге тұтынылған өндіріс құрал-жабдықтары мен еңбек ақыға жұмсалынған ақша түріндегі шығындар.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар және есептер(6):

1. Техникалық-экономикалық көрсеткіштерге нелер жатады?
2. Шығын коэффициенті дегеніміз не?
3. Өнім шығымы дегеніміз не?
4. Өнімділік дегеніміз не?

5. Өндіріс қуаты дегеніміз не?

6. Процесс және ақпарат қарқындылықтары нені білдіреді?

7. Еңбек өнімділігі мен өзіндік құн нелерді сипаттайды?

8. Қышқылдың шығымы техникалық ацетальдегид бойынша 94,5%-ға тең болған жағдайда, 1000 кг сірке қышқылын алу үшін техникалық ацетальдегидтің (тазалығы 99%-ға тен) жұмсалып коэффициентін анықтаңыз.

Есеп шығару:

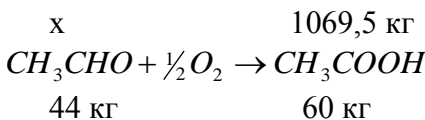
Берілгені:

$$\omega(\text{CH}_3\text{CHO}) = 99\%$$

$$\eta(\text{CH}_3\text{COOH}) = 94,5\%$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1000 \text{ кг}$$

$$r = ?$$



$$1. \eta = \frac{m_{\text{ш}}}{m_{\text{т}}} \cdot 100\% ; 94,5\% = \frac{1000}{x} \cdot 100\% ; x = 1058,2 \text{ кг}$$

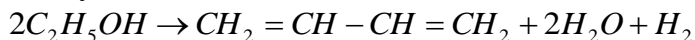
$$2. A_{\text{т}} = \frac{44 \cdot 1058,2}{60} = 776,01 \text{ кг};$$

$$3. A_{\text{ш}} = \frac{776,01}{0,99} = 783,85 \text{ кг}$$

$$4. r = \frac{m_{\text{шикізат}}}{m_{\text{өнім}}} = \frac{0,78385}{1} = 0,78385 \text{ (т} \cdot \text{т}^{-1}\text{)}$$

9. 2500 м³ 96%-дық спирттен ($\rho = 79,9 \text{ кг/м}^3$) қанша кг дивинил алуға болатындығын есептеңіз? С. В. Лебедевтің

әдісі бойынша дивинилді алудың жалпы реакциясы мына теңдеу бойынша сипатталады:



Дивинилдің шығымы 80%-ға тең.

10. Бір тонна метил спиртін алу үшін 13000 м³ синтез-газ жұмсалынған (СО:Н₂=1:2). Бір өтуі бойынша бастапқы газ қоспасының айналуы дәрежесі 25%-ға тең болған жағдайдағы, метил спиртіннің конверсиядағы шығымын анықтаңыз.

11. Массасы 1 тонна крахмалды өңдеу арқылы 240 кг этил спиртін алуға болады. Осы крахмалдың мөлшерін қанша этиленнің көлемімен алмастыруға болады?

12. Сірке қышқылын өндіру қондырғысының жылдық өнімділігі 20 мың т/жыл. тең. Цех жылына 365 күн жұмыс істейтін болса, оның ішінде 30 күн ремонтқа бөлінсе, өндірістік шығындары 3%-ға тең болады. Цехтың бір сағаттағы өнімділігін есептеңіз.

13. Күкірт қышқылы өндірісіндегі нитроздық әдісте өнімділік денитратор-мұнараның биіктігі 16 м және диаметрі 5,3 м. Мұнараның пайдалы көлемі 87%-ға тең. Бір күнде мұнара 95 т күкірт қышқылын өткізеді. Процестің қарқындылығын анықтаңыз.

14. Синтетикалық аммиакты қысым астында алу өндірістік қондырғысының құндылығы 1900 мың. теңге (P=32·10⁶ Па, қуаттылық - 420 т/күніне). Меншікті капитал шығындарын анықтаңыз.

15. Метанолды алу өндірістік қондырғысының қуаттылық бірлігін 2-ге дейін жоғарлатқанда капиталдың шығындары неше есе төмендейтіндігін анықтаңыз?

1.7 Химиялық технология процестерін қарқындандыру

Жолдары: аппараттардың (құралдардың) және қоймалардың конструкциясын жоғары сатыға көтеру, оқтын-оқтын (периодты) және үздіксіз процестерді автоматтандырумен механизациялау дәрежесін арттыру, оқтын-оқтын жүретін процестерді үздіксіз жүретін процеске ауыстыру. Оқтын-оқтын процестерде процесс параметрлері уақытқа тәуелді өзгермелі болады, мұндай процестерді меңгеруді автоматтандыру күрделі болады және энергия көп мөлшерде жұмсалады.

7.1.1 Процестердің технологиялық сұлбасы

Химиялық өнімдерді өндіру параллель немесе тізбектелген физикалық және химиялық процестерден құралады, олар бір немесе бірнеше аппараттарда бір мезгілде немесе бірінен соң бірі жүруі мүмкін. Аппараттардың өзара байланыстары математикалық моделмен бейнеленеді. Химиялық-технологиялық процестерді немесе жүйелерді, процесс жүретін аппараттарды белгілі тәртіпке келтіріп тізбектеуді өндірістік технологиялық сұлба деп атайды.

Өндірістік технологиялық сұлба екі түрге бөлінеді:

1. Ашық тізбекті
2. Циклденген (тұйық) тізбекті.

Ашық тізбекті сұлбада – тепе-теңдік жағдайда жүретін химиялық-технологиялық процестерде реагенттер толық реакцияланып, өнім шығымы жоғары дәрежеде болуы керек. Ашық тізбекті сұлбада реагенттер процесс жүретін аппараттан бірақ рет өтеді, егер шикізаттың

(реагенттердің) қажетті өнімге айналуы толық болмаса, тізбекке қосымша аппарат (реактор) сияқты аппарат тізбектелінеді. Мысалы, азот қышқылын атмосфералық қысымда алу әдісінде нитроза газын екінші аппаратта абсорбциялайды.

Циклденген сұлбада – бір аппараттың (реактор) өзіне реагенттер бірнеше рет қайта оралады, себебі реагенттер толық реакцияласпайды, өнім шығымы тым аз болады. Реакцияласпаған бастапқы күйіне өзгеріссіз қалған шикізат мөлшері көп. Мысалы, аммиакты синтездеу. Аммиак шығымы 20-30%-дан аспайды, бастапқы күйінде өзгеріссіз қалған азот-сутек қоспасы 70-80% мөлшерде болғандықтан, азот-сутек қоспасы аммиактан сепараторда газ күйінде бөлініп, аммиакты синтездейтін колоннаға (реакторға) қайта бірнеше рет келіп түседі.

Көптеген гетерогенді процестерде құрастырылған технологиялық сұлба қолданылады. Реагенттердің бір фазасы барлық аппараттарды тізбектелініп өтсе, екінші фазасы кейбір аппараттарда бірнеше рет қайталанып түседі. Мысалы, газ қоспаларын абсорбция-десорбция әдістерімен күкіртті сутектен, күкірт диоксидінен, көмір диоксидінен тазарту.

Технологиялық процестер периодты (оқтын-оқтын) және үздіксіз жүретін болып екіге бөлінеді.

Периодты процесте тиісті операция жүргеннен соң ол аппараттан өнім шығарылып, аппаратқа жаңадан реагенттер енгізіледі, осылай процестер қайталаынады. Периодты технологиялық процестерге мысалы: органикалық бояулар, қопарылғыш заттар немесе күрделі құрамды шикізаттардан ерекше бағалы заттар өндіретін өндірістер.

Үздіксіз технологиялық процестер тәуліктен, айлап, жылдап тынымсыз жүреді. Мысалы, күкірт қышқылын және азот қышқылын өндіру, аммиакты синтездеу, шойын қорыту және т.б. өндіріс орындары.

Үздіксіз жүретін технологиялық процестердің алатын орны басым, көптеген ерекшеліктері және артықшылықтары бар, олар:

1. Шикізатты аппаратқа (реакторға) енгізуге, дайын болған өнімді реактордан шығаруға технологиялық процесті тоқтатудың қажеті жоқ, процесс тоқтамайды.

2. Технологиялық процесті автоматты түрде меңгеруге мүмкіншілік мол.

3. Технологиялық процесс кезінде бөлінетін жылууды толық пайдалануға болады.

4. Технологиялық процестің режимі тұрақты (температура, қысым, көлем, көлем жылдамдылығы және т.б.).

5. Аппаратураның көлемін кішірейтуге болады, осыған тәуелді ғимараттың алатын орны азаяды, осыған сәйкес күрделі қаржы азаяды.

Осылар сияқты тағы да басқа басымдық жағдайлар бар: осы себептен мүмкіншілік бар өндірістерінде периодтық технология процесін үздіксіз технологиялық процеске ауыстыру қажет.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (7):

1. Химиялық технология процестерінің қарқындау жолдары туралы не айтуға болады?

2. Өндірістік технологиялық сұлба дегеніміз не?

3. Ашық тізбекті сұлба дегеніміз не?

4. Циклденген (тұйық) тізбекті сұлбаның ерекшеліктері қандай?

5. Периодты технологиялық процестерге қандай процестер жатады?

6. Үздіксіз технологиялық процестердің ерекшеліктері мен артықшылықтары қандай?

1.8 Реагенттердің және энергетика ағындарының бағыты

Реакторға (аппаратқа) енгізілетін реагенттер немесе жылу ағыны және материалдар бір бағытта болса - тік (тура) немесе параллель ағынды процесс деп атайды. 1-сурет-А.

Қарама-қарсы ағынды процесте – реагенттер немесе жылу ағындары және материалдар ағындары қарама-қарсы бағытта аппаратта немесе реакторда кездеседі. 1-сурет – Б.

Айқасқан ағын сұлбасы – реагенттер немесе жылу және материалдар бір-бірімен белгілі бұрышпен (қыйғаш) кездесетін ағын сұлбасы. Мысалы аппараттардың жылу ауыстыруы. Тік ағынды және қарама-қарсы ағынды процестер тек қана гетерогенді процестерге тарайды да, гомогенді технологиялық процестерге мұндай түсінік орынсыз.

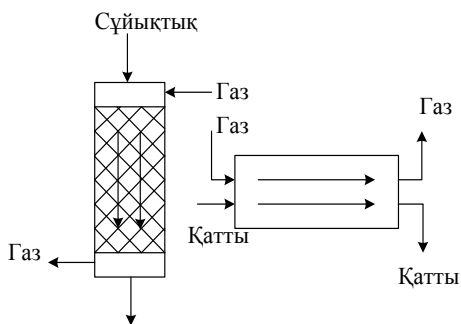
Химиялық технология процестерінде көбінесе қарама-қарсы ағынды процесс сұлбасы қолданылады, себебі:

1. технологиялық процесс толық жүреді;
2. процестің орташа қозғалғыш күші жоғары (орташа қозғалғыш күш – реагенттер концентрациясының немесе температураның айырымы), соңғы фактор аппаратуралардың көлемін кішірейтуге мүмкіндік береді.

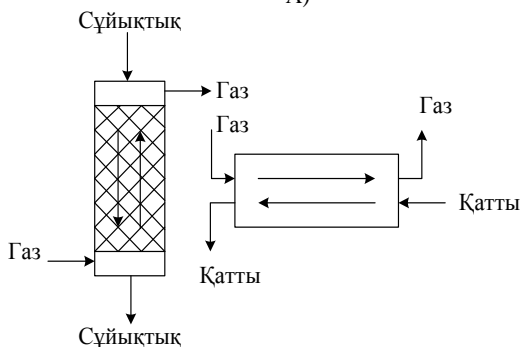
Тік бағытты ағынды процестің де артықшылығы бар, олар:

1. Реагенттер өтетін аппараттың шетіне реагенттер концентрациясының және температура айырымы көп болғандықтан жергілікті процесс жылдамдығы тым жоғары, ең болмағанда аппарат көлеміндегі орташа жылдамдықтан жоғары болады.

Аппараттың өнім шығатын шетінде процестің жүру жағдайы жұмсақ (аса қызу, аса құрғақтану, аса суу жағдайы болмайды).



А)



Б)

1-сурет. Ағын бағатының сұлбасы

А - тіке ағын, Б - қарсы ағын

1.9 Технологиялық сұлбаны болжағандағы жалпы пікір

Технологиялық сұлбаны болжағанда алдын ала сұйық және газдың аппаратынан өтетін ағын бағытын анықтау, реагенттердің әрекеттесу уақытын, процесс кезінде температураның өзгеру шамасын, аппараттардың конструкциясын және т.б. жағдайларды анықтау қажет.

Технологиялық сұлбаны болжағанда төмендегідей шарттар орындалуы қажет:

1. Мүмкіншілік болғанынша, шикізатты және энергияны шығынсыз толық мақсат өніміне айналдыратын жағдайдағы үздіксіз технологиялық процесс болуы қажет.

2. Еңбек жағдайлары өте қолайлы және қауіпсіз, еңбек гигиенасы сақталуы қажет.

3. Күрделі қаржыны азайту мақсатына сәйкес ғимарат көлемі және аппараттар көлемі ең аз шамада болғаны дұрыс.

4. Реакцияның әр қайсысы немесе технологиялық процестің операциясы оңтайлы физика-химиялық жағдайда жүруі қажет.

5. Аппараттар ара қашықтығы мүмкіншілік болғанынша жақын болып, меңгеруге, жұмыс істеуге қолайлы болуы қажет.

6. Аппараттар конструкциясы, меңгеру жүйесі, өндіріс процесін қадағалау қарапайым түрінде болғаны орынды.

7. Сорғы, транспортерлердің, элеваторлардың және т.б. санын азайту мақсатымен мүмкіншілік болғанынша сұйық және сусымал (сыпучый) заттардың аппараттардан бір-біріне өз ағынымен ауысатын жағдай туғызу мақсатпен аппараттарды сатылап немесе тікеден-тік бірінің астына бірін орналастыру керек.

8. Күрделі, көп еңбек сіңіруді керек ететін және өте дәлділікпен орындалатын операцияларды бақылау және оларды дұрыс жолға қою үшін технологиялық процесс максималды түрде механизациялануы және автоматизациялануы қажет.

9. Ұтымды (рационалды) технологиялық процестің сұлбасын құрғанда ерекше ескеретін және шешуші пікір мүмкін болғанша операцияның жүру уақытын қысқарту және энергияны минимум (ең аз) мөлшерде жұмсап, өнімнің шығымын максимал (ең көп) шамаға жеткізу қажет.

1.10 Химиялық техниканың негізгі даму жолдары

Химиялық техниканы жоғары сатыға көтеру еңбек өнімін арттыруға, өнімнің сапасын жақсартуға және оның өзіндік құнын төмендетуге бағытталған. Химиялық техниканың дамуына әсер ететін өзара байланысты жолдамалар: 1. Аппараттардың кең көлемділігін (масштабын) көбейту. 2. Аппараттардың жұмысын қарқындандыру. 3. Көп еңбек сіңіруді керек ететін процестерді механизациялау. 4. Процестерді автоматтандыру және дистанциялық (алыс қашықтықтан) меңгеру. 5. Периодтық (оқтын-оқтын) процестерді үздіксіз процестермен ауыстыру. 6. Реакция жылуын пайдалану. 7. Қалдықсыз өндіріс құру.

Аппараттар масштабын көбейту нәтижесінде өнімділік көбейеді және жұмыс жағдайы жақсарады, аппаратта жұмыс істейтін жұмысшылар саны өзгермейді, жаңадан өндірістік және өндірістік емес негізгі қор жасауға немесе оның бұрынғыларын бүгінгі талапқа сай қайта құруға жұмсалған шығындардың жиынтығы – күрделі қаржы жасау азаяды. Өндірістің автоматтандыруын жеңілдетеді. Экономикалық тұрғыдан қарағанда, машиналардың және аппараттардың қуаты көбейеді. Мысалы, соңғы жиырма жыл ішінде күкірт қышқыл және аммиак өндірістерінің негізгі реакторларының қуаты 30 есе артты.

Аппараттардың жұмысын қарқындандыру – аппараттардың көлемін сол қалпында жұмыс режимін жақсарту арқылы өнімділікті арттырудың екі жолы бар: 1. Аппараттардың конструкциясын жақсарту; 2. Аппараттағы технологиялық процесті жоғары сатыға көтеру (температура, қысымды және реагенттер концентрациясын жоғарылату; компоненттердің араласуын ұлғайту, әрекеттесетін заттардың өзара жанасатын бет қабаттарын арттыру, катализаторды қолдану, тағы басқа – механизациялау және процестерді автоматтандыру).

Механизациялау – адамның физикалық еңбегін машинаға істету. Механизациялау аппараттың қарқындылығын арттыру және аппаратқа жұмыс істейтін штаттың қысқартылу нәтижесінде еңбек өнімділігі көтеріледі. Қазіргі кезде химия өндірістерінде көпшілік операциялар механизацияланған, дегенімен шикізатты тиеу, түсіру және материалдарды тасу әлде болса машинамен істелінбейді.

Автоматтандыру - өндіріс процесін тікелей адамның қатынасынсыз жүргізу аспаптарды қолдану, адам

тек қана қадағалайды, бақылаушы. Автоматтандыру механизациялаудың жоғары сатысы болып есептелінеді. Автоматтандырылған өндірістік процестердің еңбек өнімділігі жоғары және өнімнің сапасы жақсы болады. Кейбір өндіріс процестерін түгел автоматтандырудың қажеті болмайды, немесе мүмкіншілік жоқ болуы мүмкін, мұндай жағдайда дистанциялық меңгеруді қолданады – жұмыс режимін адам алыстан меңгеру пультінен реттейді.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(8-10):

1. Тік ағынды процестердің артық-шылықтарына не жатады?
2. Қарама-қарсы ағынды процестердің ерекшеліктері мен артықшылықтары қандай?
3. Технологиялық сұлбаны болжағанда қандай шарттар орындалуы қажет?
4. Химиялық техниканың дамуына әсер ететін жолдамаларды айтыңыз?
5. Аппараттық масштабын көбейтудің нәтижесі қандай болады?
6. Аппарат жұмысын қарқындандырудың қандай жолдары бар?

1.11 Технологиялық процестегі материалдық және энергетикалық баланс

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 процестің материалдық баланысына сәйкестесек: технологиялық операцияға түсетін заттың массасы, операция нәтижесінде алынған барлық заттың массасына тең немесе заттардың кірісі оның шығысына тең. Сонымен материалдық баланстың теңдеуі:

$$\sum B_{\text{кіріс}} = \sum B_{\text{шығыс}} \quad (1)$$

Материалдық баланс-технологиялық процестің айнасы. Периодтық процестер үшін материалдық баланс бір операцияға есептеліп, ал үздіксіз процестер үшін бірлік уақытқа арналып жасалады. Материалдық баланс барлық процеске немесе оның жеке бір сатыларына құрылады. Материалдық баланс қатты, сұйық және газдың массасына жеке-жеке түрде беріледі. Сондықтан жалпы жағдайда материалдық баланс келесі теңдеумен өрнектеледі:

$$B_k + B_c + B_r = B'_k + B'_c + B'_r \quad (2)$$

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 еске алмауға тура келеді немесе бір фазаның ішінде бірнеше заттың болуын ескеруге тура келеді, сондықтан (2) теңдеу кейде азайып, кейде күрделене түседі.

Нәтижесінде бірнеше өнімдер түзілетін химиялық процестердің материалдық балансын жасаумен танысу үшін байытылған колчеданды күйдіруге арналған КС-450 пешінің қайнаушы қабатының материалдық балансын жасауды мысалға алып қарастырайық (1,2- 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:

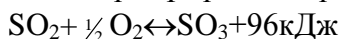


1-кесте.

Есептеу шарттары

Күкірт қышқылына (100% H_2SO_4) есептегенде КС-450 пешінің өнімділігі, $\text{кг} \cdot \text{сағ}^{-1}$	$B_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 20833$
Колчедандағы күкіртті пайдалану дәрежесі	$\beta = 0,885$
Құрғақ колчедандағы күкірт	$C_s = 41$
Колчедандағы ылғал	$C_{\text{ылғ}} = 6$
Өртендідегі күкірт	$C_{\text{өрт}} = 1$
Құрғақ күйдіру газындағы SO_2	$C_{\text{SO}_2} = 14,5$
Құрғақ күйдіру газындағы SO_3	$C_{\text{SO}_3} = 0,1$
Ауаның салыстырмалы ылғалдылығы	$\varphi = 50$

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



2-кесте.

КС -450 пешінің материалдық балансы

Кіріс	Мөлшері		Шығыс	Мөлшері	
	$\text{кг} \cdot \text{сағ}^{-1}$	$\text{м}^3 \cdot \text{сағ}^{-1}$		$\text{кг} \cdot \text{сағ}^{-1}$	$\frac{\text{м}^3}{1} \cdot \text{сағ}^{-1}$
Колчедан	18768	-	өртенеді, күйдіру газы	14038	

Колчедан ылғалдылығы	1198	-	SO ₂ SO ₃	15337 129	5243 36
Құрғақ ауа	49400	38147	O ₂	1063	744
Ауамен бірге ылғал	358	445	N ₂ H ₂ O	37600 1556	30136 1936
Барлығы	69724	38592	Барлығы	69724	38092

Процеске түсетін байытылған колчеданмен ауа арқылы берілетін оттек құрамында ылғал болғандықтан баланс жасау кезінде «кіріс» бабына колчеданмен ауадан басқа колчеданның ылғалдылығы және ауа құрамындағы су буында ескеру қажет «шығыс» бабында Fe₂O₃ өртенді массасын және түзілетін газ қоспаларының массасын ескеру керек. Осы айтылғандарды ескере отырып, қарастырып отырған жағдайда материалдық баланстың жалпы теңдеуі:

$$B_{кол} + B_{кол.ылғ} + B_{ауа} + B_{ауа.ылғ} = B_{орт} + B_{SO_2} + B_{SO_3} + B_{O_2} + B_{N_2} + B_{H_2O} \quad (3)$$

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 процеске енгізілген энергия мөлшері, бөлінетін энергияның мөлшеріне тең, яғни энергияның кірісі оның шығысына тең.

Химиялық-технологиялық процестер энергияның әртүрінің (жылу, механикалық, электр энергия) жұмсалыуымен байланысты. Бұл процестерде жылу

энергиясының маңызы зор болғандықтан, жылу балансы жасалынады. Бұл жағдайда энергияның сақталу заңы былай айтылады: берілген өндірістік операциядағы жылудың кірісі - $\sum Q_{\text{кіріс}}$ осы операциядағы жылудың шығысына - $\sum Q_{\text{шығыс}}$ тең болуы қажет, яғни:

$$\sum Q_{\text{кіріс}} = \sum Q_{\text{шығыс}} \quad (4)$$

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

Жылу балансы жалпы түрде мына теңдеумен беріледі:

$$Q_{\text{к}} + Q_{\text{с}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{физ.пр.}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{п}} = Q'_{\text{к}} + Q'_{\text{с}} + Q'_{\text{г}} + Q'_{\text{физ.пр.}} + Q'_{\text{р}} + Q'_{\text{п}} \quad (5)$$

мұндағы, $Q_{\text{к}}$, $Q_{\text{с}}$, $Q_{\text{г}}$ - қатты, сұйық және газтәріздес материалдармен аппаратқа берілетін жылу; $Q_{\text{к}}$, $Q_{\text{с}}$, $Q_{\text{г}}$ - шығарылатын материалдармен кететін жылу; $Q_{\text{физ.пр.}}$, $Q'_{\text{физ.пр.}}$ - физикалық процестерде сіңірілетін және бөлінетін жылу; $Q_{\text{р}}$, $Q'_{\text{р}}$ - экзо және эндотермиялық реакциялардың жылуы; $Q_{\text{п}}$, $Q'_{\text{п}}$ - аппараттан шығарылатын және аппаратқа сырттан берілетін жылу.

КС-450 пешінде колчеданды күйдіру процесінің теңдеуі бойынша жылу балансының теңдеуі былай жазылады:

$$Q_{\text{кол}} + Q_{\text{кол.ылғ}} + Q_{\text{ауа}} + Q_{\text{ауа ылғ}} + Q_{\text{р}} = Q_{\text{өрт}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{ф}} + Q_{\text{п}} \quad (6)$$

мұндағы, $Q_{\text{кол}}$, $Q_{\text{кол.ылғ}}$, $Q_{\text{ауа}}$, $Q_{\text{ауа ылғ}}$ - ылғалды ауамен және құрғақ ауамен пешке берілетін, жылу мөлшері,

$\text{кДж}\cdot\text{сағ}^{-1}$; Q_p - реакция бойынша бөлінетін жылу мөлшері, $\text{кДж}\cdot\text{сағ}^{-1}$; $Q_{\text{орт}}$, Q_r - өртенеді және күйдіру газымен бірге пештен шығарылатын жылу мөлшері, $\text{кДж}\cdot\text{сағ}^{-1}$; $Q_{\text{ф}}$ - судың булануына және колчедан құрамындағы судың булануына жұмсалатын жылу мөлшері, $\text{кДж}\cdot\text{сағ}^{-1}$; $Q_{\text{п}}$ - коршаған ортаға кететін жылу шығыны, $\text{кДж}\cdot\text{сағ}^{-1}$.

Реакциясы бойынша күкірт ангидридi аз түзілетіндіктен (5) теңдеуінде оның түзілу жылуы ескерілмейді.

Байытылған колчеданды күйдіру процесi бойынша жылу балансын есептеу нәтижелері кіріс сатысында ~98% жылу, реакция жылуын құрайтынын көрсетеді (3-кесте).

3-кесте.

КС-450 пешінің жылу балансы

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	өртенді жылуы	8380	8,2
Колчедан ылғалының жылуы	101	0,10	күйдіру газының жылуы	46128	45,3
Құрғақ ауа жылуы	993	0,97	қайнаусы қабатта бу алу үшін қажет жылуы	46437	45,5
Ауа ылғалының жылуы	13,4	0,01	жылу шығыны	1022	1,0

Колчедан-ның жану жылуы	100656	98,72			
Барлығы	101954	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 бірітіндеп азаюда, себебі КС-450 пешінің, сондай-ақ өндірістік агрегаттардың қуаты артуда (кесте-3).

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(11):

1. Химиялық өндірістің материалдық балансы деген не?
2. Химиялық өндірісте материалдық ағыстың қандай түрлері бар?
3. Химиялық өндірістің энергиялық балансы деген не?
4. Химиялық өндіріс үшін энергия үнемдейтін технологияның мәні неде?
5. Аппараттың жылулық балансы негізінде не анықталады?

II - ТАРАУ

ХИМИЯ ӨНДІРІСТЕРІНІҢ ШИКІЗАТЫ

Химия өндірістерінде қажетті төрт элементтің болуы міндет, олар: шикізат, су, энергия және жұмыс күші. Осылардың ішінен ең негізгі өнімнің өзіндік құнын, сапасын және технологиялық процестің дәрежесін анықтайтын элемент – шикізат.

Шикізат - өндіріс өнімдерін өндіруге пайдаланатын табиғи заттар және жартылай өнімдер. Өндіріс дамыған сайын шикізаттың түрі де, сандық-сапалық жағы да өзгереді. Кейбір химиялық өнімдерді өндіруге жартылай өнімді немесе басқа өндірістің қалдықтарын пайдаланады. Бастапқы шикізат та және өндірілген өнімде МЖСТ және ЖОСТ – стандарттарының талаптарына сәйкес болуы міндет.

2.1 Шикізат қоры және түрі

Химия өндірістерінің шикізаттары әртүрлі белгімен топтастырылады. Жаратылыс тегіне байланысты – минерал, өсімдік және мал-хайуан шикізаттары. Химиялық құрамына байланысты – бейорганикалық және органикалық шикізаттар. Агрегаттық күйіне байланысты – қатты, сұйық (мұнай, тұздық) және газ күйіндегі (ауа, табиғи газ және мұнай өнімдерінің газдары) шикізаттар.

Минералдық шикізаттар – рудалық (кен) емес және жаңғыш шикізаттарға бөлінеді.

Рудалық (кен) шикізаттар – табиғи минералдар құрамында металл оксидтері және металл сульфидтері (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Cu_2S , CuS , CuS_2 , ZnS және т.б.) тағы басқа тау жыныстары (бос жыныстары – пустая порода) SiO_2 ,

Al_2O_3 , CaO , MgO т.б. болады. Құрамында әр түрлі металл қосындылары бар кендерді полиметалды кен деп атайды.

Кен емес минералдық шикізаттардың химиялық құрамы әр түрлі болады. Олар кейде жаратылыс күйінде қолданылады: құм балшық, асбест, слюда (қатпар тас) және басқалар, немесе химиялық өңдеуге түседі – сульфаттар, фосфаттар, карбонаттар, хлоридтер, алюмосиликаттар және т.б.

Қазып алынатын минералдар – жанғыш шикізаттар – шым тезек, қоңыр және тас көмір, тақтатастар, мұнай және табиғи газ – органикалық қосындыларға жатады, олар – шикізат ретінде және энергия көзі ретінде пайдаланады.

Химия өндірісінде өзі арзан және жеңіл түсетін шикізат ретінде су және ауаны кең пайдаланады.

Хайуан және өсімдік шикізаттары – жүн, тері, сүт, май, мақта, ағаш және т.б. бұлардың өздері екі топқа жіктелінеді: тағамдық азық-түліктер және техникалық өнімдер өндіретін шикізаттар.

Химиялық өндірістің шикізат қоры елімізде жеткілікті және қажеттілікті қанағаттандыруға мүмкіншілік толығынан бар.

Барлаушылар мәліметі бойынша фосфаттар, калий тұздары, натрий сульфаты, ас тұзы осылар сияқты кендер: темір қорғасын, титан, никель, маргенец және т.б. қорынан бірінші ондыққа кіреміз, жанғыш шикізаттар – көмір, шымтезек – қоры жер жүзіндегі қордың жартысы шамасында. Барлығынан мұнай мен газ қорыда алдыңғы қатардан орын алады (Қазақстан дүниежүзінің алғашқы он елінің ішіне енеді).

Химия өндірісінде өнімнің өзіндік құнын анықтағанда шикізаттың құны 60-70% шамасында болады, осыған тәуелді шикізаттың құнын төмендетудің проблемасын шешудің өзара байланысты жолдары мыналар: 1. арзан бағалы шикізатты іздестіру және оны қолдану; 2.

концентрленген шикізатты қолдану; 3. шикізатты кешенді түрде пайдалану; 4. азық-түлік шикізаттың азық-түлік емес шикізатымен, өсімдік шикізатын минералдық шикізатымен алмастыру.

Бірінші проблеманы шешу жолдары: шикізат көзін өндіріс орындарына жақындату, яғни жергілікті арзан шикізатты пайдалану. Өндіріс қалдықтарын негізгі өнім өндіргенде газ құрамындағы тозандар, сыртқа шығарылатын газдар және т.б. жаңа өнім өндіруге пайдалану немесе тікелей қалдық шикізаттарды байытып негізгі шикізаттың концентрациясын арттыруға пайдалану. Шикізаттың бір түрін экономды шикізаттың екінші түрімен алмастыру. Мысалы, негізгі химиялық өндірісінің шикізаты көмірдің орнына мұнайды немесе табиғи газды қолданса, өнімнің өзіндік құны төмендейді, себебі шахта әдісімен шығарылған және дайындалған көмірден (бірлік отын өлшеміне ауыстырғанда мұнайды шығару және оны дайындау 3, 5 есе, табиғи газды шығару және оны дайындау 12 есе арзан).

Көпшілік өндірістерде: пластикалық массалар, синтетикалық талшықтар, каучуктар, жуғыш заттар және т.б. өнімдердің өзіндік құнын төмендету мақсатпен арзан және жеңіл қол жететін табиғи газ және мұнай өнімдерін қолданады. Кокс газының қорының орнына табиғи газды қолданғанда аммиактың өзіндік құны екі есе төмендейді, осыған байланысты тыңайтқыштарда өзіндік құны төмендейді.

Мұнай өндегенде өнетін газды этил спиртін өндіруге азық-түлік шикізаты нан орнына қолданғанда, спирттің өзіндік құны 3 есе төмендейді.

2.2 Шикізатты байыту принциптері

Байытылған, құрамында қажетті компоненттер концентрацияланған, шикізатты рационалды өңдеу процесіндегі маңызды өте үлкен. Байытылған шикізатты қолдану нәтижесінде өнімнің өзіндік құны төмендейді, сапасы, техникалық процестердің қарқындылығы артады және шығыны төмендейді және т.б. Тасу шығынында қажетті компонент концентрациясына пропорционал төмендейді.

Концентрлі шикізатты оны байыту нәтижесінде алады. Байыту әдістері құнды компонентті басқа қоспалардан бөліп алу олардың физикалық, физикалық-химиялық және химиялық қасиеттерінің ұқсас еместіктеріне негізделген. Байыту әдістері әртүрлі және агрегаттық күйіне байланысты қатты, сұйық және газ шикізаттардың байыту әдістері бір-бірінен ерекше болады.

Қатты минералдық шикізат тау жыныстарының құрамында минералдар күйінде болады, тау жынысын ұсатып, минералдардың тау жынысымен байланысын үзіп, уатылған масса байытылуға түседі. Байыту нәтижесінде концентрат (құнды компонентпен байыған фракция) және бос жыныс – қалдықтар алынады. Қатты шикізатты байытуға көбінесе механикалық әдістерді – дүңгірлекпен елеу, гравитациялық, электромагниттік және электрстатистикалық сепарациялау, сонымен қатар физикалық-химиялық әдіс – флотациялауды қолданады.

Дүңгірлекпен елеу – шашу қатты жыныс құрамындағы минералдың беріктілігінің, морттылығының, тұтқырлығының тау жынысының аталған қасиеттерінен өзгеше болуына негізделген. Мортты қатты заттар оңай ұсақталынады. Ұсақталған шикізатты дүңгірлек-елекпен елегенде, дүңгірлек-елек торының көздерінің мөлшеріне байланысты бірнеше фракцияға бөлінеді. Дүңгірлек елек өнімділігі тор тесігінің шамасына пропорционал. Мысалы,

фосфорит жынысын елегенде фосфор концентраты және бос жыныс алынады.

Гравитациялық байыту (ылғалды және құрғақ) ауа немесе сұйық ортада ұсатылған заттардың бөлшектерінің төмен түсу жылдамдылығының бөлшек тығыздығына немесе бөлшек мөлшеріне тәуелділігіне негізделген. Көбінесе ылғалды байыту су ортада орындалады. Су ортада алынған пульпа үш камераға бөлінген су классификаторына келіп тұрады: 1-ші камерада ірі және ауыр бөлшектер, 2-ші камерада орташа және 3-ші камерада ұсақ және жеңіл бөлшектер тұнады, тым ұсақ бөлшектер (бос жыныстар – пустая порода) су ағынымен кетеді.

Гидравитациялау (ылғалды) байытуға гидроциклон аппараттарын қолданады.

Электрмагниттік байыту – ұсақталған заттар құрамындағы бөлшектердің магнит алғырлықтарының өзгешеліктеріне негізделген. Ұсақталған шикізат магнит сеператорынан өткенде магнит өрісінен магнит алғырлықты және магнит алғырлықсыз екі фракцияға бөлінеді.

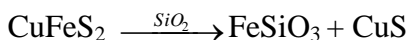
Электрмагниттік байыту әдісі көбінесе темір рудаларын – магнитті темір (магнетит), қызыл темір тас, қоңыр темір тас, темір колчедан және т.б. байытуға қолданылады, осы әдіспен шикізатты ұнталғанда сырттан қосылған темірлерді, темір жоңқасын қолдан бөліп алуға болады.

Электрстатистикалық байыту – ұсақталынған шикізат құрамындағы әр түрлі бөлшектердің электр өткізгіштігінің өзгешеліктеріне негізделген. Электрстатистикалық сеператорларда магнит өрісінің орнына жоғары вольтті тоқ түзеткіштерінің теріс полюсіне жалғасқан электродты темір құбыр ортасына орнатады. Құбыр жермен жалғастырады. Құбыр арқылы жоғарыдан ұсатылған шикізат төмен қарай өткенде электр өткізгіш

(күкірт және мыс колчеданы, қорғасын жылтыры, алтын, күміс және т.б.) бөлшектер теріс зарядталынып жылжу құбыр қабырғасына қарай өзгереді. Құбыр қабырғасымен жанасып бейтараптанады, электр өткізбейтін бөлшектер жылжу бағытын өзгертпей құбырдың төменгі шетінен бөлінеді (эктастар, гипс, құм, силикаттар, тақтатастар, барит және басқа минералдар).

Термиялық байыту – ұсатылған шикізат құрамындағы компоненттерінің балку температураларының айырмашылығына негізделінген. Мысалы, эктастарының немесе гипс құрамындағы сап күкірт шикізаты 150-200⁰ С қыздырғанда элементарлы күйінде бөлінеді.

Химиялық байыту – шикізат құрамындағы компоненттердің химиялық реагенттермен әрекеттесулерінің айырмашылығына негізделген. Химиялық реакциялар нәтижесінде қоспа құрамындағы компоненттер тұнбаға тұнуы, газға айналуы, балқыған күйіне т.б. құбылыстарға ұшырауы мүмкін. Мысалы, мыс колчеданын SiO₂ қатысуымен өндегенде мыс штейні бөлінеді:



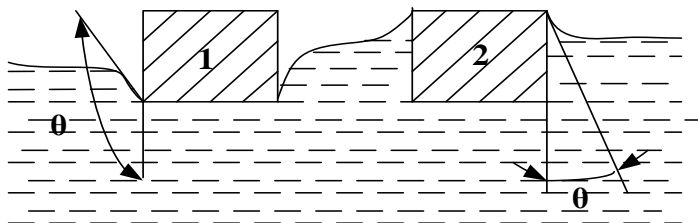
Құрамында балласт күйіндегі органикалық қоспалары бар шикізатты күйдіру арқылы балластан және т.б. тазартады. Сұйықтан құнды затты бөліп алуға экстракция әдісін қолданады – сұйық неболмаса, қатты заттардың қоспасынан тиісті еріткішпен бір иә, бірнеше құрам бөлімдерін бөліп алу әдісі.

Флотация – *физикалық-химиялық байыту әдісі* көп қолданылатын негізгі әдіс. Флотация ағылшынша «flotation» қалқып шығу деген сөз. Флотацияның технологиясы оңай, оның негізі – кен мен бос жыныстың бөлшектеріне судың жұғу-жұқпау қасиеттерінің әртүрлі

болуында. Флотация процесін жүргізу үшін кенді өте ұсақ етіп ұнтақтап, сумен араластырып пульпа (қойыртпақ) түрінде арнаулы ыдысқа құяды, суға екі полюсті органикалық азот қосады (1 т кенге 400 г есебінде). Бос жыныс бөлшектерінің сыртына су молекулалары адсорбцияланады (өйткені олар гидрофильдік заттар) кеннің, әсері күкіртті металл бөлшектерінің сыртына су молекулалары адсорбцияланбайды (өйткені олар гидрофобтық заттар). Пульпа құйылған флотация машинасының астыңғы жағынан сығылған ауа жібергенде, ауа көпіршіктері түзіледі. Сол ауа көпіршіктерінің сыртқы қабықшасына гидрофобты кен бөлшектері жабысады. Осындай ауаның көпіршігі жоғары көтеріліп пульпа бетінде концентрат түзеді (маймен адсорбцияласқан кеннің бөлшектері). Бөлшектеріне су сіңген (гидрофильді) бос жыныс ауырлап ыдыс түбіне шөгеді – флотация қалдықтары (флотационные хвосты) түзіледі. Көбікті сыпырып алып, сығып байытылған кенді алады.

Кен бөлшектерінің суланғыштығы қатты зат – сұйық – ауа шекарасына пайда болған жұғу бұрышына тәуелді. Гидрофобты бөлшектер сумен жанасқанда доғал бұрыш (1), гидрофильді бөлшектер сүйір бұрыш (2) түзеді. Гидрофобты бөлшектердің теңестіру күші су бетінде жоғары бағытталады да, гидрофильді бөлшектердің теңестіру күші су бетінен төмен қарай бағытталады. Осы себептен гидрофобты бөлшектер тығыздығы басым, көлем мөлшері үлкен болғанымен су бетіне қалқып шығады, гидрофильді бөлшектер су түбіне шөгеді. Теңестіру күштің бағытына сұйықтың беттік керілуі әсерін тигізеді. Сұйықтың беттік керілуі сұйық бетін азайтуға бағытталған, осы себептен сұйық беті азаю (түзелу) үшін доғал бұрышты бөлшектер сұйық бетіне қалқып шығады, сүйір бұрышты бөлшектер су түбіне шөгеді.

Көпшілік табиғи кендер минералдарының гидрофобты немесе гидрофильдік қасиеттері бір-біріне жақын, айырмашылықтары тым аз, оларды бір-біріне жеке бөлу үшін суланғыштық қабілетін өзгерту керек.



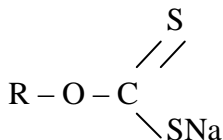
2-сурет. Жұғудың әсері

Соңғы мақсатпен флотация процесін жүргізгенде пульпаға флотореагенттер қосылады.

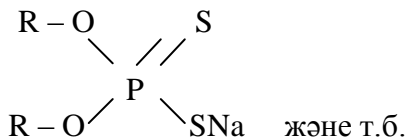
Флотореагенттер атқаратын міндетіне байланысты үш топқа бөлінеді:

1. Коллекторлар (жинағыштар);
2. Көбік түзушілер;
3. Депрессерлер (басу,-кеміту,-төмендетушілер).

Коллекторлар ретінде қолданылатын беттік активті заттар – биполярлы органикалық қосылыстар, мысалы, олеин қышқылы $C_{17}H_{35}COOH$, нафтен қышқылы, ксантогенаттар:



дитиофосфаттар:



1. *Коллектор* – беттік активті зат молекуласының полярлы тобы ұсақталынған минерал бөлшектеріне адсорбцияланып полярсыз радикалы суға бағытталған гидрофобты қабықша түзеді. Гидрофобты бөлшектер көбік бетіне жабысып су бетіне қалқып 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 қажет. Осыдан ауа көбіктерін түзу үшін пульпаға көбік түзушілер ретінде таскөмір майларының кейбір фракцияларын, ағаш қарамайы, үлкен молекулалы спирттерді қолданады. Аталған күрделі қосылыстар ауа көбіктерінің сыртқы қабатына адсорбцияланған қабықша құратын заттар.

Флотореагенттер – коллекторлар және көбік түзушілер беттік керілуі және жұғу бұрышын өзгертеді ($\cos \theta$) яғни, фазалар шекарасында тепе-теңдікті өзгертеді және флотациялау процесінің жылдамдығын арттырады.

Қатты бөлшек судың жұғуы – су-минерал адгезия (жабысу қатты иә, сұйық күйдегі екі зат жанасқан кезде, олардың жанасқан жерлеріндегі молекулалық байланыс. Адгезия, мысалы желімдеу, дәнекерлеу, бояу, металдарды пісіруге пайдаланады) жұмыс мөлшерімен анықталады: (W_{a-c-k})

$$W_{a-c-k} = \sigma_{c-g} + \sigma_{k-g} + \sigma_{c-k},$$

мұндағы, σ_{c-g} , σ_{k-g} , σ_{c-k} – тиісті фаза шекарасындағы меншікті беткі қабат бос энергиясы.

Гидрофобты бөлшектің ауа көбігіне жабысуы минерал-ауа адгезия жұмысымен анықталады :

$$W_{a.k-r} = \sigma_{c-r} (1 + \cos \theta)$$

Минерал-ауа агрегат тығыздығы, сол көлемдегі пульпа тығыздығынан аз болғандықтан, агрегат беткі қабатқа қалқып шығады.

Егер флотация процесінің нәтижесінде минерал-концентрат және флотация қалдығына бөлінсе – жай немесе ұжымдық флотация деп атайды. Минералды жеке жынысқа бөлуге таңдамалы, немесе селективті флотация процесін жүргізеді, ол үшін флотация процесін арнаулы бірнеше рет қайталайды, әртүрлі таңдамалы қасиетті флотореагенттерін қолданады.

Депрессерлер – (төмендеткіштер) пульпаға қосылған коллекторлардың тигізетін әсерін төмендететін, бастапқы флотореагент, яғни бөлшектердің гидрофильдігін арттыратын заттар. Олар: әк, сілтілік металдардың циан тұздары.

Флотация тиімділігін реттегіштер қосып, ортаның рН өзгерту арқылы көтеруге болады.

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

Газ қоспалары – газ күйіндегі газдардың белгілі бір түрін бөліп алу, қоспа құрамындағы газдардың қайнау, сұйыққа айналу температурасының, ерігіштілігінің айырмашылығына негізделген. Мысалы, кокс газының құрамындағы H_2 . Осы кокс газының құрамынан әр газдың өзіне тән температурада жеке сұйық күйінде бөлінеді: көмірсутектер, көміртек оксиді, оттегі және азот, сутек газ күйінде жеке қалады (сұйылту температурасы – 196^0C). Газдарды байыту әдісінің көп қолданатын екінші түрі – сорбциялық әдісі газдардың сұйыққа немесе қатты заттарға (белгілі жағдайда – төменгі температура және жоғары қысым) таңдамалы сорбциялануына негізделген.

Сорбцияланған газды температураны көтеріп, қысымды төмендетіп жеке күйінде десорбциялап босатып алады. Мысалы, көмірқышқыл газы және күкіртті сутек этаноламинде ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) таңдамалы түрде адсорбцияланады, көмірқышқыл газын $40\text{-}45^\circ\text{C}$ температурада адсорбциялап, 120°C температурада десорбциялайды.

Сұйық ертінділерді байыту – еріткіштерді буландару, сұйықты қатыру, қоспаларды тұнбаға тұндыру немесе газ фазасына бөлу әдісіне негізделген. Мысалы, суды буландыру ертіндіден минерал тұздар, сілтілер, қышқылдар және т.б. алынады. Қыс мезгілінде табиғи тұздарды суықта қатыру әдісімен концентрлейді.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(1-2):

1. Химия өндірістеріне қажетті тор элементтерді атаңдар.
2. Шикізат дегеніміз не?
3. Шикізатты химиялық құрамына байланысты қалай топтауға болады?
4. Шикізатты жаратылыс типіне және агрегаттық күйіне байланысты топтаңдар.
5. Еліміздегі химия өндірісінің шикізат қоры қандай?
6. Шикізат құнын төмендетудің негізгі жолдары қандай?
7. Байытылған шикізаттарды қолданудың артықшылығы неде?
8. Қатты шикізатты байытудың қандай механикалық әдістері бар?
9. Шикізат байытудың химиялық әдісі неге негізделген?

10. Физика-химиялық байыту әдісі - флотацияның ерекшеліктері мен артықшылықтары қандай?

III - ТАРАУ

ХИМИЯ ӨНДІРІСТЕРІНДЕГІ СУДЫҢ АЛАТЫН ОРНЫ ЖӘНЕ СУДЫ ТАЗАРТУ

3.1 Табиғи және өнеркәсіп суларына сипаттама

Судың универсалдық қасиеті болғандықтан, химия өндірісінің орындарында алатын орны ерекше. Мысалы, су шикізат – сутек, күкірт қышқылын, азот қышқылын, натрий сілтісін және т.б. көптеген өнімдерді өндіретін өндірістерде: су ыдырау реакцияларында, гидраттау және гидролиздеу процестерінде өте көп мөлшерде жұмсалынады. 1 т вискоз талшығын өндіргенде 2500 м^3 , 1 т аммиак өндіргенде 1500 м^3 , 1 т күкірт қышқылын өндіргенде 50 м^3 су қажет. Су еріткіш, жылу тасымалдағыш ретінде де көп мөлшерде жұмсалынады. Су тек қана жұмсалмайды, кейбір химиялық процестердің нәтижесінде ол көп мөлшерде бөлініп шығады (тас көмірді, ағашты жоғары температурада құрғақ айдағанда, көмірсутектерін жаққанда, аммиакты тотықтырғанда және т.б. процестер нәтижесінде). Гидрогеологтардың түсінігі бойынша – «Біздің планетамыз су қаптаған шар». Судың жалпы көлемі 1454 млн км^3 , ал осы көлемнің ішуге жарамды тұщы су тек қана $0,3\%$. Жер шарының 70% қабатын мұхит пен теңіз қоршаған, егер жер шарын идеалды шар деп есептеп, бар суды шар бетіне жайса тереңдігі 4000 м мұхит пайда болар еді.

Өзен суының көлемі 4700 км^3 , осы көлемнің 80% Еуропаның терістік аймағында, Қиыр Шығыстағы, Батыс және Шығыс Сібірдегі өзендер.

Жылдан жылға тұщы судың көзі азаюда, бұлақ, бастау, қайнардың 90% -ы қайтымсыз құрғаған. Үлкен

өзендердің тармағы азаюда, осыған байланысты су көлемі де азаюда. Арал теңізінің көлемі екі есе азайды.

Химиялық өндіріс орындарында қажет су осы кезде 69% мөлшерінде «айналмалы су» мен қамтамасыздалынған.

Су құрамы судың тегіне тәуелді. Тегіне тәуелді су: атмосфералық, жер бетіндегі және жер астындағы суға жіктеледі.

Атмосфералық су – жаңбыр және қар сулары құрамында болатын қоспалар: еріген түрде CO_2 , O_2 , азот оксидтері, күкірт оксидтері, кейбір органикалық заттар және шаң (тозаң). Еріген минерал тұздары болмайды.

Жер бетіндегі су - өзен көл және теңіз, мұхит сулары. Су құрамында тұз, газ, негіз, қышқыл және т.б. қоспалар болады. Теңіз суларында еріген тұз мөлшері 10 г/кг, кейде одан көп болады.

Жер астындағы су – артезиан суы, құдық, қайнар, гейзер, (оқтың-оқтың фонтан болып шашып ататын ыстық су) сулары. Жер астындағы су құрамында: топырақ және тау жынысына тәуелді әртүрлі еріген тұздар болады, органикалық қоспалар әдетте кездеспейді.

Су сапасы – физикалық және химиялық көрсеткіштермен сипатталынады, олар: мөлдірлігі, түсі, исі, температурасы, жалпы тұз мөлшері, су кермектілігі, тотығу шамасы және су реакциясы (сутек көрсеткіші - рН). Осы көрсеткіштер су құрамындағы қоспалардың бар жоғын анықтайды.

Жалпы тұз мөлшері – су құрамындағы минералдық және органикалық қоспаларды сипаттайды. Жалпы тұз мөлшерін анықтау үшін 1л суды буландырып, ыдыс түбінде қалған құрғақ қалдықты 105-110⁰С температурада тұрақты салмаққа дейін қыздырады. Құрғақ қалдық миллиграммен өлшенеді (мг/л).

Су мөлдірлігі – фотоэлемент көмегімен немесе цилиндр түбіне орналасқан белгіні көре алатын тереңдікті көздеу арқылы анықталынады (белгілі эталон – шкаламен салыстырылады).

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

Су реакциясы – судың қышқылдық немесе сілтілік сипаттамасы: егер $\text{pH} = 6,5-7,5$ болса су бейтарап, $\text{pH} < 6,5$ болса, онда қышқылды су, $\text{pH} > 7,5$ болса, онда сілтілік су болады.

Су кермектілігі – судың кальций, магний және темір (II) катиондарының болуына байланысты туған қасиеттерінің жиынтығы. Еріген түрінде кальцийдің және магнийдің тұздары көп су кермекті су деп аталады. Кермек суда сабын аз көпіреді, ет және көкөніс нашар піседі, ондай суларды қайнатқанда қазандардың, самаурындардың ішіне су қағы тұрып алады. Су кермектілігі уақытша, тұрақты және жалпы болып үш типке бөлінеді. Уақытша кермектік су құрамында кальций және магний бикарбанаттары болуына тәуелді. Суды қайнатқанда ол тұздар суда ерімейтін тұздарға ауысып тығыз тұнба түзеді.

Тұрақты кермектік, су құрамында кальций, магний, хлоридтер, сульфаттар, нитраттардың болуынан туады. Тұрақты кермекті су қайнағанда ешқандай химиялық өзгеріске ұшырамайды, тұздар су құрамында сол қалпында қалады.

Жалпы кермектік – уақытша және тұрақты кермектік қосындысы.

Кермектік өлшемі – 1 л судағы кальций ионының немесе магний ионының миллиграмм эквивалент санына тең болады. Су кермектігі бірге тең 1 л суда 1 мг/экв

кальций ионы, яғни 20,04 мг Ca^{2+} немесе 12,16 мг Mg^{2+} катиондары болады.

Судың кермектілігіне байланысты (мг-экв/л) су өте жұмсақ кермекті (0-1,5), жұмсақ кермекті (1,3-2); орташа (баяу) кермекті (3-6); кермекті (6-10) және өте кермекті (>10) болып жіктелінеді. Кермектілігі бойынша судың жіктелуі 4- кестеде берілген.

4-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
1,3 - 2	жұмсақ
3 - 6	орташа (баяу) кермекті
6 - 10	кермекті
>10	өте кермекті

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(1):

1. Судың химиялық өндірісте алатын орны қандай?
2. Су тегіне тәуелді қалай жіктеледі?
3. Судың сапасы туралы не айтуға болады?
4. Судың сапасын қандай шамалар сипаттайды?
5. Судың кермектілігі дегеніміз не?
6. Судың кермектілікке байланысты қалай жіктеледі?

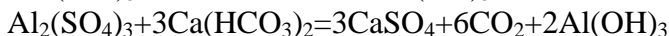
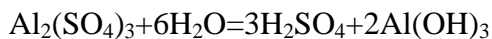
3.2 Өндіріс әдістерімен суды тазарту

Табиғи суда еріген заттардан басқа, ерімеген түзінді заттар – құмның, сазбалшықтың, өсімдік, жәндіктердің

қалдықтары және түрліше микроорганизмдер болады. Микроорганизмдер арасында адамға, малға ауру жұқтыратындары болуы мүмкін.

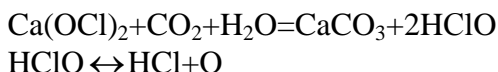
Суды тазарту (өндіріске дайындау) әрекеттері: мөлдірлендіру, коллоидтық ерітінділерден ажырату, зиянсыздандыру, жұмсарту, тұзсыздандыру және газсыздандыру.

Мөлдірлендіру – су құрамындағы механикалық қоспалардан суды тазарту үшін кең көлемді тұндырғыштарда тұндырып, қалған заттардан ажырату мақсатпен беткі қабатына активтелінген көмір түйіршіктері жайылған құм сүзгіштен өткізіледі. Коллоидтық күйіндегі қоспалардан тазарту үшін механикалық қоспалардан тазартылған суға коагулянттар қосып коагуляция процесін жүргізеді. Коагулянттар ретінде темір немесе алюминий сульфаттары жұмсалынады. Олар суда гидролизденіп оң зарядты коллоид бөлшектерін түзіп, судағы теріс зарядты коллоидтық бөлшектердің зарядтарын бейтараптап, коагуляция процесін туғызады, яғни зарядсыздалған судағы коллоидтық күйіндегі бөлшектер іріктелініп тұнады. Олардың тұну процестерінің жылдамдығына коагулянт тұздарының гидролизденуінен қосымша пайда болған, суда нашар еритін аморфты гидроксидтер коагуляцияланған бөлшектер адсорбциялап резервуар түбіне жиналуына үлкен әсер етеді. Коагулянттар тек қана коллоидтық бөлшектерді тұндырмай, тағыда су құрамындағы бикарбонаттарды суда нашар еритін тұздарға айналдырып, тұнбаға түсіреді, нәтижесінде су жұмсарады. Мысалы,



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

Ауыз суларына хлор жіберіп зиянсыздандырады. 1 т суға 0,7 г ғана хлор жеткілікті болады. Кальций гипохлоридін суға қосқанда жүретін химиялық процестің механизмі:



Атом күйіндегі оттегі өте күшті тотықтырғыш болғандықтан, судағы микроорганизмдер қырылады да, органикалық қосындылар тотығады. Суды тағы да басқа әдістермен зиянсыздандыруға болады, мысалы, күміс иондарымен және ультракүлгін сәулесімен, ультра қысқа толқынмен.

Суды жұмсарту – су құрамындағы ерітінді түріндегі кальций және магний тұздарынан жарым-жартылай немесе толық тазарту. Суды жұмсарту әдістері: физикалық, химиялық және физика-химиялық әдістерге жіктелінеді.

Физикалық әдіс – суды термиялық өңдеуге негізделінген, яғни қайнау, дистилляциялау және қатыру.

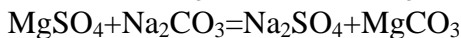
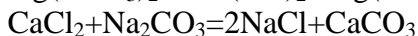
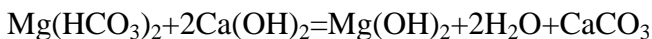
Суды қайнатқанда бикарбонаттар ыдырап карбонатқа ауысып тұнбаға түседі:



Химиялық әдістер – суды химиялық қосылыстардың ертінділерімен өңдеуге негізделінген.

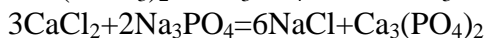
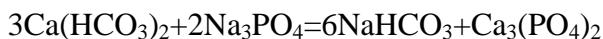
Өндірісте көбінесе әк-сода және фосфат әдістерін қолданады. Әк-сода әдістері бойынша суды алғашында әк-содамен, сонан соң сода ертіндісімен өңдейді. Химиялық процестердің нәтижесін де кальций тұздары ерімейтін

кальций карбонаттарына, магний тұздары магний гидроксидіне және карбонатына айналады:



Әк-сода әдісі көп қолданылатын және ең арзан әдіс, бірақ жұмсарту дәрежесі төмен (шамамен 0,3 мг-экв·л⁻¹ шамасында).

Фосфат әдісі – кермек суды натрий фосфатымен өңдеуге негізделінген:



Кальций және магний фосфаттарының ерігіштіктері өте төмен болғандықтан, су құрамындағы олардың қалдығы өте аз (шамамен 0,-03 мг-экв/л). Бұл әдіс қымбаттау, сондықтан комбинациялау сұлба бойынша қолданылады – негізгі тұз массаларын әк-сода әдісімен тұндырып, соңында әрі қарай фосфат әдісімен жұмсартады.

3.2.1 Физика-химиялық әдіс – ион алмасу әдісі

Ион алмасу әдісі – кейбір табиғи немесе жасанды суда нашар еритін иониттер деп аталынатын (иониттер – суда да, басқа еріткіштерде де ерімейтін, иондарын алмастыруға қабілеті бар қатты заттар) қатты заттардың иондарының таңбасы бірдей судағы еритін тұздар иондарымен айырбасталуына негізделген. Иониттер - катиониттер және аниониттерге жіктелінеді. Катиониттер құрамында қозғалмалы натрий немесе сутек катиондары болғандықтан олар натрий катиониті немесе Н(сутек)

катиониті деп аталады. Аниониттер құрамында қозғалмалы гидроксил топтары болғандықтан – ОН-аниониты деп аталады.

Өндірістерде көбінесе катиониттер ретінде алюмосиликаттар қолданылады (глауконит, цеолит, пермутит және т.б.).

Н – катиониттер ретінде сульфирленген көмір (концентрлі күкірт қышқылымен өңделген көмір) және тағы басқа да синтетикалық шайырлар, құрамында окси-, карбоксил және сульфо- топтары бар, фенол, резорцин, пирогаллол, таннин және басқа үлкен молекулалы қосылыстар.

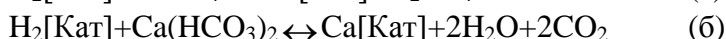
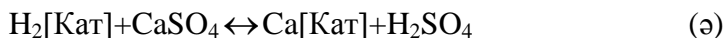
Аниониттер ретінде карбомидтер, меламина, грандин, анилин метафенилендиамин және басқа да синтетикалық үлкен молекулалық қосылыстар қолданылады.

Иондар алмасу процесінің механизмін мынадай сұлбамен өрнектеуге болады. Мысалы, катион алмастырғыш алюмосиликат катионитының қатысуымен $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ жүретін алмасу процесі,



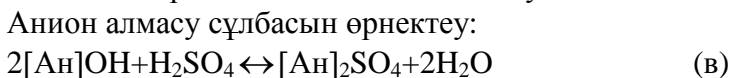
мұнда, [Кат] - алмасуға қатыспайтын молекула бөлігі, яғни $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

Н – катионит қолданғанда ион алмасу процессінің механизмінің сұлба өрнегі:

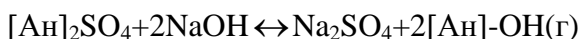


Иониттердің ион алмасу қабілеті белгілі шамада (мөлшерде) болады. Уақыт өткен сайын алмасатын ион саны азаяды, яғни қоры таусыла бастайды, сондықтан алмасатын иондарды қайтадан толықтандыру мақсатпен

ионитты регенерациялайды, мысалы, ас тұзы ертіндісімен немесе қышқыл ертіндісімен катионитты жуады.



Анионитты регенерациялау үшін оны сілті ертіндісімен жуады.



Суды Na – катиониты арқылы өткізіп кальций және магний иондарынан тазартып, натрий ионын H-катионит арқылы өткізіп сутек ионымен алмастырып, әрі қарай анионит сүзгіде судан аниондарды бөліп алып, су сүзгіштен өтіп көміртек оксидінен (4) тазарту үшін дегазаторға ауысады, осылай тазартылған су тұтынушыға ұсынылады.

Суды газсыздандыру (дегазация) – суды еріген газдан тазарту. Суды газсыздандыруға химиялық және физикалық әдістері қолданылады. Химиялық әдіс – еріген газдардың химиялық реагенттермен реакцияласуына негізделген. Мысалы, көмір қышқыл газы еріген суда сөндірілген әк арқылы сүзсе, иә болмаса әк сүтін суға қосқанда CaCO_3 тұнбаға тұнады. Суда еріген оттектен суды тазарту үшін, суды темір үгінділері немесе жоңқа арқылы сүзеді, оттек темірмен әрекеттесіп суда ерімейтін темір оксидін түзіп су оттектен тазартады.

Физикалық әдіс суды аэрациялауға (ауамен жанастыруға) немесе вакуумде, қыздыруға негізделген.

Суды дистилляциялау. Дистилляциялау – сұйық затты қыздырып, әуелі буға айналдырып, суытып қайта сұйылту.

Суды дистилляциялағанда су буға айналып, құрамындағы тұздардан, газдардан және бактериялардан толық тазартылады.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(2):

1. Суды мөлдірлендіру дегеніміз не?
2. Суды қалай зиянсыздырады?
3. Суды тазартудың химиялық әдістері қандай?
4. Ион алмасу әдістерінің ерекшеліктері неде?
5. Судың кермектілігі дегеніміз не?
6. Суды тазартудың қандай физикалық әдістері бар?

3.3 Су қағының түрлері, оны болдырмау және одан тазарту әдістері

Су қағы – кермекті суды қайнатқанда ыдыс қабырғаларына байланып тұрып қалған тұздар.

Су қағының өндіріске тигізетін зияны көп. Мысалы, аппарат қабырғаларының жылу өткізгіштігі төмендейді. Су қозғалысының қалыптасқан ағу бағыты өзгереді, қазандар және түтіктер қатты қыздырылғандықтан жарылып кетеді, яғни қауіпті апатқа ұшырауға себеп болады.

3.3.1 Су қағының химиялық құрамына байланысты түрлері

1. *Карбонатты су қағы* – негізінен $50\% \text{CaCO}_3$, MgCO_3 -тен құралған аморфты немесе ұсақ кристалды тығыз күйінде байланысқан тұздар.

2. *Гипсті су қағы* – негізінен 50% -дан аса CaSO_4 -тен құралған қатты тығыз ұсақ кристаллды масса.

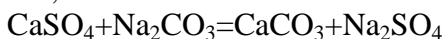
3. *Силикатты су қағы* – құрамында $20\text{-}25\%$ SiO_2 болатын қатты түрдегі, көпшілігі аморфты масса.

4. *Алюмосиликатты су қағы* – негізінен SiO_2 және Al_2O_3 оксидтерінен құралып байланысқан қатты қоспа, мұндай су жоғары қысымдағы қазандарда байланысады.

5. *Аралас су қағы* – құрамында кальций және магний карбонаты, кальций сульфаты және силикаттары бар күрделі қоспалардан құралған қатты масса.

Су қағының түзілуіне негізгі себептер: 1. Аса қаныққан ерітінділерден ерігіштігі аз тұздарының суды қыздырғанда тұнбаға тұнуы; 2. Ерігіштік температура коэффициенті теріс тұздар қыздырғанда тұнбаға тұнады. Мысалы, CaSO_4 , CaSiO_3 және MgSO_3 , MgSiO_3 ; 3. Ерігіштік температура коэффициенті оң тұздар: кальций және магний хлоридтері және нитраттар ерітінді салқындағанда тұнбаға тұнады; 4. Кальций және магний бикарбонаттарының ерітінділерін қыздырғанда тұздар ыдырап карбонаттарға айналып, ерігіштігі төмен болғандықтан тұнбаға тұнады; 5. Тұздар арасында жүретін алмасу реакциясы.

Мысалы,



Су қағының түзілу жылдамдығы және оның құрылысы кристалдардың өсу заңдылығына сәйкес. Мысалы, әсер ететін факторлар: ерітінді концентрациясы, температура, кристалдардың қуыстектерінің саны, араластыру жағдайы және коллоидтардың болуы.

3.3.2 Су қағының түзілуіне қарсы шаралар

1. Суды жұмсарту. 2. Суды коррекциялау (түзету) – суға сода, фосфор қышқылын, натрий фосфатын және т.б. реагенттер қосып, тұнатын тұнба ыдыстан оңай бөлінетіндей жағдай орнату. 3. «Қайнатпауыштарды» қолдану – «қайнатпауыштар» ретінде көбінесе натрий

сілтісі, сода, фосфор қышқылының натрий тұздары, хром қышқылының натрий тұзы және т.б. қолданылады.

Соңғы кездері көбінесе «қайнатпауыш» ретінде натрий гексафосфатын қолданады. 4. Электрхимиялық әдіс – ыдыс қабырғасын тұрақты электр тоғының теріс полюсімен жалғастырып, катодқа айналдырғанда, қабырғада көпіршік түрінде сутек бөлініп, ол су қағының байланысуына кедергі жасайды.

3.3.3 Су қағын тазарту әдістері

1. Карбонат су қағын тұз қышқылы, хром қышқылымен, гипс (сульфат) және силикат су қақтарын сода, фосфор қышқыл натрий тұзын қосып қайнату арқылы су қағын жояды немесе су қағы жібіп жеңіл бөлінетін байланысқа ауысады. Пассиваторлар (енжарлаушылар) қосылған қышқылдармен ыдысты жуады.

2. Механикалық әдістер: әртүрлі аспаптармен қыру және жаншылау (тоқпақтау).

3.3.4 Қоршаған ортаны қорғау

Көптеген өндіріс қалдықтары қоршаған ортаға – ауаға, суға және топырақ-жер қыртыстарында тарайды. Фауна (жануарлар, айуандар дүниесі) және флораға (белгілі жердің, иә дәуірдің өсімдіктер дүниесі) қауіп төндіреді. Осы себептен өсімдіктерді құрғанда ортаны қорғау қамын ойлау міндет. Қоршаған ортаны қорғау негізінде екі жолмен шешілуі мүмкін: 1. Технологиялық процесс нәтижесінде өндірісте қалдық қалмауы керек. 2. Қандайда агрегаттық күйінде болмасын сыртқы ортаға шығатын қалдық тазартылуы керек. Қоршаған ортаға шығатын зиянды қоспалардан және қосылыстардан

тазартылу әдістері олардың қасиеттері мен агрегаттық күйіне байланысты әртүрлі болады.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(3):

1. Су қағының өндіріске тигізетін зияндары қандай?
2. Су қағының химиялық құрамға байланысты түрлері?
3. Су қағының түзілуіне қолданылатын қарсы шаралар қандай болады?
4. Су қағын тазартатын қандай әдістерді білесіндер?
5. Қоршаған ортаны қорғау негізінен қандай жолдармен шешіледі?
6. Табиғи су қандай белгілері бойынша жіктеледі?
7. Судың сапасын қандай көрсеткіштермен анықтайды?
8. Судың айналысы деген не? Оны қандай мақсатта қолданылады?

3.4 Өндірістің ағынды суларын тазарту

Өндіріс ағын суы құрамындағы қоспаларға және олардың су қоймасына, өсімдіктерге, жануарлар организміне тигізетін әсеріне байланысты екі топқа бөлінеді.

1. Құрамында бейорганикалық қоспалар, соның ішінде ерекше уытты заттар бар ағын сулар.

2. Құрамында органикалық қоспалар бар, соның ішінде ерекше уытты заттар бар ағын сулар.

Бейорганикалық қоспалар (минерал қышқылдар, гидроксидтер, тұздар, ауыр металдардың иондары және т.б.) су қоймасында тұздылықты көтереді, су қасиеті

өзгереді, тірі организмдерге әсерін тигізеді және ерімейтін тұнба пайда болады.

Құрамында органикалық қоспалар бар ағын су биосфераға ерекше зиянды түрде әсерін тигізеді, органикалық қоспалар су құрамындағы еріген оттекті әртүрлі тотығу процестеріне қатыстырып байланыстырады. Бірінші қатарда аэробты процесінде – органикалық қоспалардың биологиялық ыдырауы оттектің қатысуымен жүреді. Осы себептен су қоймаларындағы тірі организмдерге қажет оттегі жетіспейді, тапшылық (дефицит) орнайды.

Ағын суды тазартатын әдістер, негізгі принциптеріне байланысты: механикалық, физикалық-химиялық, биологиялық және термиялық әдістерге бөлінеді. Ағын су құрамындағы қоспалар күрделі көп компонентті болса тазарту комплексті (кешенді) түрде орындалады.

Механикалық тазарту әдістері – негізгілері: тұндыру, мөлдірлендіру және сүзгіден өткізу.

Физика-химиялық әдістер – ұсақ дисперсті, коллоидтық және еріген заттардың тазартуға қолданады. Олар: флотация, коагуляция және флокуляция, еріткіштермен шайғындау, дистилляциялау және ректификация, адсорбция және т.б.

Шайғындау әдісін – көбінесе өндіріс ағын суын фенолдардан, май қышқылдарынан және т.б. органикалық қоспалардан тазартуға қолданады. Фенолдарды шайғындауға жұмсалатын шайғындатқылар – бутилацетат, этилацетат, дизопропил эфиі және бензол – фенол мен қатар ағын су май қышқылдары және күкіртті сутектен де тазартады.

Азеотропты айдау – көпшілік химиялық қоспалардың сумен азеотропты (құрамы және температуралары өзгермей айдалатын ертінділер) қоспалар түзуіне негізделген.

Ион алмасу әдісі – иониттердің ағын су құрамындағы иондармен өз құрамындағы иондарды алмастыруға негізделген.

Ион алмасу әдісін суды тазарту сатыларының соңғы сатысында ағын суды терең тазартуға және қайта айналатын суды реттеуге және уытты заттарды (анилин, формальдегид, сынап және т.б.) утильдеуге қолданады.

Адсорбциялау әдісі – ағын суды органикалық заттардан толық тазартатын қолайлы және жоғары нәтижелі әдіс. Активті сорбенті қолданып, тым аз мөлшердегі органикалық қоспалардан толық тазартуға болады. Сорбент ретінде ұсатылған ағаш үгінділерін, ағаш күлі, шымтезек, саз, кокс ұнтағын қолданады. Ерекше жоғары нәтижелі сорбент – активтілігі әртүрлі көмірлер.

Химиялық (реагенттік) әдістер – негізінде ағын су құрамындағы уытты заттардың уытын басуға және бейорганикалық қоспалардан тазартуға негізделген. Реагенттік әдіске жататындар: қышқылдарды және сілтілерді, иондарды ерімейтін қоспаларға айналдыру, бейорганикалық заттарды қоса тұндыру. Қышқыл ағын суды бейтараптауға жиі қолданылатын негіздер – күйдіргіш сілтілер, әк тастар, магнезит, сілті қалдықтары. Тым көп қолданылатын реагент – сөндірілген әк. Бейтараптау процесімен қоса гидроксидтер және корбанаттар тұнбаға тұнады. Химиялық әдістердің кемшіліктері – реагенттер көп жұмсалынады, тұндырғыш және аппараттар көп орын алады, тым үлкен, жаңа қосындылар түзіледі – тұнбалар, олар көп мөлшерде жиналып жер қыртысын ластайды және т.б.

Қалалық су тазартатын станцияларында ауыз суды хлорлау және озондау әдістерімен зиянсыздандыру (ауру жұқпайтын ету) жүргізеді.

Ағын су құрамындағы органикалық қоспалар, цианидтер және жаман иісті заттар болса, оларды ерекше хлорлау және озондандыру әдістерімен өңдейді.

Биологиялық тазарту - өнеркәсіп және күнделікті шаруаға қолданған суды тазартуға қолданылатын әдістердің ең негізгісі, су құрамындағы органикалық және кейбір бейорганикалық заттардың микроорганизмдер әрекетімен биологиялық тотығуларына негізделген. Биологиялық тотығу процесінің нәтижесінде – су, көміртек диоксиді, нитрат- және сульфат- иондар түзіледі, қосымша құрамында әр түрлі бактерия топтарынан құралған биологиялық масса (активті лай, тұнба, өлі балшық) тұнады.

Биологиялық әдістерімен тазартуға тиісті технологиялық жағдай орнатылуы қажет, себебі микроорганизмдер тіршілік әрекеттері 30-40⁰С және рН=5,5-8,5 болатын ортада жоғары болады.

Кейбір биологиялық әдіспен тазартылмайтын, мысалы “биологиялық қатаң” (БАЗ) – биологиялық тотықпайтын заттарды басқа әдістермен мысалы, адсорбциялау арқылы тазартады.

Ағын суды биологиялық тазартудың екі жолы белгілі: аэробты ауадағы оттектің үздіксіз қосылуымен және анаэробты оттегісіз. Аэробты әдіс әмбебап, көп қолданылатын әдіс.

Анаэробты әдіс ағын су құрамындағы органикалық қоспалардың концентрациясы тым жоғары жағдайда, немесе аэробты әдістің алдыңғы сатысында қолданады.

Аэробты әдіспен тазарту көрсеткіштері (тотығу жылдамдығы, тиімділік тазалығы) температураға, рН, араластыру қарқындылығына суды оттегі концентрациясына, уытты заттардың және биогенді элементтердің (азот және фосфор) мөлшеріне, биологиялық массаның қайта айналу мөлшеріне және т.б.

факторларға тәуелді болады. Осы айтылған факторлар активті лайдағы және биоқабықшадағы микроорганизмдердің биологиялық әрекеттерінің белсенділігіне әсер етеді. Актив лай және биоқабықша аэробтық биологиялық процестерден түзіледі. Аэробты әдіспен ағын суды тазартқанда микроорганизмдер тіршілігіне қажетті биогендік элементтер – азотты және фосфорлы клеткалық заттар жеткілікті болуы қажет. Осы себептен ағын суға – аммоний сульфатын және нитратын, карбамид, суперфосфат, биогенді қосындыларды қосады.

Аэробты биологиялық әдіспен ағын суды тазарту егіс даласын суару, биологиялық тоғанда, биосүзгілерде және т.б. құрылыстарды (ғимараттарда) орындалады. Биологиялық әдістің кемшілігі – тотығу процесі тым баяу жүреді, тазартқыш құрылыстардың тым үлкен болуы.

Термиялық әдіс – ағын су құрамындағы органикалық қоспаларды жағу арқылы толық тотықтыруға негізделінген. Органикалық қоспалар CO_2 , H_2O , N_2 және күлге айналады. «От әдісі» – құрамындағы уытты қоспа бар аз көлемді ағын судан құнды еріген минерал қоспаларын бөліп алған соң, суды отын жанып жатқан пешке шашыратады, ыстық су буға айналады, органикалық заттар жанады, минерал заттарды қатты немесе балқыған түрінде қалдық түзеді.

3.5 Атмосфераға шығарылатын газдарды тазарту

Өнеркәсіптен атмосфераға шығарылатын газдарды тазартуға негізінде сүзу, ылғал тазарту, электртазарту, адсорбция, абсорбция және катализдік әдістер қолданады.

Сүзу әдісімен – механикалық ірілеу қатты қоспалардан тазартуға болады.

Ылғал тазарту - әртүрлі конструкциялы аппаратта газды жуып шаймалауға және жоғарыдан суаруға негізделінген.

Абсорбция әдістері – газ қоспасының құрамындағы компоненттердің сұйықтықта ерігіштіліктерінің әртүрлі болуына негізделген. Сіңірілген газ десорбцияланып, еріткіш регенерацияланады (бастапқы қалпына келеді). Десорбциялау үшін жалпы қысымды төмендетіп, еріткіш газ арқылы инертті газ үрлейді. Температураны көтеру арқылы немесе аталған әдістерді бірлестіріп қолданады. Негізгі ескерілетін шарт: ерігіштің абсорбциялық сыйымдылығының жоғарылығы және абсорбтивке таңдамалылығы (селективтігі), парциалды қысымның аз болуы, термиялық беріктігі жоғары, құнның төмен болуы қажет. Еріткіш аппарат коррозияға ұшырамауы және еріткіш құрамында қалатын газ компоненттерімен әрекеттеспеуі керек. Әдістер физикалық және химиялық болып екіге бөлінеді. Физикалық абсорбциялық әдісінде абсорбент ретінде: су, органикалық еріткіштер, сондай-ақ осы еріткіштердің судағы ерітіндісін қолданады. Абсорбциялайтын затпен еріткіш арасында реакция жүрмейді. Хемсорбциялау процесінде абсорбцияланған газ молекулалары абсорбенттің активті компонентімен реакцияласады. Ерітіндінің сору қабілеті хемсорбциялау процесіндегі реакция тепе-теңдігінің константасына тәуелді болады.

Адсорбциялау әдістері – қатты сорғыштардың (адсорбенттердің) сыртқа шығатын газ құрамындағы компоненттерді талғап адсорбциялауына негізделген. Адсорбент сыйымдылығы сіңіретін компонент (адсорбтив) қасиетіне, адсорбенттің беткі қабатының химиялық күйіне, оның құрылымының кеуектілігіне, тағы да қысымға және температураға тәуелді болады. Адсорбциялау физикалық және химиялық болып екіге бөлінеді. Физикалық

адсорбция процесінде молекулалар адсорбенттің беткі қабатымен әрекеттесуі дисперсия, индукция және бағытталу (ориентация) күштерімен анықталады. Химиялық адсорбцияда сорбенттің беткі қабаты адсорбентпен химиялық байланыс түзеді.

Газдарды адсорбциялау әдісімен тазартуға кеуекті адсорбенттерді қолданады: активтелінген көмір, силикагель, цеолиттер (табиғатта кездесетін алюмосиликаттар) және т.б. адсорбциялау активтілігі жоғары және бастапқы күйінен жеңіл келетін заттар. Парциалды қысымдары тым аз сыртқа шығатын газдарды тазартуға микрокеуекті құрылымды көмірлерді (молекулалық елек) қолданады.

Адсорбциялау әдісімен сыртқа шығарылатын газ қалдық құрамынан: күкіртті қосылыстар, бу мен газ тәрізді молекулалық массалары үлкен көмірсутектерінің қоспасы, хлор, бензол буының қалдығын және басқа уытты компоненттер бөлініп алынады.

Адсорбциялау процесі үздіксіз және оқтын-оқтын (периодты) жүреді. Периодты адсорбциялау процесінде жұмысын өтеген адсорбент оқтын-оқтын жаңартылады, немесе бумен, ыстық газбен өңделіп регенерацияланады. Үздіксіз адсорбциялау процесінде – гиперсорбцияда – (таңдамалы адсорбция арқылы газдар қоспаларын ажырату) адсорбент және тазартылатын газ қозғалыс бағыттары қарама-қарсы болады.

Электртазарту – нәзік дисперстік (тонкодисперсных) қатты және сұйық қоспалардан (аэрозоль, тұман) электродтарда тазартуға негізделген.

Химиялық әдістердің газдарды тазарту дәрежесі жоғары: сыртқа шығарылатын химия өндірістерінің құрамындағы уытты компоненттерден тазартуға хемосорбция әдісін қолданады. Мысалы, күкірт қышқыл өндірісінде технологиялық процесінің ең соңында, сыртқа

шығарылатын газ қоспасындағы SO_2 және SO_3 аммиак суымен сорбцияланады (сорылады). Азот қышқыл өндірісінде қоспадағы азот оксидтері – сода ерітіндісімен, сілті ерітіндісімен сорбцияланады.

Суперфосфаттар және тағы басқа фосфор тыңайтқыштарын өндіргенде SiF_4 – сумен және басқа абсорбенттермен абсорбцияланып тазартылынады.

3.5.1 Газдарды катализдік әдістермен тазарту

Катализатордың қатысуымен қоспа құрамындағы компоненттердің немесе қоспаға катализаторлармен бірге қосылған затпен реакцияласуына негізделген. Бұл әдіске гетерогенді – катализдік процестердің заңдары толық қолданылады. Бұл әдістің ерекшелігі – газ құрамын тазарту дәрежесі өте жоғары, негізгі кемшілігі жаңадан түзелген затты газ қоспасынан бөліп алу (ажырату) қажет, олар жеңіл бөлінетін және зиянсыз заттар болуы қажет.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(4-5):

1. Өндірістік ағын суларды қалай жіктейді?
2. Ағын суды тазартатын қандай әдістерді білесіндер?
3. Ағын суды тазартудың механикалық әдістері қандай?
4. Ағын суды тазартудың қандай физика-химиялық әдістері бар?
5. Ағын суды тазартудың термиялық әдістері қандай?
6. Ағын суды тазартудың биологиялық әдістері қандай?

7. Атмосфераға шығарылатын газдарды қандай әдістермен тазартуға болады?

8. Газдарды тазартудың қандай катализдік әдістері бар?

IV-ТАРАУ

ХИМИЯ ӨНДІРІСТЕРІНДЕГІ ЭНЕРГЕТИКА

4.1 Химия өндірісіндегі энергияның түрлері

Химия өндірістерінің қандай түрі болмасын технологиялық процестерде энергияны өте көп мөлшерде қажет етеді. Химиялық процестер энергияның өзгеруімен жүреді. Кейбірінде энергия бөлінсе, кейде реакция нәтижесінде энергия сіңіріледі, осы себептен технологиялық процестерді ұйымдастырғанда энергияны пайдалану жолын анықтау қажет. Көптеген энергия қосымша процестерге, мысалы материалдарды тасуға, оларды ұстауға немесе газдарды қысуға және т.б. жұмсалынады.

Химия өндірістерінде әртүрлі энергия: электр, жылу, ядро, химиялық және жарық энергиясы қолданылады.

Қазіргі заманда өндірістерде қолданылатын энергияның ең негізгі түрі – *электр энергиясы*, электр энергиясын қашықтыққа беру жеңіл және жылу, механикалық және химиялық процестерде қолданылады. Мысалы, әртүрлі физикалық операцияларды жүргізуге, электрқозғалғыштарды қозғалтуға, шикізатты ұсатуға, араластыруға және т.б. Электр энергиясы электрхимиялық және электрмагниттік процестерде өте көп мөлшерде

жұмсалынады. Мысалы 1т күкірт қышқылын өндіруге $100 \text{ кВт}\cdot\text{с}\cdot\text{т}^{-1}$, 1т алюминий өндіруге $18000 \text{ кВт}\cdot\text{с}\cdot\text{т}^{-1}$ электр энергиясы жұмсалынады.

Электр энергиясы гидроэлектр станцияларында, жылу және атом электрстанцияларында өндіріледі. Соңғы кезде бірден жылу энергиясын электрэнергиясына айналдыру әдісі меңгерілуде.

Жылу энергиясы – химиялық өндірістерінде: а) әртүрлі физикалық – балку, құрғату, буландыру, айдау және басқа процестерге жұмсалады; б) химиялық реакцияларды жүргізу үшін реагенттерді қыздыруға жұмсалады.

Жылу энергиясының негізгі көзі - әртүрлі отындарды жаққанда түзілетін газдар жылуы, мысалы пеш түтіндері, экзотермиялық реакциялар, түсті металлургия пештерінің газдары және т.б. Аталған газдарды бірден жылу тасығыш есебінде немесе су буын алуға, өте ыстық су алуға және басқа да жылу тасығыштар ретінде қолданады.

Жылу энергиясын кейбір жағдайда электр энергиясынан немесе механикалық энергиядан да алуға болады.

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

Химиялық энергия әртүрлі экзотермиялық реакциялар жүргенде жылу түрінде бөлінеді. Химиялық энергияны су буын алуға немесе электр энергиясына айналдыруға болады. Химия энергиясы гальваникалық элементтерде және аккумуляторларда тікелей электр энергиясына айналады. Химия энергиясының болашақта маңызы ерекше - пайдалы әсер коэффициенті жоғары (65-70%).

Жарық энергиясы - өте көп мөлшерде химиялық өндірістерінде әртүрлі фотохимиялық реакцияларды жүргізгенде қолданылады.

Хлорлы сутекті синтездеуге, органикалық қосылыстарды галогендеу және тағы басқа процестерде қолданылады. Мысалы, қараңғыда этилбензол броммен әрекеттеспейді, күн сәулесінде $C_6H_5C_2H_4Br$ өте жылдам түзіледі. Жарықта немесе сынап шамының жарығында толуол хлормен реакцияласып, хлорлы бензил түзеді ($C_6H_5CH_2Cl$), қараңғыда хлор толуол ($C_6H_4ClCH_3$) түзіледі, фотоэлементтерде сәуле энергиясы электр энергиясына айналады. Қазіргі уақытта фотоэлементтердің қолдануы кең өріс алды: автоматтық бақылау, сигнал беру және технологиялық процестерді реттеу және т.б.

4.2 Энергия көзі

Әртүрлі өндірістер саласының ішінде химия өндірістері - энергияны өте көп мөлшерде қолданатын өндірістердің бірі. Жалпы электр энергиясының 12%-ы химия өндірістерінде жұмсалады.

Химия өндірістерін энергиямен қамтамасыз ету үшін әртүрлі энергетика қондырғыларын қолданады: мысалы, жылу энергиясын жылу электрорталық (ЖЭО) немесе қазан қондырғыдан ыстық су және су буы түрінде алуға болады. Электр энергиясын – конденсациялау жылу электростанциясынан (КЭО), су электростанциясынан (СЭС), жылу электрорталық және атом электростанциясынан (АЭС) алуға болады.

Химия өндіріс орындарында жылу энергиясын қолдану басқа энергия түрлерімен салыстырғанда басым. Химия өндірістерінде қолданылатын жалпы энергия қорының 90%-ы әр түрлі (көмір, табиғи газ, мазут, торф, жанғыш тақтатас) отынды жағу нәтижесінде алынады,

10%-ы гидроэнергия үлесіне келеді. Химия өндірістерінде арзан құнды энергия көзін қолдану қажет, оны іздестіріп табу – алда тұрған міндеттердің бірі.

Химия өндірістерінде табиғи газдардың алатын орны ерекше, оған себеп: газ – тек қана отын емес, ол көптеген өнім өндіретін өндірістердің шикізаты. Табиғи газды орынды түрде қолдану қажет.

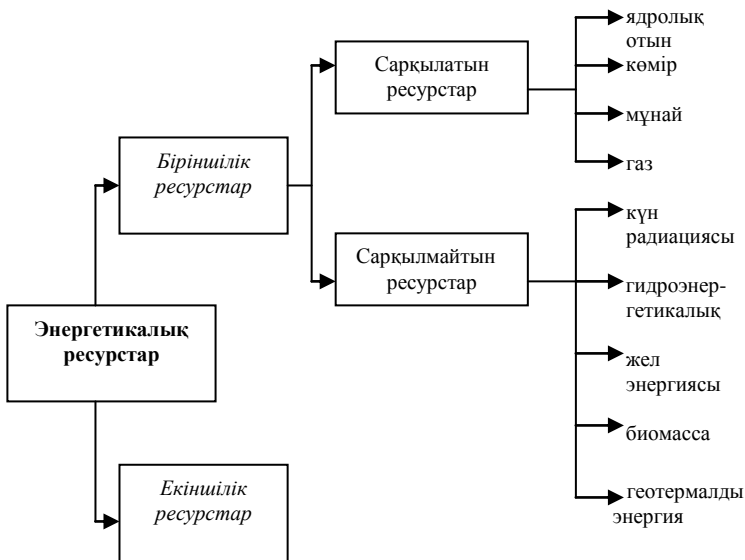
Электр энергиясын өндіретін өндірістердің экономикалық көрсеткіштері электрстанцияларының түріне, (жылу, гидравликалық, атомдық), олардың қуатына және орналасқан аймағына тәуелді болады. Жылу электростацияларында электр және жылу энергиясының өзіндік құнының 60-70%-ы жұмсалған отын үлесіне келеді. Қатты отыннан өндірілген электр энергиясының өзіндік құны газдан өндірілген электр энергиясының өзіндік құнынан өте жоғары. Ангара-Енисей каскадындағы (сарқырама) гидроэлектростанцияға күрделі қаржы жұмсау және өзіндік құн Волга және Днепр гидроэлектростанцияларынан 2-3 есе аз.

Дүние жүзілік уран және торий энергия қоры көмір, мұнай және табиғи газ энергия қорының бірнеше рет басым болғандықтан, атом энергиясын өндірісте қолданудың маңызы ерекше орында.

Химия өндірістерінде химиялық энергияның көзін (реакция жылуы) қолдануды жолға қою қажет. Соңғы жылдары энерготехникалық химия өндірістері химия өнімдерімен қатар бір мезгілде тұтынушыларға энергия өнімінде энергетикалық бу немесе электр түрінде беретін болды. Мысалы, 1 т күкірт қышқылын өндіргенде күкірттен 5 МДж жылу бөлінеді, 1 т күкірт қышқылын өндіруге 100 кв·С немесе 0,36 МДж жылу жұмсалынады, яғни бар жоғары химиялық процестер нәтижесінде бөлінетін жылудың 7%-ы.

Болашақта күн сәулесін, жел энергиясын, теңіз суының көтерілуі және қайту энергиясын, жер қойнауының жылу энергиясын қолдану энергетика көзін және қорын толықтандырады.

Энергия көздері энергетикалық бағалылығы бойынша ерекшеленеді. Энергетикалық бағалылығы - 1 кг немесе 1 м³ отынды жаққанда алынатын энергия мөлшері. Кейбір отын түрлерінің энергетикалық бағалылығы (кВт · сағ/кг): тас көмір – 8, кокс – 7,2, торф – 4,0; табиғи газ – 10,6, кокс газы – 4,8. Сонымен бірге су энергиясы (гидроэнергия), биомасса (ағаш және басқа өсімдіктекті шикізат), атом энергиясы және аздаған мөлшерде жел энергиясы қолданылады. Барлық энергетикалық ресурстар біріншілік, екіншілік, сарқылатын, сарқылмайтын, отындық, отындық емес деп бөлінеді (1-ші сызба-нұсқа).



1- сызба-нұсқа. Энергетикалық ресурстардың жіктелуі

Екіншілік энергетикалық ресурстар энергия түрі бойынша үш топқа бөлінеді: жанатын (отындық), жылулық, артық қысымды.

Жанатын екіншілік энергетикалық ресурстар - көміртекті шикізатты химиялық және термохимиялық өңдеудегі технологиялық процестердің қалдықтарының, балқытатын пештердің (домналық, шахталық, конверторлық және т.б.) қосымша ыстық газдардың, орман және ағаш өңдейтін өнеркәсіптегі одан әрі технологиялық өңдеуге қолданылмайтын ағаш қалдықтарының, буландырылған ыстық щелоктың, целлюлоза-қағаз өнеркәсібінің ағаш қалдықтарының және т.б. химиялық энергиясы.

Жылулық екіншілік энергетикалық ресурстар - технологиялық агрегаттардан шығарылатын газдардың, негізгі өндірістің басты, қосымша, аралық өнімдердің және қалдықтардың, технологиялық және күштік қондырғыларда жұмыс істеген ыстық сумен будың физикалық жылуы.

Артық қысымды екіншілік энергетикалық ресурстар – технологиялық агрегаттардан артық қысыммен шығатын газдармен сұйықтардың потенциалды энергиясы.

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

бөлінетін электр немесе механикалық энергияның жылуын пайдалау).

4.3 Энергияны ұтымды (рационалды) пайдалану

Химия өндірістерінде энергия өте көп қолданылатындықтан өндірістің техникалық-экономикалық көрсеткіштеріне тигізетін әсері ерекше зор. Энергияны экономды пайдалану критериясы (көрсеткіші) пайдалану коэффициентімен мына теңдеумен анықталынады:

$$\eta = \frac{W_T}{W_{np}} \cdot 100\% ,$$

мұндағы, W_T және W_{np} – бірлік өнім өндіруге теория бойынша жұмсалынатын, өнім өндіргенде жұмсалынған энергия мөлшерлері.

Көпшілік өндірістерде энергия өнімсіз жұмсалынады, осы себептен пайдалану коэффициенті өте төмен болады. Пайдалану коэффициентін көтеру жолдарын іздестіру қажет.

Химия өндірісінде жұмсалатын энергияның ең көп жұмсалатыны – жылу энергиясы. Жылуды химиялық-технологиялық процестерде пайдалану дәрежесі әсер етуші пайдалы жылу коэффициенті $\eta_{ж}$ және мына теңдеумен анықталады:

$$\eta_{ж} = \frac{Q_m}{Q_{np}} \cdot 100\% ,$$

мұндағы, Q_m және $Q_{пр}$ – тиісті химиялық реакция жүруге теория бойынша қажет және іс жүзінде (практикада) жұмсалынған жылу мөлшерлері.

Энергияны пайдалану коэффициентін энергетика қорларының қалдықтарын пайдаға асыру арқылы да көбейтуге болады.

Энергетикалық қалдықтар химия және басқа өнеркәсіп орындарында электр және жылу энергиясын алуға жұмсалады. Пайдаланылған буды және ыстық суды әдетте жылу тасымалдағыш ретінде немесе ыстық сумен камтамасыз ету үшін қолданады.

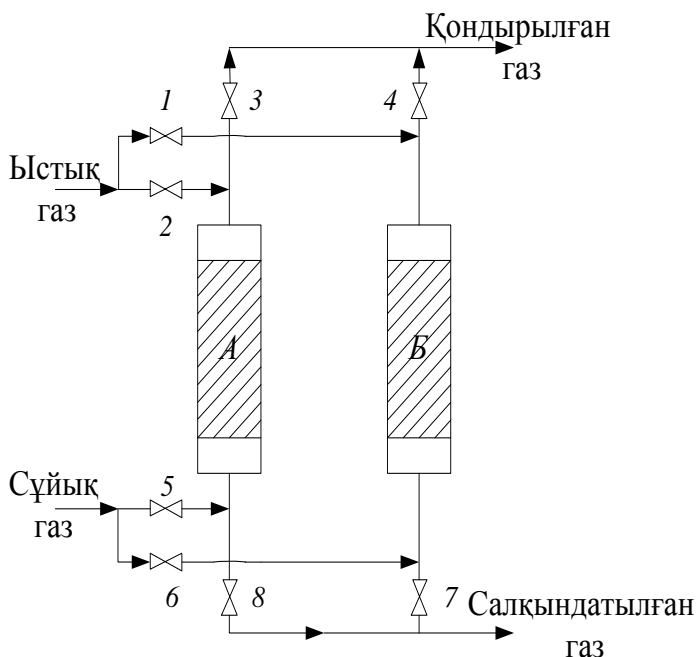
Химия өндірістерінде реактордан (аппараттан) шыққан өнімнің жылуын сол реакторға келіп түсетін шикізатты Алдын ала қыздыру регенератор, рекуператор, жылу алмастырғыш деп аталатын аппараттарда жүзеге асырады.

Реагенттер жылу алмастырғышта реактордан шыққан ыстық өнімдерінің жылуымен қызып реакторға жіберіледі. Бұл сұлбада ыстық және салқын заттардың жылу алмасуы жылу алмастырғыштығы құбыр арқылы іске асады, мұндай аппарат түрлерін *рекуператорлар* деп атайды.

Регенераторлар қосымша газдардың жылуын пайдалануға (утилизациялауға) қолданылады, олар - оқтын-оқтын қатынасушы торлап орналасқан кірпішпен толтырылған камералар. Қыздыру процесі үздіксіз болу үшін аз дегенде екі генератордың болуы қажет (3-сурет).

Ыстық газ алдымен А-генераторының қондырмасын қыздырып өзі салқындайды. Суық газ Б-генераторынан өтіп ыстық қондырмамен жанасу нәтижесінде қызады. Қызған газ қайтадан А-генераторының қондырмасын қыздырады. Реакцияның газ күйіндегі өнімдерінің жылуын және өндірістен сыртқа шығатын газдар жылуын утильдеу қазандарында су буын алуға қолданады. Сыртқа шығатын өнімдердің жылуын химия зауыттарында құрғату

процесінде, буландыру, айыру және тағы басқа процестерде қолданады.



3-сурет. Регенератор жұмысының сұлбасы

1-8- ашып-жабқыштар; А,Б- регенератор камералары

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(1-3):

1. Химиялық өндірісте қолданылатын энергияның түрлері қандай?

2. Химиялық өндірістерін энергиямен қамтамасыз ететін қандай энергетикалық қондырғылар бар?
3. Химия өндірісіндегі табиғи газдардың орны қандай?
4. Атом энергиясының химиялық өндірісте қолданудың маңызы туралы не айтуға болады?
5. Энергияны ұтымды пайдаланудың қандай көрсеткіштерін білесіңдер?
6. Рекуператорлар дегеніміз не?
7. Энергетикалық бағалылығы дегеніміз не?

V – ТАРАУ

ХИМИЯЛЫҚ-ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРІНДЕ ҚОЛДАНЫЛАТЫН ФИЗИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ЗАҢДЫЛЫҚТАР

Технологиялық процестер бірнеше физикалық және химиялық құбылыстар тізбегінен құралады. Химиялық-технологиялық процесі үш сатыдан тізбектелінеді: шикізатты химиялық өзгеріске дайындау, химиялық өзгерістің өзі және мақсат өнімін ажыратып алу. Ал химиялық өзгерістің өзі бірнеше өзара байланысты сатыдан құралады: реагенттерді реакция аймағына жеткізу, химиялық реакция, өндірілген өнімді реакция аймағынан шығару.

Реагенттерді реакция аймағына жеткізу химиялық өзгеріске ұшырамайтын молекулалардың диффузиялануы немесе конвекциялануы арқылы орындалады.

Химиялық реакция технологиялық процестің негізі болғандықтан, процесс нәтижесінде мақсаттық өнім және қосымша өнім немесе өндіріс қалдығы өндіріледі.

Реакция аймағынан өнімдерді бөліп алу диффузиялану немесе конвекциялану арқылы орындалады. Технологиялық процестің қарқындылығына аталған сатылар әсер етеді. Элементарлық процесс сатыларының жылдамдықтары әртүрлі болғандықтан, процестің қорытынды жылдамдығы ең баяу жүретін сатының жылдамдығымен лимиттелінеді (шектеледі).

Егер технологиялық процесс жылдамдығы реакция жылдамдығымен лимиттелінсе – процесс кинетика аймағында жүреді. Кинетика аймағында жүретін технологиялық процестердің жылдамдығы кинетика теңдеулерімен, кинетика заңдарымен анықталады.

Химиялық кинетика аймағында жүретін технологиялық процестердің жылдамдығын арттыру үшін

химиялық реакция жылдамдығына әсерін тигізетін факторларды өзгерту керек.

Олар: бастапқы реагенттердің концентрациясын көбейту, температураны, қысымды жоғарылату, катализатор қолдану және т.б. Егер технологиялық процестің жалпы жылдамдығы реакцияласушы реагенттерді реакция аймағына жеткізу жылдамдығымен немесе өнген өнімдерді реакция аймағынан шығару жылдамдығымен лимиттелінсе – процесс диффузиялық аймақта жүреді. Технологиялық процесс жылдамдығын арттыру үшін диффузия жылдамдығын жылдамдату керек – араластыруды үдету, фазаны диспергирлеу, температураны және концентрацияны жоғарылату, жүйені гомогендеу, яғни көп фазалы жүйені бір фазалы жүйеге айналдыру және т.б.

Егер технологиялық процестің сатыларының жылдамдықтары шамалас болса, процесс ауыспалы аймақта жүреді. Процесс жылдамдығын арттыру үшін диффузияға және химиялық реакцияның жылдамдығына әсер ететін факторларды өзгерту керек, мысалы, реагенттердің концентрациясын және температураларын жоғарылату.

Химиялық технологияның негізгі сүйенетін заңдары орынды қолдану арқылы технологиялық процестерде оңтайлы жағдайда жүргізіп өнімнің шығымын максималды мөлшерге жеткізуге, өнімнің сапасын жақсартуға болады.

5.1 Фазалар ережесі

Фаза – көп бөлімді, әр текті (гетерогенді) жүйенің бөлімдерінен жіктелінген жеке бөлім.

Қайтымды гетерогенді процестер жүргенде фаза саны өзгермейтін жағдайға қажетті факторлар саны еркіндік дәрежесі деп аталып, ол фазалар ережесімен анықталады.

Фазалар ережесі бойынша еркіндік дәрежесі P сырттан тепе-теңдікті термодинамикалық жүйеге әсер ететін факторлар: температурада және қысым болса, компоненттер санына (K) екі қосып фазалардың санын (Φ) алғанға тең, яғни:

$$P = K + 2 - \Phi$$

мұнда, P – еркіндік дәрежесінің саны, K – тәуелсіз компоненттер саны, Φ – фазалар саны.

Мысалы, әк тастарын өртегенде:



$\Phi = 3$ (екі қатты – CaCO_3 және CaO және бір фаза – газ фазалы CO_2)

$K = 2$; $P = 2 + 2 - 3 = 1$, ол температура, тек қана температураны өзгерткенде үш фаза бірдей сақталады.

5.2 Агрегаттық күй диаграммасы

Агрегаттық күй диаграммасы – жүйенің агрегаттық күйінің жүйе құрамы мен оның кейбір физикалық қасиеттерінің (қайнау, балқу температурасы) тәуелділігін көрсетеді. Агрегаттық күй диаграммасынан компоненттер арасында химиялық реакцияның болу-болмауын, кристалдану процестердің басталуы мен аяқталуын, өнімдердің қайнау температурасын, қосылыстың ыдырауын, қатты ертінділердің түзілуін, фазалар құрамын анықтауға болады және т.б. көптеген талдау жүргізіп, эксперимент арқылы анықтауға болмайтын қорытындылар шығаруға мүмкіншілік бар.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (1-2):

1. Химия-технологиялық процестің негізгі үш сатысы нелер?
2. Химиялық-технологиялық процестердегі диффузиялық аймақ, кинетикалық аймақ, ауыспалы аймақ дегендеріміз не?
3. Фаза дегеніміз не?
4. Фазалар ережесінің формуласы қалай жазылады?
5. Агрегаттық күй диаграммасы дегеніміз не ?

5.3 Химиялық-технологиялық процестердің термодинамикасы

Технологиялық процестерді жобалағанда химиялық реакциялардың термодинамикалық есептеулері өте маңызды. Олар берілген химиялық өзгерістің жүру мүмкіндігін, процесті 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 –

«процестің жылуы және жұмыс». Жылудың жұмысқа немесе жұмыстың жылуға түрленуі термодинамикалық процесте жұмысшы дене арқылы жүзеге асырылады. Егерде жүйенің барлық бөлігінде қасиеті бірдей болса, онда термодинамикалық жүйе *біртекті* деп аталады. Қарастырылатын жағадайда 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 массаға немесе зат мөлшеріне пропорционалды шамалар экстенсивті деп аталады. Оларға көлем, ішкі энергия, энтропия, энтальпия және т.б. Экстенсивті параметрлер аддитивті қасиетке ие. Интенсивті шамалар термодинамикалық жүйенің массасына тәуелсіз, олар тек ғана күйдің термодинамикалық параметрлері болып табылады. Оларға температура, қысым, бірлік масса, көлем немесе зат мөлшеріне келтірілген экстенсивті шамалар жатады. Химиялық-технологиялық процестерді жылдамдату үшін интенсивті параметрлердің өзгеруін *интенсификация* деп атайды.

Энергия жылу немесе жұмыс түрінде енгізілгенде, не болмаса шығарылғанда термодинамикалық жүйе күйінің өзгеруін *термодинамикалық процесс* деп атайды. Көптеген өнеркәсіптік химиялық реакциялар қайтымды. Бұл кезде химиялық өзгеру процесі екі бағытта жүреді. Бастапқы заттар арасында химиялық әрекеттесулермен қатар (тура реакция) өнімдер арасында әрекеттесулер (кері реакция) жүреді. Процестің 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 келесі теңдік сақталуы керек:

$$\sum \mu_j dn_j = 0$$

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 процесс 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 келесі гомогенді реакцияны қарастырайық:



Тура реакцияның жылдамдығы А және В реагенттердің концентрацияларының көбейтіндісіне пропорционал:

$$w = k_1 c_A^a c_B^b$$

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 былай жазылады:

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

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 n_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 келесі түрде жазылады:

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

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 былай жазылады:

$$\mu_J = \mu_J^0 + RT \ln p_J \quad (4)$$

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 алынатыны:

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

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. Егерде анықтамада ΔG^0 мәні көрсетілмесе келесі тендеу арқылы есептелінеді:

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

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. Егерде $\Delta G^0 \ll 0$ болса, онда тепе-теңдік оңға ығысады да реакция өнімінің шығымы жоғары болып, тепе-теңдік

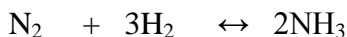
константасының сандық мәні үлкен болады. Ал $\Delta G^0 \gg 0$ болса, онда тепе-теңдік солға ығысады да реакция өнімі аз болады, $K_p \ll 1$.

Реакция солдан оңға қарай жүру үшін ΔH^0 мәні теріс және ΔS^0 мәні оң болғаны қолайлы. Энтропиялық мүше (6)-теңдеуде $T\Delta S^0$ 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)-теңдеулерді K_p қатысты бірге шешкенде алынатыны:

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

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

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



$$\Delta H_{298}^0, \text{ кДж/моль} \quad 0 \quad 0 \quad 2 \cdot (-46,1)$$

$$\Delta S_{298}^0, \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)} \quad 191,6 \quad 3 \cdot 130,4 \quad 2 \cdot 192,4$$

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 процесс үлкен теріс энтальпиялық эффектіден ΔH^0 сипатталғандықтан процесс жүруі мүмкін. Температура артқанда реакция экзотермиялық (725K, $\Delta H = -113$ кДж/моль) болады, бірақ ΔS^0 теріс мәнінде температураның артуы процестің жүру ықтималдығын төмендетеді.

Химиялық гетерогенді жүйелерде тұрақты температурамен қысымда химиялық тепе-теңдіктің жағдайы:

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

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 - 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:

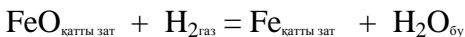
$$K_p = \frac{P_{R,e}^r P_{S,e}^s}{P_{A,e}^a (P'_{B,e})^b}$$

мұндағы, p'_B - В компонентінің қаныққан бу қысымы.

Жаңа тұрақты шамаларды $K'_p = K_p (p'_{B,e})^b$ енгізу арқылы гетерогенді реакциялар үшін тепе-теңдік константасы былай жазылады:

$$K'_p = \frac{P_{R,e}^r P_{S,e}^s}{P_{A,e}^a}$$

Берілген реакция үшін:



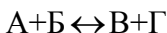
тепе-теңдік константасы: $K'_p = p_{\text{H}_2\text{O},e} / p_{\text{H}_2,e}$, яғни, темір оксидімен темірдің салыстырмалы және абсолютті мөлшеріне тәуелсіз су буымен сутектің парциалды қысымдарының белгілі бір қатынасында тепе-теңдікке жетіседі.

5.4 Тепе-теңдіктегі технологиялық процестер

Химиялық-технологиялық процестерін жүргізгенде химиялық реакциялардың толық аяқталғанын немесе тепе-теңдікте жүретін реакцияларға оңтайлы жағдайларды орнатуды білу керек.

Жылжымалы тепе-теңдік, тіке және кері жүретін реакциялар жылдамдығы теңескенде орнайды. Динамикалық тепе-теңдікке келген жүйенің жағдайын өзгертпесе, қаншада болса ұзақ уақыт сақтауға болады. Ал реакцияға қатысушы заттың біреуінің болса да концентрациясын болмашы өзгертсек болғаны, тепе-теңдігіміз бұзылып, ауып, заттардың барлығының концентрациясы өзгере бастайды. Тепе-теңдіктің бұзылуынан концентрациялардың өзгеру процесін тепе-теңдіктің ығысуы дейді.

Тепе-теңдік туу жағдайын математика тіліне аударайық:



$$v_1 = k_1[\text{A}][\text{B}]; v_2 = k_2[\text{V}][\text{Г}],$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[B] \cdot [\Gamma]}{[A] \cdot [B]}$$

химиялық тепе-теңдік кезінде $\nu_1 = \nu_2$ демек $k_1[A][B]=k_2[B][\Gamma]$ болады.

k_1 және k_2 тұрақты шамалар, ендеше олардың қатынасы да тұрақты шама, оны K мен белгілеп, тепе-теңдік константасы деп атаймыз.

$$K = \frac{[B] \cdot [\Gamma]}{[A] \cdot [B]}$$

Тепе-теңдік константасы әрбір реакцияны сипаттайтын өзіне ғана тұрақты шама.

Константаның физикалық мәні:

$$K = k_1/k_2$$

Демек, концентрация бірге тең болып, температура бірдей болған жағдайда, тіке реакция кері реакциядан неше есе жылдам жүретінін көрсетеді. K -концентрацияның өзгергенінен өзгермейді, бірақ температураға тәуелді болады.

Химиялық тепе-теңдік константасын іс жүзінде қолданатын маңызды ережелер:

1. Қайтымды процесте реакцияласушы заттың біреуін толығырақ пайдалану үшін, оны екіншісінен артық алу керек.

2. Түзілуші заттар қайта реакцияласа алмау үшін, оның біреуін реакциядан шығарса, тепе-теңдік ыңғай сол шығарылған заттың орнын толтыратын жаққа қарай ауады, бұл жағдайда қайтымды реакция аяғына дейін барады.

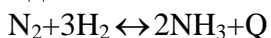
Ле-Шателье принципі - термодинамикалық тепе-тендік тұрған жүйеге тепе-тендік күйін анықтаушы кез келген бір параметрін өзгертіп сырттан әсер етсе, жүйеде сыртқы күштің әсерін төмендететін бағыттағы процесс күшейеді дейтін ереже.

Химиялық тепе-тендік күйіне келіп тұрған жүйенің жағдайын (концентрация, температура, қысым) біреуін өзгерту, тепе-тендікті сол өзгеруге қарсы туғызатын реакция бағытына қарай ығыстырады.

Температура көтерілгенде тепе-тендік эндотермиялық реакция бағытына қарай, ал температура төмендегенде экзотермиялық реакция бағытына қарай ығысады. Мұны Вант-Гофф заңы деп атайды. Вант-Гофф заңы Ле-Шателье принципінің бір жеке түрі.

Химиялық тепе-тендік тұрған заттардың ішінде газ күйіндегі заттар болса, онда тепе-тендікке қысымның да әсері болады.

Ле-Шателье принципіне сәйкес тепе-тендікте тұрған жүйенің сыртқы қысымын күшейткенде тепе-тендік жүйедегі молекулаларының жалпы саны азаятын реакцияның бағытына қарай ығысады. Керісінше, сыртқы қысымды азайтқанда тепе-тендік жүйедегі газ молекулаларының жалпы саны көбейетін реакцияның бағытына қарай, яғни ішкі қысымның өсу жағына қарай ығысады. Мысалы:



5.5 Химиялық реакцияның жылдамдығы

Химиялық реакцияның жылдамдығы кесімді уақыт ішінде реакцияласушы заттардың концентрациясының өзгеруімен анықталады.

Химиялық реакцияның жылдамдығына, реакцияласушы заттардың табиғи қасиетінен басқа,

реакциялық жағдай да әсер етеді (олар: температура, реакцияласушы заттардың концентрациясы, катализатор қатысуы).

Осы жағдайдың әсеріне байланысты химиялық реакциялардың жылдамдығын зерттеуді – *химиялық кинетика* дейді, яғни химиялық процестердің жылдамдығын зерттейтін химия ғылымдарының арнаулы бір саласы.

Температураның әсері. Температураны өсіргенде молекулалардың қозғалыс жылдамдығы артады, демек, олардың өзара кездесіп соқтығысуы жиілейді. Температураны әрбір 10^0 өсіргенде реакцияның жылдамдығы 2-4 есе артады. Кездесіп түйісетін бөлшектердің энергиясы, олардың электрон қауыздарының бір-бірін тебу үшін (энергетикалық тосқауыл) басым болуы шарт.

Температураны көтергенде жалпы молекулалардың кинетикалық энергиясы өседі, оның ішінде активті молекулалардың да саны көбейеді, реакциялық соқтығысу саны көбейіп, реакцияның жылдамдығы артады.

Реакцияласушы заттардың бір моліндегі молекулалардың барлығын активті молекулаға айналдыру үшін жұмсалатын энергияны *активтендіру энергиясы* деп атайды.

Кинетикалық теңдеулер:

$$v = k \cdot \Delta C \text{ (гомогендік процестер)}$$

$$v = k \cdot F \cdot \Delta C \text{ (гетерогендік процестер)}$$

k , ΔC және F – технологиялық процестердің жылдамдығына әсер ететін негізгі параметрлер. k – технологиялық процестің жылдамдылық константасы, оны негізінде үш жолмен арттыруға болады:

1. әрекеттесуші жүйенің температурасын көтеру;
2. кинетикалық аймақта жүретін процестерге катализатор қолдану;
3. фазалар аралығындағы диффузияны арттыру.

Температураның жоғарылауы жылдамдылық константасын тым көп мөлшерде көбейтсе, диффузия коэффициентін аз мөлшерде арттырады.

Кинетикалық аймақта жүретін көпшілік процестердің жылдамдылық константасының температураға тәуелділігі Аррениус теңдеуімен анықталады:

$$k = k_0 e^{-E/RT} = k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right]$$

бұл теңдеуді логарифмдеп өндегенде:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,3RT}$$

немесе

$$\lg k = A - \frac{B}{T}$$

Іс жүзінде, екі түрлі температураға арнап өндегенде,

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3R} = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]; \quad T_1 < T_2$$

мұнда, k_1 және k_2 – тиісті абсолюттік температурадағы реакция жылдамдығының константалары, l – натуралдық логарифм негізгі, E – активтеу энергия шамасы. R – молярлық тұрақтысы, Дж/(моль·град). Аррениус теңдеуін пайдаланып E және k_1 белгілі болса, T_2 температураға сәйкес k_2 есептеуге

болады, осы сияқты E – анықталады. Аррениус теңдеуі бойынша тіке реакция жылдамдығы температураға көтерілген сайын арта береді, бірақ іс жүзінде процесті қарқындату, температураны шексіз тым жоғарылата беруге болмайды, себебі экзотермиялық қайтымды процестерде температура жоғарылаған сайын өнімнің тепе-теңдік шығымы төмендейді.

Осы сияқты тым жоғары температурада реагенттердің және аппарат құрылған материалдардың төзімділігі төмендейді. Осы жағдайды естен шығармай процеске лайықты оңтайлы ұтымды температура белгіленеді.

5. Оң әсерін тигізетін катализаторлар бір сатыда үлкен активтеу энергия қажет ететін реакция жылдамдығын көп сатылы аз мөлшерде активтеу энергия қажет ететін реакцияға ауыстыру арқылы реакция жылдамдығын өсіреді.

6. Араластыру – молекулалық диффузияны конвективті диффузияға ауыстыру нәтижесінде процестің жылдамдылық константасын көбейтеді.

Гомогенді процестерде араластыру, реакция саласындағы концентрацияны теңестіреді, реакцияласушы молекулалардың соқтығысу саны артады.

Гетерогенді жүйелерді араластыру, баяу молекулалар диффузиясын жылдам конвективтік диффузияға аударады.

Концентрацияның әсері. Химиялық реакцияны тездету үшін, реакцияласушы заттардың молекулалары жиі соқтығысу қажет, түйісуді жиілендіру үшін, реакцияласушы молекулалардың концентрациясын өсіру керек.

Химиялық реакцияның жылдамдығы реакцияласушы заттар концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал - әрекеттесуші массалар заңы:

$$v = k \cdot [A]^n [B]^m$$

k – жылдамдық константасы (реакцияласушы заттардың концентрациясы бірге тең (1 моль/л)) болған жағдайдағы реакция жылдамдығы.

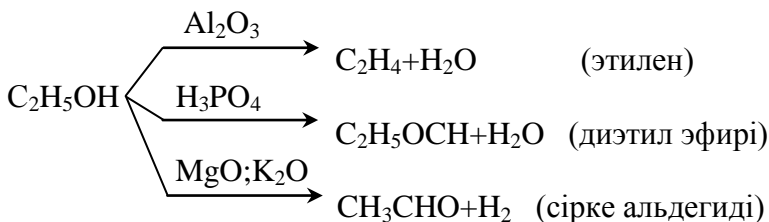
K - әрбір реакцияның өзіне лайықты тұрақты шама, ол тек қана реакцияласушы заттардың табиғатына қарай және температураға байланысты өзгереді.

5.5 Катализ

Катализаторлар – реакцияның жылдамдығын өзгертіп, бірақ реакция нәтижесінде өздері химиялық өзгермей қалатын заттар.

Катализатор қатысуымен болатын процестер жаратылыста да, өнеркәсіпте де өте көп. Қазіргі заманның өнеркәсібінде, әсіресе химиялық өнеркәсіпте, катализаторлар ерекше орын алуда.

Әрбір реакцияға өзіне тән, лайық катализатор болады. Кей жағдайда түрлі катализатор қолдану арқылы, бір заттан әр түрлі өнімдер алуға болады.



Реакцияға катализатор қатысқанда ондағы актив молекулалар саны өседі, содан барып реакция жылдамдайды. Екінші жағынан катализатор қатысқанда активтендіру энергиясы кемиді.

Катализатор қатты, сұйық және газ күйінде де болады. Катализатор активтілігі:

$$A = \frac{k_k}{k} = \frac{E - E_k / RT}{E - E / RT} = E^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

мұндағы, k_k – катализатор қатысында реакцияның жылдамдық константасы; k – катализаторсыз реакцияның жылдамдылық константасы; $E = E - E_k$, E – катализаторсыз реакцияның активтену энергиясы; E_k – катализатор қатысқанда реакцияның активтену энергиясы.

Катализатор активтілігіне көптеген факторлар әсер етеді. Олар катализатор құрамы, катализатордың беткі қабат ауданы, кедір-бұдырлығы, технологиялық режим параметрлері.

Катализатордың өзіне тән тұтану температурасы болады, яғни ол өндірісті қанағаттандыратын катализатор активтілігі орнайтын ең төменгі температура шамасы.

Катализатордың жұмыс атқаратын температураның жоғарғы және төменгі шегі болады. Жоғары шегі – катализатордың, шикізаттардың және өнімнің температураға төзімділігіне, төменгі шегі – тұтану температураға тәуелді болады.

Катализатордың ерекше бір қасиеті – улану, контакт улары қатарына жататындар: күкірт қосындылары, көгертікші қышқыл (HCN), көмір оксиді (CO), сынап тұздары, күшән, қорғасын қосылыстары және т.б. Катализатордың улануы қайтымды және қайтымсыз болып екіге бөлінеді.

Катализаторлар активтілігін кейде жоғары температурада, пісуі (спекание) немесе аз да болса катализатор бетінің балқуы да төмендетеді, тағыда осы сияқты катализатор бетіне реакцияласушы қатты зат бөлшектерін немесе тозаңның жыйналуы да активтікті төмендетеді. Катализатор активтігін қайта бастапқы

қалпына келтіру (регенерация) әртүрлі механикалық немесе физика-химиялық әдістерімен орындалады.

Өндірісте көбінесе қолданылатын катализатор күрделі қоспадан құралады, осы себептен оларды контакт массасы деп атайды. Контакт масса құрамында : катализатор (активтік фаза), тасымалдағыш және активатор (промотор) болады.

Тасымалдағыштар – температураға төзімді, инертті, кеуекті заттар. Тасымалдағыштар катализатор қасиетін жақсартады және арзандатады. Тасымалдағыштар ретінде қолданылатын кеуекті заттар – пемза, әк, силикагель және т.б.

Активатор немесе промоторлар - өздері активтілік көрсетпейтін, біраз негізгі катализатордың активтілігін арттыратын заттар. Мысалы, сілтілік металдар оксидтері темір катализаторларының, ванадий катализаторларының активтілігін арттырады (жоғарылатады).

Катализатор сапасының негізгі көрсеткіштері: активтілігі, таңдамалы әсері, уларға және температураға төзімділігі, механикалық беріктілігі, арзандығы, жылу өткізгіштігі мүмкіншілік болғанынша жоғары болу қажет.

Катализаторларды түйір, таблетка, гранул түрінде де дайындайды, кейде жіңішке тоқыма түрде де қолданады.

Катализаторды дайындаудың жиі қолданылатын әдістері – 1) гидроксидтерді немесе карбонаттарды (оларды тұз ертінділерінен) тасымалдағыштарға қондырып белгілі пішін беріп және қыздыру әдісімен дайындайды. 2) Контакт массаның құрамындағы барлық компонент қоспаларын жоғары қысымда престеу. 3) Бірнеше заттар қоспасын балқытып құйма түрінде дайындау. 4) Катализатор және активатор ертінділерін кеуекті тасымалдағыштарға сіңіру.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар және есептер (4-6):

1. Тепе-теңдіктегі химиялық процестер дегеніміз не ?
2. Ле-Шателье ережесі қандай?
3. Температураның тепе-теңдікке әсері қандай?
4. Қысымның тепе-теңдікке әсері қандай?
5. Химиялық реакцияның жылдамдығына қандай факторлар әсер етеді?
6. Температураның реакция жылдамдығына әсері қандай?
7. Концентрацияның реакция жылдамдығына әсері қандай?
8. Катализатордың жылдамдыққа әсер етуінің негізгі себептері қандай?
9. Катализатордың улануы дегеніміз не?
10. Промоторлар дегеніміз не ?
11. Катализатор сапасының негізгі көрсеткіштері қандай?
12. 1 тонна аммоний нитратына (аммиакты селитраға) есептелген азот қышқылын аммиакпен бейтараптау процесінің материалды балансын құрастырыңыз. Концентрленген азот қышқылының концентрациясы 55% -ға, газтәрізді аммиактың концентрациясы 100%-ға, аммоний нитратының концентрациясы 85%-ға тең. Аммиак және азот қышқылының атмосфераға шығымы 1%.

Есеп шығару:

Берілгені:

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1\text{т};$$

$$C_{\text{HNO}_3} = 55\% ;$$

$$C_{\text{NH}_3} = 100\% ;$$

$$m_{H_2O} = 1660,7 - (1176,5 + 2,1 + 7,9) = 474,2$$

Материалды баланс:			
Кірісі		Шығыны	
HNO ₃	795,4	NH ₄ NO ₃	1176,5
H ₂ O	650,7	H ₂ O бy	474,2
NH ₃	214,6	NH ₃ атм.шығымы	2,1
		<u>HNO₃ атм.шығымы</u>	<u>7,9</u>
	<u>∑1660,7</u>		<u>∑1660,7</u>

13. CO мен H₂-ден 150 кг метил спиртінің түзілу процесінде бөлінетін жылуды есептеңіз. Түзілу энтальпиясы (кДж/кмоль): CO-110583; H₂-0; метил спирті - 201456.

14. Стандартты термодинамикалық константалар көмегімен 780 К температурада су буларының шамалы диссоциациялау константасын K_p есептеңіз.

$$(\Delta H^0_{298} \text{ кДж/моль} : H_2 - 0; O_2 - 0; H_2O - (-242,04));$$

$$S^0_{298} \text{ кДж/моль} \cdot K : H_2 - 125,52; O_2 - 204,01; H_2O - 187,70)$$

15. Катализатордың бірінші қабатында SO₂-нің SO₃-ке тотығу процесінің орташа реакциялық жылдамдығын есептеп шығарыңыз. SO₂-нің SO₃-ке айналу дәрежесі 0,7 тең. Бастапқы концентрациялар көлемдік % бойынша: SO₂-9; O₂-12; N₂-79. Реакция жылдамдығы: k=2,6·10⁵.

VI – ТАРАУ ОТЫНДЫ ХИМИЯЛЫҚ ӨНДЕУ

6.1 Отынды шикізат ретінде термиялық өңдеу

Отын – табиғи немесе жасанды жанатын қабілеті бар, энергия көзі болып және өндірістерде, бірінші қатарда химиялық өндірістерге, шикізат болып есептелінетін зат. Барлық отындар агрегатты күйіне байланысты: қатты, сұйық және газ күйіндегі болып үш топқа бөлінеді. Тегіне байланысты: табиғи және жасанды болып екі түрге бөлінеді. Жасанды отындар табиғи заттарды өңдеу нәтижесінде алынады. (5-ші кесте)

Болашақта сутек және метанол мотор және энергетикалық отын қатарына енетін болады.

Отынның маңызы ерекше, ол өнеркәсіптің қай саласында болмасын, ауыл шаруашылығында, күнделікті үй шаруашылығында шешуші орын алады. Отынның сапасы: оның жылу шығару мүмкіншілігі мен және ұшқыш заттардың бөлініп шығуымен анықталады. Отынның қызу шығару мүмкіншілігі дейтініміз 1 кг (газ болса (m^3)) отынды жаққанда бөлініп шығатын жылу мөлшері.

Ұшқыш заттар отынды 850^0C температурада 7 минут бойы ауасыз қыздырғанда газ және бу қалпында бөлініп шығатын қоспа. Қатты және сұйық отындар құрамында органикалық масса (C, H және O) және минералдық бейорганикалық қоспалар болады. Органикалық масса құрамында тағы да N, S және т.б. элементтер болады. Бейорганикалық бөлімде ылғал және бейорганикалық қосылыстар – Ca, Fe, Al, K, Na және т.б. силикаттары, фосфаттары, сульфидтері, сульфаттары болады. Қатты отын жанғанда минералдық заттар көбінесе металдар оксидтері түрінде күлге айналады. Қатты отын жанғанда

сульфидтер және құрамында күкірт бар органикалық қоспалар күкірт диоксидін түзіп, газ күйіне айналады да, сульфат құрамындағы күкірт күл құрамында қалады.

Отыннің элементтік құрамын мынадай түрде көрсетуге болады: $C+H+O+N+S+W+Z$; W – ылғалдық мөлшері %; Z - күлдің мөлшері %.

Отын құрамында көміртек пен сутек неғұрлым көп болса, сол отынның жылу бергіштік қабілеті жоғары болады.

6-ші кестеде кейбір отындардың құрам мөлшері мен жылу бергіштігі келтірілген.

Отын құрамындағы ылғал және минералдық заттар отынның сапасын төмендетіп, тасымалдау құнын арттырып өңдеу технологиясын күрделендіреді (қиындатады).

5- кесте

Отын классификациясы

Агрегат- тық күйі	Тегі	
	Табиғи отын	Жасанды отын
Қатты	Ағаш, шымтезек, қоңыр көмір, тас көмір, жанатын тақтатастар	Жартылай кокс, ағаш көмір, кокс
Сұйық	Мұнай	Бензин, керосин, лигроин, соляр майы, газойль, мазут, тас көмір қара майы және олардың фракциялары
Газ түрінде	Табиғи газ, мұнай өндірісіндегі жолай газдары	Кокс газы, жартылай кокс газы, генератор газдары, мұнай өндегендегі газдар

		және т.б.
--	--	-----------

Кейбір табиғи отындардың құрам мөлшері

Отын	Органикалық масса, %		Ылғалдық, %		Күл (Z), %	S, %	Ұшқыш зат шығымы %	тығыздығы кг/дм	жағу жылуы МДж/кг	Энергия, сыйымдылығы, м/т
	C	H	O+N	W						
Торф (шым-тезек)	59	6	35	25	4,5	0,4	70	0,5	24	4,0
Қоңыр көмір	70	5,5	24,5	50	4,0	2-3	45-55	1,3	26	3,0
Тас көмір	82	5,0	13,0	3-8	6,0	2-6	8-50	1,5	34	1,3
Антрацит	95	2,0	3,0	1-1,5	6,0	1-2	8-0	1,3	34	1,1
Жанғыш тақта тастар	75	10,0	13	10-15	30-60	1,5-11	30-65	-	25-34	2,9
Мұнай	83-87	12-14	0,2-0,3	-	0,1-0,5	1-70	-	0,9	46	0,8

Әсіресе отын құрамындағы күкірттің мөлшеріне ерекше көңіл бөлінеді, күкірт отын жанғанда агрессивті, улы қосылыстар айналып тірі табиғатқа, аппараттарға, құрылыстарға тигізетін әсері өте зор.

Қатты отынды химиялық әдістермен өңдеу – олар: пирогенетикалық («пиро» – грек сөзі – «от», «генос» – туу) әдістер пиролиз (құрғақ айдау); газификациялау (газға айландыру) және гидрогенизациялау (гидрлеу).

Пиролиз – отынды ауа кірмейтін жабық реакторда қыздырғанда отын құрамындағы компоненттер құрылымы бұзылып химиялық өзгерістерге ұшырауы. Пиролиз процесіндегі негізгі химиялық өзгерістер ірі молекулалар ұсталады және ұсатылған бөлшектер одан әрі полимеризация, конденсация, деалкилдеу, арамматтану және т.б. қзгерістерге ұшырайды.

Газификациялау – 1000⁰С температурада қатты отынның органикалық массасын ауамен, су буымен немесе олардың қоспасымен шала тотықтыру арқылы жанғыш газдарға айналдыру. Жанатын газдарды өндіру арнаулы генератор деп аталатын пеште орындалатын болғандықтан оларды генератор газдары деп атайды. Генератордағы жоғарғы температура компоненттер арасындағы экзотермиялық реакциялардың жылуымен орнайды.

Гидрогенизация (гидрлеу) – катализатордың қатысуымен жоғары температурада және қысымда отынды сутекпен өңдеу. Гидрлегенде отын алғашқыға қарағанда құрамында сутек молайған жаңа сұйық, газ және қатты отындаға айналады. Мысалы, көмірден және сланцтен гидрлеу арқылы арзан сұйық және газ күйіндегі, отын және т.б. химиялық шикізаттар өндіріледі.

6.2 Көмірді кокстеу

Көмірді кокстеу 900-1050⁰С температурада ауа кірмейтін кокс пештерінде тас көмірді өңдеу әдісі. Алғашқы өнетін өнімдер: кокс және ұшқын заттар – тіке кокс газы. Шикізат ретінде 350-400⁰С температурада пластикалық күйіне ауысып берік және кеуекті металлургиялық кокске айналатын (коксталынатын) тас көмірлерді қолданады. Коксталынатын көмірді көмірлердің басқа түрлерінен араластырып дайындалған шихтаны кокстайды.

Коксхимиялық өндірісі кокспен қатар жүздеген химиялық өнімдер, химиялық өндірістерінің шикізатын, жартылай өнімдер және мономерлерді өндіреді. Коксталынатын шихтадан орта есеппен (%) – 65-80% кокс, 3-5% шайырлар, 1-1,1% шикібензол, 1-1,2% амоний сульфаты, 15-18%, 310-340 м³ газ (1 т құрғақ шихтадан) өнімдер өндіріледі.

Кокс – кеуекті қатты зат (кеуектілігі мөлшерімен 50%) қасиеттері металлургия талабына тәуелді, домна пештерінің жұмыс істеу жағдайына байланысты, кеуектіліктен басқа механикалық беріктілігі жоғары, ал жану жылуы 31400 кДж/кг кем болмауы міндетті.

Тура (тіке) кокс газы – (құрамы өте күрделі – конденцияланбайтын газдар, тас көмір шайырлары, бензол көмірсутектері және су буынан құралған қоспалар) кокс пешінен шығынын бу мен газдар қоспасы. Тура кокс газы құрамындағы шайырларды, бензол көмірсутектерін, суды конденсацияланғаннан және аммиакты адсорбциялағаннан кейін газ күйінде қалған газ қоспаларын – кері кокс газы деп атайды, оның құрамы (көлем %) : Н₂ – 54-59; СН₄ – 23-28; СО – 5,0-7,0; N₂ –3-5; C_mH_n –2-3; СО₂ – 1,5-2,5; О₂ – 0,3-0,8, жану жылуы – 16700-17200 кДж/м³.

Кері кокс газы кокс және домна пештерін қыздыруға, көбінесе химиялық шикізат ретінде қолданылады.

Кокс шайырларының құрамында мыңдаған дербес (жеке) қосылыстар бар, солардың 300-ге жақынын жеке бөліп алуға болады. Кокс шайырын алғашында фракцияларға бөліп, олардан дербес заттарды және олардың қоспасын (майлар) өндіреді.

Шикі бензол – жеңіл ароматтық көмірсутектерінен құралған күрделі, тіке кокс газынан кокс шайырымен бірге конденсацияланбайтын, қайнау температурасы үлкен маймен сіңіріліп бөлінетін қоспа.

Кокс пештері – 70-тен астам камерадан тізілген жоғары температураға төзімді реакторлар батареясы. Пешті сыртынан қыздырады, отын қатарында: домна, кері кокс немесе генератор газдарын қолданады. Әр камераның ұзындығы – 14 м, биіктігі – 4,3 м, ені – 0,4 м.

Камераның ішкі қабырғасы динас кірпішімен қапталған. Тас көмірді кокстау 13-14 сағаттан кейін аяқталынады. Оңтайлы температура $900-1100^{\circ}\text{C}$ аралығында. Кокстеу процесі – периодтық процесс, 13-14 сағаттан кейін кокс камерадан шығарылып сумен суытылады.

Кокстеу процесінде үздіксіз бөлінетін кокс газы құрамындағы қажетті құнды компоненттерді айырып алу үшін технологиялық сұлбаға жіберіліп химия-физикалық әдістермен өңделінеді.

Кокс газын қайта өңдеу – үздіксіз тура кокс газы 800°C температурамен газ жыйнағышқа келіп «шайыр бетіндегі» сумен 70°C -ға дейін салқындатылынады («шайыр бетіндегі» салқын су газ жыйнағышқа жоғарыдан шашырап, оны салқындатады). Газдар, булар, су және концентрацияланған шайыр қоспалары сеператорға келіп тығыздылығына байланысты сұйық және газ-бу қоспасына бөлінеді. Сұйық фракция тұндырғышқа құйылып, газ

фракциясы тоңазытқыштан өтіп 30⁰С температурада электрсүзгіде тұман күйіндегі шайырдан тазартылады. Газ тоңазығанда бу күйіндегі су, аммиак және фенол конденсацияланып бөліп алу мақсатымен газ қоспасын су буымен – 60⁰С қыздырып (реакцияны жылдамдату үшін) 75%-ды күкірт қышқылымен сатураторда барботаж әдісімен (NH₄)₂SO₄–ке айналдырады.

Бензол көмірсутектерін газ құрамынан айырып алу мақсатымен газды салқын тоңазытқышта жанастырып салқындатады, газбен жанасқан су газ құрамындағы күкірт қышқыл тамшылары мен қатты нафталинді газдан айырып алады. Салқындаған газ шайыр орналасқан мұнарада соляр немесе тас көмір майларымен жуылады – бензол көмірсутектері майда физикалық адсорбцияланып мұнараның төменгі шетінен бөліп алынып дистилляциялау әдісімен «шикі» бензолға және алғашқы қалпына келтірілген жұтқыш майға бөлінеді.

Мұнарадан шыққан газ – «кері кокс газы» деп аталып күкіртті сутекпен және басқада күкіртті қосылыстардан тазартылып кокс немесе металлургия пештерін қыздыруға отын ретінде қолданады. Қазіргі уақытта «кері кокс газдан» – этилен, метан, көмір (II) оксидін және сутекті фракциялап бөліп алып, оларды химиялық шикізат ретінде қолданады. Газ қоспаларын алдымен СО₂-нен тазартып (натр сілтісімен жуып), терең тоңазыту әдісімен әр фракцияны конденсациялану температурасына сәйкес жеке бөліп алады.

«Шайыр бетіндегі су» құрамында: еріген күйіндегі аммиак және оның тұздары (NH₄)₂CO₃; NH₄CN; (NH₄)₂S; NH₄Cl; NH₄CNS; (NH₄)₂SO₄ болады.

Аммиакты айырып алу мақсатымен су буымен жанастырып қыздырады және әк сүтімен өңдейді. «Шайыр бетіндегі суда» еріген түріндегі фенол болады, оны өткір

су буымен айдап натрий сілтісінің ертіндісінен өткізіп феноляттарға айналдырады.

Тас көмір шайыры: құрамында 300-дей әртүрлі заттар бар күрделі сұйық қоспа, олар: % бойынша нафталин 5-10; фенантрен 4-6; карбазол 1-2; антрацен 0,5-1,5; фенол 1,5-3,5; крезол 0,6-1,2; пиридиндер негіздері 0,5-1,5; аз мөлшерде бензол, толуол, ксилолдар, 50-60% жоғары температурада қайнайтын ауыр молекулалық өнімдер. Фракцияларға айдағанда қалатын қалдық – ПЕК (электродтар дайындауға, изоляторлар дайындауға және т.б.) өндіріс орындарында қолданады.

«Шики» бензол – құрамында % бойынша: күкіртті көмірсутек және жеңіл қайнайтын көмірсутектер 1,6-3,4; бензол 59,5-78,3; бензол гомологтары 12-21 және т.б. қосылыстардан құралған қоспа. Фракциялау әдісімен: күкіртті көмірсутек, бензол, толуол, ксилол, ауыр бензол (сольвентер) өндіріледі.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (1-2):

1. Отынның классификациясы қандай?
2. Қатты отынды химиялық жолмен өңдеу әдістері қандай?
3. Көмірді кокстеу дегеніміз не?
4. Тура кокс газының құрамы қандай?
5. Кері кокс газының қолдану аймақтары қандай?
6. Тас көмір шайырының құрамы қандай?

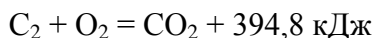
6.3 Қатты отынды газға айналдыру

Қатты отынға сапасы төмен қатты отындарды: шымтезек, сапасы төмен көмірлер, тақтатастар, жартылай кокс, ағаш қалдықтары және т.б. ұшыратады. Газға

айналдыру нәтижесінде генератор аппаратында отынның органикалық массасы генератор газына айналып, минералдық бөлімі қатты қоқыр түзеді.

Генератор газының құрамы және қасиеттері үрлеуге қолданылатын тотықтырғыш агентке және газгенератордың жұмыс істейтін режиміне тәуелді.

Ауа генератор газы – қыздырылған жоғарғы температурадағы отын арқылы ауа үрлегенде енеді. Генератордың астыңғы жағында әуелі көмір қышқыл газы түзіліп:



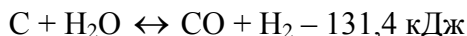
Ол генератор бойымен жоғары көтерілгенде қызған көмірмен тотықсызданады:



Түзілген газдың құрамы 4-ші кестеде келтірілген.

Реакцияның біріншісінде бөлініп шығатын жылу, екіншісіне керектіден анағұрлым артық, сондықтан отын өнебойы қызған күйде болады.

Су газы – генератор ішіндегі қызған отынның ара-арасымен су буын үрлегенде түзіледі:

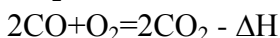
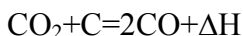


мұнда әрі көмір оксиді, әрі сутек түзілгендіктен оның жану жылуы жоғары. Су газы құрамындағы сутекті ажыратып алу үшін де қолданылады. Су газы түзілу реакциясы эндотермиялық реакция, сондықтан генератор тез суыйды.

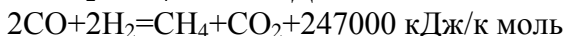
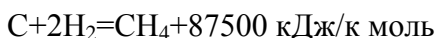
Олай болса генераторға бірде ауа, бірде су буын үрлеп, бірде ауа газын, бірде су газын алады, сонда аралас

газ шығады : 30% CO; 16% H₂; 4% CO₂; 2,0% CH₄; 48% N₂ (Q=6300 кДж/м³ жану жылуы).

Генераторда негізгі «біріншілікті» реакциядан басқа «екіншілікті» реакциялар жүреді, олардың маңыздылары:



Қысымы жоғары болса «екіншілікті» реакция нәтижесінде метан түзіліп көлем кішірейеді:



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, қоқыр төменде орналасқан тор арқылы шыңарылады.

Газға айналдыру процесінің негізгі мақсаты: а) күкіртті мол қатты отындарды газға айналдырып, газды ыстық күйінде күкірт қосындысынан тазарту, (жылу электрстанцияларында отынды жаққанда бірінші сатысы),

б) химиялық шикізат – сутекті, тотықсыздандырғыш газдарды және синтезгазды алу, в) табиғи газдардың орнына жұмсалатын жану жылуы жоғары газдарды алу, газы жоқ аудандарды газбен қамтамасыз ету үшін арзан бағалы отындарды болашақта газға айналдыру.

1888 жылы Д.И.Менделеев көмірді жер бетінде шығармастан сол жатқан жерінде жанғыш газға айналдыруға болады деген идея ұсынған. 1913 жылы

В.И.Ленин бұл идеяны ұнатып қолдаған болатын, ал 1918 жылы оны «қазіргі техникалық ұлы міндет» – деп жариялап, азамат соғысы жүріп жатса да, көмір өнеркәсібі қызметкерлеріне осы идеяны іске асыруды тапсырған болатын. 1932 жылы Донбаста (Лисичанск), жер жүзінде бірінші болып жер астынан газ жасап шығару станциясы салынып, 1934 жылы алғаш газ берілді, Көмірді газға айналдыру үшін, көмір қойнау қыртысына екі штрек (ұңғыма) бұрғылайды, ара қашықтығы 25-30 м штрек аралығындағы көмірді газға айналдыру үшін, бір жағынан қыздырылған ауа, иә оттегі пен су буының қоспасы үрленеді, екінші жағынан жер астында түзілген жанғыш газ жер бетіне шығарылып газгольдерлерде жиналады. Жер асты генератор газының құрамында %: CO – 1,5; N₂-50; CO₂-18; H₂-13; CH₄-4 болады, Q=3000-4000 кДж/м³.

Көмірді гидрогендеу

Көмірді гидрогендеу - отындарды химиялық өңдеудің үшінші әдісі, яғни отыннан мұнай өнімдерінің орнына жұмсалатын тікелей жасанды сұйық отын алу. Бұл әдіс қатты отын молекулаларының аралық оңай үзілетін байланыстарын жоғары температурада, қысымда, катализатор қатысуымен гидрлеуге негізделінген. Органикалық масса құрамында үлкен молекулалы қосылыстар ұсақ молекулалы көмірсутектерге айналады. Жоғары температурада және қысымда сұйық фаза пайда болады, ол гидрленеді. Гидрлеу процесінде қосымша құрамында күкірт, оттегі және азот бар қосылыстар да гидрленеді. Осы процестердің салдарынан пайда болған жеңіл көмірсутектерінің қрамындағы S, O және N азайып H₂S, H₂O және NH₃ түрінде бөлініп шығады (кесте-7).

Генератор газдарының құрамы

Үрлеу	Генератор газы	Газ құрамы; көлемі %					Жану жылуы кДж/м ³
		CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	
Ауа	Ауа газы	30	5,0	4,0	1,9	60	4950
Су буы	Су газы	36	50	8,0	-	6,0	10000
Ауа+ су буы	Аралас газы	30	16	4,0	2,0	48	6300
Су буы+ оттек	Оттек бу газы	66	31	1,0	1,0	1,0	9850

Гидрлеу процесі 380-550⁰С температурада және 20-70 МПа қысымда жүреді. Катализатор ретінде MoS₃, Fe, Cr және басқа металдардан құралған активтеуші заттардан құралған күрделі масса қолданылады.

Гидрогендеу әдісімен жану жылуы жоғары газ өндіруге болады. Көмірді 500-750⁰С температурада, 3,5-5 МПа қысымдағы сутекпен катализатор қатысуымен гидрогендейді. Осы жағдайда пайда болған метанды су буымен конверсиялап синтез-газға және сутекке айналдырады. Сутекті қайтадан гидрогендеу процесіне қолданады. Қалған газдар жоғары сапалы жанатын газдар немесе химиялық шикізат ретінде де қолданады. Метанды конверсиялау процесінде атом реакторының қалдығын 950⁰С температурадағы жылутасымалда-ғышқа пайдалануды ескерген жөн.

Сұйық отынды химиялық әдіспен өңдеу

6.5.1 Мұнай және мұнай өнімдері

Мұнай және мұнай өнімдерін өндегендегі негізгі мақсат: отын; майлағыш майлар және мұнайхимия өндірістеріне қажетті көмірсутектер шикізаттарын алу, мұнай өнімдерін өндегенде әр түрлі әдістерді пайдаланып шикізатты шығынсыз толық іске асыру.

6.5.2 Мұнай және мұнай өнімдерінің қасиеттері және құрамы

Мұнай – құрамындағы парафин (алкан), нафтен (циклан) және ароматтық көмірсутектерден құралған күрделі қоспа. Мұнай құрамындағы парафин көмірсутектері газ, сұйық және қатты (ерітінді) күйінде болады, нафтен көмірсутектері – циклогексан және

циклогептан қатарлары түрінде, ароматтық көмірсутектер - бензол және оның гомологтары. Ароматтық көмірсутектер аз мөлшердегі үлесте болады. Мұнай құрамында көмірсутектерден басқа оттегі, күкірт, азот, қосылыстары аз мөлшерде болады. Ерекше көңіл бөлетін қоспа қосылыстары: нафтен қышқылы, фенолдар және тағы басқа күкірт қосылыстары – меркаптандар, хиолин, аминдер және т.б. қосылыстар.

Мұнай негізінде көміртек (80-85%) және сутек (10-14%)-дан құралған, оттегі (0,1-1,0%) (0,1-3,0%), ванадий, никель, титан, калий, фосфор, германий және т.б. элементтер де мұнай құрамында болатыны анықталды.

Мұнай тығыздығы – 820-900 кг/м³, орташа молдік масса салмағы 250-300, жылу бергіштік қабілеті – 4000-4400 кДж/кг, қайнау температурасы 100⁰С-тан төмен, қату температурасы – 20⁰С-ен +20⁰С-ға дейін.

Мұнайды классификациялау: 1) парафинді (Баку, Эмба мұнайы), 2) нафтен-парафинді (Грозный, Сурухин мұнайы), 3) нафтен-ароматтық (Майкоп мұнайы), 4) парафин-нафтен-ароматтық (Майкоптың кейбір мұнайы).

Мұнай құрамындағы күкіртке байланысты, аз күкіртті - 0,5%, күкіртті – 0,51-2,0% және көп күкіртті – 2%, мұнай құрамындағы парафиндерге байланысты: аз парафинді – 1,5%-ға дейін, парафинді – 1,5-6,0% және жоғары парафинді - 6<0% болып бөлінеді.

Мұнай құрамында тағы механикалық қоспалар да болады, олар: су, құм, топырақ (жерден қосылады), минерал тұздар, күл және т.б. Мұнай құрамындағы су екі түрде болады, тұндыру арқылы оңай бөлінетін және тұрақты эмульсия түрінде, арнаулы әдістермен мұнайдан бөлінетін болып, минерал тұздар мұнай құрамындағы суда еріген қалпында (MgCl₂, CaCl₂) болады.

Мұнай өңдеу арқылы өндірілетін өнімдер : сұйық және газ күйіндегі отындар, майлағыш майлар, еріткіштер, парафин, вазелин жеке көмірсутектер және т.б.

Отындар тұтыну қажеттілігіне байланысты: бензиндер, трактор, дизель және реактивтік немесе трубореактивтік түрлерге бөлінеді.

Бензиннің сапасы детонация беріктігімен көрсетіледі, яғни октандық санмен анықталады. Октандық сан – мотор отынның детонацияға қарсы қасиетін сипаттайтын сан. Октандық санды өлшейтін бірлік есебінде әртүрлі мөлшерде араласқан изооктан $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ мен гептанның $(\text{C}_7\text{H}_{16})$ қоспасы алынады. Шартты түрде изоктанның октандық саны 100-ге, гептандікі 0-ге тең деп есептеледі. Егер сыналған октанның октандық саны 80-ге тең болса, оның ауамен қоспасы 80% изооктаны, 20% гептаны бар қоспа детонацияланады деген. (Детонация - өте тез өтетін экзотермиялық химиялық процесс, жылдамдығы дыбыс жылдамдығынан артық).

Төменгі октандық санды бензин құрамында нормаль құрылыстағы алкандар болады. Бензиннің октандық санын жоғарылату мақсатымен бензин құрамындағы көмірсутектерін өзгертеді немесе изооктан, триптон, кумол (изопропилбензол) және т.б. араластырады, осы сияқты антидетонаторлар $(\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ тетраэтилқорғасын) қосылады. Тетраэтилқорғасынды бром этилі және монохлор нафталинмен қоспа түрінде (этил сұйығы «эс» деп аталынады) қосады. Бір кг бензинге 4 мл «эс» қосқанда бензиннің октандық саны 70-тен 80-ге дейін көтеріледі.

Трактор отыны: керосин (октандық саны 40-ан төмен болмауы тиіс).

Дизель отыны: газойль, керосин, соляр майымен керосин қоспасы;

Қазан отыны: крекинг қалдықтары.

Керосин құрамындағы парафин – нафтен көмірсутектері мол болғандықтан химиялық беріктігі және жанғанда бөлінетін жылуы жоғары; күйік аз мөлшерде пайда болады.

Майлағыш майлар – үлкен молекулалы көмірсутектерінен (парафиндер, нафтендер, ароматтылар) және аз мөлшерде шайыр мен асфальт (құрылыс материалы. Табиғи асфальт мұнайдағы ұшқыш бөлімдері кеткеннен қалған, жасандысы – битум мен қатты материалдардың қоспасы) тәріздес заттардан құралған қоспа.

6.5.3 Мұнайды және мұнай өнімдерін өңдеу әдістері

Мұнай құрамында әр түрлі механикалық қоспалар болатындықтан өңдеу алдында мұнайды сол қоспалардан тазартады.

Тереңнен жер бетіне шыққан мұнай құрамынан «жолай» газын бөліп алып, газ құрамындағы бензин газын соляр майымен адсорбциялау немесе активтелінген көмірге адсорбциялау әдістерімен бөліп алады. Минерал тұздарды жылы сумен шайқап бөледі. Суды және механикалық қоспаларды тұндыру әдісімен бөледі. Эмульсия күйіндегі суды дэмульгаторды (нафтен қышқылының тұздарын қолданады) қосып немесе электрсусыздандыру (30-40 мың В кернеулі айнымалы ток көзіне жалғасқан электродтардың арасынан эмульсия күйіндегі жылы су өткенде эмульсия бұзылады, су тамшылары іріктелініп тұндырғанда мұнайдан жеке бөлінеді) әдістерімен мұнайдан бөледі.

Мұнайды механикалық қоспалардан тазартып, келесі физикалық әдіспен құрамындағы көмірсутектерінің физикалық қасиеттерінің әр түрлі болуына байланысты (қайнау температурасы, кристалдану қабілеттігі, ерігіштігі

және т.б.) жеке фракцияларға жіктейді. Көп қолданатын әдіс – мұнайды және мұнай өнімдерін тіке айдау.

Химиялық әдістер – температура, қысым және катализатор әсерінен мұнай және мұнай өнімдерінің құрамындағы көмірсутектерінің терең өзгеріске (деструкцияға) ұшырауына негізделген. Химиялық әдістердің көп қолданылатындары әртүрлі крекинг әдістері.

Негізгі аппараттар. Мұнайды және мұнай өнімдерін өңдеу процестері негізінде екі сатыда орындалады: 1) Жоғары температураға дейін қыздыру. 2) Өнімдерді жіктеу. Кейбір химиялық әдістерде катализдік процестер қосымша қосылады. Көбінесе құбыр пештерінде құбыр қабырғасы от жалының немесе қызған газ жылуын конверциялау және радиациялау (сәулелендіру) процестерінің әсерінен қызады.

Мұнай өнімдерін жіктеу, айдау әр түрлі ректификациялау құбырларында ректификациялау әдісімен орындалады. (Ректификация – қайнау температуралары жақын сұйық заттарды буға айналдыру әдісімен бір-бірін бөліп тазарту).

Ректификациялау құбырлары көтеріңкі қысымда, атмосфералық қысымда және вакумделінген жағдайда жұмыс істейді.

Мұнай өңдейтін катализдік процестер әр түрлі конструкциялы аппараттарда жүреді, (үздіксіз қазғалыстағы катализатор қондырылған контакт аппараттары немесе қайнаушы қабатта катализатор орналасқан аппараттар).

Мұнайды физикалық әдіспен өңдеу (мұнайды тікелей айдау) – қайнау температураға тәуелді мұнайды фракциялауға негізделінген әдіс. Мұнайды фракциялау құбыр пешінде 300-350⁰С температурада атмосфера қысымында буға айналдырып ректификациялау құбырына

жібереді, құбырда көмірсутектердің қайнау температурасына байланысты: 170⁰С дейін бензин (14,5%) 100-200⁰С аралығында лигроин (7,5%), 200-300⁰С аралығында керосин (1,8%), 300-350⁰С аралығында газойль (5%) және мазут (55% фракцияларына жіктелінеді.

Бензиннің құрамында негізінен парафин және нафтен көмірсутектері болуына байланысты оның сапасы төмен, октандық саны 50-78 шамасында, бензин шығымы 14,5% болады, этил сұйығын қоспа бензиннің октан саны 87-95-ке жеткізеді.

Мазут фракциясы қайтадан тікелей айдауға түседі – ол үшін екінші сатыдағы қатар орналасқан вакуум жағдайында жұмыс істейтін құбыр пешіне келтіріліп 400-420⁰С температураға қыздырып буға айналдырған күйінде екінші фракциялау құбырында: 230-250⁰С температура аралығында (ұшқыш) майы (10-12%), 260-305⁰С аралығында машина майы (5%), 315-325⁰С аралығында жеңіл цилиндр (3%), 350-370⁰С аралығында ауыр цилиндр (7%) майлары бөлінеді де 27-30%) мөлшерінде гудрон қалдық түрінде қалады.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (3-5):

1. Генератор газының құрамы мен қасиеттері неге тәуелді болады?
2. Газ айналдыру процессінің мақсат-тары қандай?
3. Көмірді гидрогендеудің ерекшелік-тері неде?
4. Мұнай өнімдерінің құрамдары мен қасиеттері қандай?
5. Мұнайды қалай классификациялай-мыз?
6. Мұнайды өндегенде қандай өнімдер өндіріледі?
7. Отынды тұтыну қажеттігіне байланысты қалай жіктейді?

8. Мұнайды және мұнай өнімдерін өңдеу әдістері қандай?

6.6. Мұнайды және мұнай өнімдерін жоғары температурада химиялық әдістерімен өңдеу

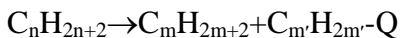
«Крекинг» (ағыл. тілі «to crack» – ажырату, үзілу) жалпы түсінік бойынша – мұнайды айдап, оның жеңіл фракцияларын көбірек алу процесі. Крекинг процесі кезінде ірі молекулалар уақталынады және онымен қатар екіншілік процестер нәтижесінде жаңадан ірі молекулалар да түзіледі.

Крекинг процесі ұсақталу механизміне байланысты мынадай жікке бөлінеді:

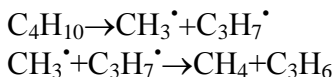
1. С-С байланысы үзілуінен молекулалардың ұсақталуы.
2. С-Н байланыстың үзілуі дегидрлеу процесінің әсерінен болады.
3. Изомерлену.
4. Синтездеу реакциялары (полимерлену, циклдену, конденсациялау).

Реакцияның алғашқы екі түрлері –эндотермиялық біріншілік процестер (көмірсутектері ұсақталынады немесе крекингтелінеді), соңғы екеуі – экзотермиялық және екіншілік процестер,бұл реакциялардың бастапқысы бірінші қатарда жүретін реакциялар өнімі.

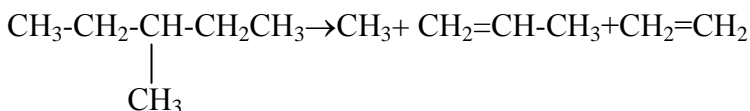
Парафинді көмірсутектердегі С-С байланысын активтеу энергиясы орта есеппен 297277 Дж/моль, С-Н байланысын активтеу энергиясы 385204 Дж/моль, демек С-Н байланысы С-С байланысынан көп берік, сондықтан парафин көмірсутектерін крекингтегенде С-С байланысының үзілуі басым болады. Жалпылай көрсеткенде бір молекулардан екі жаңа кіші молекула түзіледі:



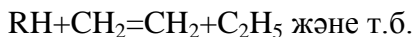
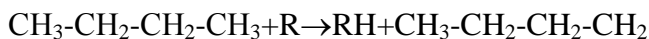
біреуі қаныққан, екіншісі қанықпаған көмірсутектер, (теңдеудегі $m+m'=n$), керекінг процесі тізбекті түрде жүреді. Молекулалардың шетіндегі С-С байланыс ортасындағы С-С байланысынан беріктеу, сондықтан көбінесе ортадағы байланыс үзіліп, екі радикал түзеді. Түзілген радикалдар сутек атомдарын бірінен екіншісіне ауысытырып, екі түрлі молекулалар түзеді – қаныққан және қанықпаған көмірсутектер, мысалы:



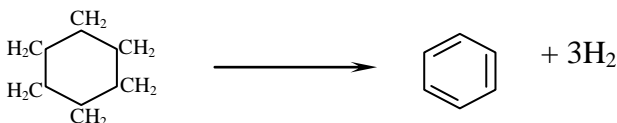
Егер радикалдар сутектерін араластырып үлгермесе, үлкен радикалдар тым қысқа мезгіл ішінде ыдырап, қанықпаған көмірсутектерін және ұқсас радикал түзеді және т.б. Мысалы:



Ұқсас радикал, алғашқы молекуламен соқтығысып, қаныққан молекулаға айналады, алғашқы молекула да күрделі радикалға айналады және т.б. Осылай тізбекті реакция жүріп, қаныққан және қанықпаған көмірсутектер түзеді, мысалы:

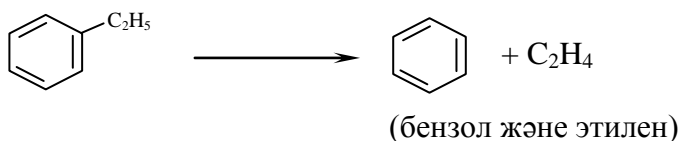


Нафтен көмірсутектерінің дегидрле-нуінен ароматты көмірсутектері түзіледі, мысалы, циклогексанның дегидрленуінен бензол түзіледі:



және аз шамада изомерленеді.

Ароматты көмірсутектер $C_{ар}$ - $C_{ал}$ байланыстары үзіліп ароматты және қанықпаған көмірсутектерін түзеді:



Осымен қатар ароматты көмірсутектер конденсациялануы мүмкін, бұл процесс - кокс түзілуінің көзі.

Крекинг нәтижесінде түзілген қанықпаған көмірсутектер бір-бірімен конденсация және циклизация реакцияларына қатысып, сонымен қатар алғашқы заттармен реакцияласып, ароматты және басқа да күрделі көмірсутектер түзеді. Нафтен, ароматты және қанықпаған көмірсутектерінің өзгеріске түсу механизмі қаныққан көмірсутектерінің механизмі сияқты – тізбекті механизм.

Қазіргі уақытта мұнайды және мұнай өнімдерін терең деструкциялау әдісімен өңдеудің екі түрлі әдісі бар: 1) Крекинг; 2) Риформинг.

Риформинг крекингтің бір түрі, айырмашылығы – бастапқы шикізаттарында. Крекинг процесінде шикі зат ретінде мұнайдан өндірілген мазуттан басқа фракцияларын қолданады. Крекинг өнімдері: бензин, газдар, крекинг қалдығы.

Риформинг процесінің шикізаты: октан саны төмен бензиндер немесе лигроиндар, осылардан октан саны жоғары бензиндер немесе химиялық синтезде қолданылатын шикізаттар өндіріледі.

Крекинг немесе риформинг катализаторсыз жоғары температурада жүргізілетін болса – *термокрекинг* немесе *термориформинг* деп аталады. Катализатордың қатысуымен жүрсе – *катализдік крекинг* немесе *катализдік риформинг* деп аталады.

Термокрекинг 450-650⁰К температурада және 7 МПа қысым жағдайында жүреді.

Крекинг процесіне негізгі әсерін тигізетін факторлар: температура, қысым және реакция зонасында болу уақыты.

Парафин көмірсутектерінің термоберіктігі гомолог қатары өскен сайын төмендейді, демек қыздырғанда ең алдымен көмірсутектерінің ең ұзын тізбегі үзіледі. С-С байланыстың үзілуі температура жоғарылаған сайын тізбектің шегіне жылжиды. Ірі молекуланың ұсақталуы нәтижесінде берік қысқа тізбекті көмірсутектер түзіледі, ең соңында, егер ең соңғы тізбектегі байланыс үзілсе метан түзіледі. Метан 820⁰К-нен жоғары температурада көміртекке, сутекке ыдырайды. 500⁰К-нен төмен температурада метан және нафтен көмірсутектері берік болса, жоғары температурада ароматты және олефин көмірсутектерінің беріктілігі басым.

Температура крекинг процесінің жылдамдығына да әсер етеді. Температура жоғарылаған сайын крекингтің жалпы жылдамдығы өседі. Жеке көмірсутектер топтарының өзгеру жылдамдығы мынадай қатарға орналасады: - парафиндер – нафтендер – ароматты көмірсутектер. Демек температураның өсуі, газ өнімдерін және (алғашқы шамамен салыстырғанда) бастапқы шикізат құрамындағы ароматты көмірсутектерді және олефиндерді көбейтеді.

Термокрекинг процесіндегі температураның жоғарғы шегі – кокс түзілгенге дейін.

Қысымның екі түрлі әсері бар: біріншіден ыдырау процесіне кері әсер етсе, екіншіден ауыр салмақты бензин шығымын төмендететін көмірсутектердің түзілуіне кедергілік көрсетеді. Осы себептен сұйық өнімнің шығымын жоғарылату үшін крекинг процесін көтеріңкі (жоғарылау) қысымда жүргізеді де, газ өнімін арттыру мақсатпен процесті төмендеу қысымда жүргізеді.

Бензин шығымына бастапқы шикізаттың жоғарғы температура зонасында болу уақыты да әсерін тигізеді. Әр температураның өзіне лайық оңтайлы уақыты болады, тым ұзақ уақыт қосымша процестердің тууы мүмкіндік береді.

Крекинг бензиннің құрамында, тікелей айдау әдісімен өндірілген бензинмен салыстырғанда, изоқұрылысты және ароматты көмірсутектер жоғары болуынан крекинг бензинінің октан саны 70-тен жоғары. Тағы бір ерекшелігі бензин құрамында қанықпаған көмірсутектердің болуы, бензиннің тұрақтылығын төмендетеді, термокрекинг процесінің нәтижесінде бөлінетін крекинг газ құрамында көп мөлшерде қанықпаған көмірсутектер (этилен, пропилен және бутилендер) болғандықтан органикалық өндірістерде шикізат ретінде қолданады.

Катализдік крекинг процестерінде мұнай өнімдерінен (соляр майын және керосин фракциясын) сапалы бензиннің шығымын арттыру мақсатымен катализатор қолданады. Катализатор реагенттерінің активтену энергиясын төмендетуінің нәтижесінде крекинг процесінің жылдамдығын термокрекинг процесінің жылдамдығынан арттырады және крекинг жағдайын жұмсартыады (температура 450-520⁰С, қысым 0,1-0,2 МПа).

Катализатор ретінде жоғары дамыған бетті алюмосиликат қолданылады (цеолиттер – табиғатта

кездесетін алюмосиликаттар, құрамы өте күрделі, кристалды заттар). Катализдік крекинг процесінде үзілу (ұсақталыну) реакцияларымен қатар изомерлену және өзара сутекті бөлісу реакцияларыда жүреді (дегидрлену және гидрлену). Парафинді көмірсутектер крекингтелгенде жеңілдеу қаныққан және қанықпаған көмірсутектер түзіледі.

Қанықпақан көмірсутектер изомеризацияланып, тармақталған тізбекті көмірсутектеріне, осымен қатар тұйықталынып, ароматты көмірсутектер түзеді. Нафтен көмірсутектері ароматты көмірсутектерге айналады. Ұзын тізбекті ароматты көмірсутектер крекинг жағдайында дезалкилденіп (дезалкилдеу – алкилсіздену органикалық қосылыстарда O, N, S, C және басқамен байланысқан алкил топтарын үзіп алу процесі) бензол және қанықпаған көмірсутектерді түзеді.

Ароматты көмірсутектер конденсацияланғанда кокстеу процесі жүріп, кокс пайда болып катализатор бетіне кокс қапталынып осы себептен катализатор активтілігі төмендейді. Катализаторды регенерациялау 550-600⁰C температурада ауа үрлеп коксты күйдіру әдісімен орындалады. Регенерация және крекинг процестері кезектесу әдісімен орындалады. Өндіріс орындарында катализатор қабатының жағдайына тәуелді катализдік крекинг процесі: “қайнау қабатындағы” және жылжымалы катализатор деп аталатын екі жікке бөлінеді. Өндіріс орындарының көпшілігінде қайнау қабатындағы катализатор әдісін қолданады.

Крекинг және катализаторды регенерациялау бір агрегатта болады: жоғарғы жағы - реактор, төменгі жағы - регенератор.

Катализдік крекинг бензиннің құрамында көп мөлшерде ароматты және изопарафинді көмірсутектер болғандықтан октан саны 78-80, этил сұйығын қосып 90-

95-ке жеткізуге болады. Катализдік бензин құрамында қанықпаған көмірсутектері болмағандықтан оның тұрақтылығы өте жоғары. Катализдік крекинг газының шығымы 12-18% мөлшерінде, құрамында қаныққан және қанықпаған көмірсутектер (C_1 -ден C_5 -ке дейін) болғандықтан олардың бәрін органикалық заттар өндіретін өндіріс орындарында шикізат ретінде қолданады. Соңғы жылдары 6 МПа қысымда 350-450⁰С температурада алюминий оксидіне немесе алюмосиликатқа қондырылған Ni, W, Co, Mo катализаторларының қатысуымен болатын крекинг процесі дами бастайды. Гидрокрекинг әдісімен күкіртті мұнайды өндіргенде бензин құрамындағы күкірт азайып, көпшілігі күкіртті сутекке айналып газ күйінде бөлінеді.

Катализдік риформинг – мұнайды тікелей айдау әдісімен өндірілген бензин және лигроин өнімдерін қайта өңдеу, катализдік риформинг мақсаты – бензиннің октан санын жоғарылату және жеке ароматты көмірсутектерді: бензол, толуол және ксилол өндіру. Риформинг процесінде катализатор бір мезгілде циклогександарды дегидрлеп, ароматты көмірсутектерге, парафиндерді олефиндерге айналдырады, нормальді парафиндерді дегидроциклдеп ароматты көмірсутектерге, нормальді парафиндерді изомерлендіріп, изопарафиндерге айналдырады. Осы күрделі процестер бензин құрамындағы ароматты көмірсутектерді, тармақталған құрылысты парафиндерді көбейтеді.

Риформинг гомолитикалық (ковалентті байланыс түзетін электрон қосағын ажыратып, химиялық байланысты үзіп жүретін реакциялар) және гетеролитикалық реакциялар комплексі, бифункционалды катализаторлармен жылдамдайтын процесс. Риформинг екі типке бөлінеді – платформинг және гидроформинг. Платформинг процесі фторланған алюминий оксиді

қондырылған платина катализаторларының қатысуымен жүреді, платина гомолитикалық реакцияларындағы электрондардың ауысуын жылдамдатады, ал фторланған алюминий оксидіндегі қышқыл орталығы қышқылдық – негіздік әрекеттесу жылдамдығын арттырады. Процесс қозғалмайтын катализатор қабатында 480-510⁰С және құрамында сутек араласқан газ қысымының 2-4 МПа шамасындағы жағдайда өтеді. Осы жағдайдағы процесс негізгі өнімдері: бензол, толуол және ксилол, 5 МПа қысымда өндірілген бензиннің октан саны 96, этил сұйығы қосылса – 100 немесе одан да үлкен. Платформинг бензині тұрақты, себебі – бензиннің құрамындағы олефиндер және күкіртті қосылыстар гидрленген. Катализдік риформинг процестерінің нәтижесінде сұйық өніммен қатар құрамында: сутек, метан, этан, пропан, бутан араласқан газ бөлінеді, ол көмірсутектер органикалық және аноорганикалық синтездерде қолданылады – (ароматты, метанолды және т.б. қосылыстары синтездеуге). Катализдік риформингте газ шығымы шикізат салмағына есептегенде 5-15% болады.

Гидроформинг алюмомолибден катализаторының жалған сұйықталған қабатында 1,7-1,9 МПа қысымында сутек араласқан газдардың тигізетін әсерімен жүретін технологиялық процесс, процесс нәтижесінде өндірілген сұйық өнім ректификацияланады.

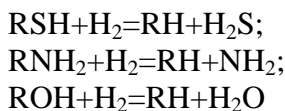
6.7 Мұнай өнімдерін тазарту

Мұнай өнімдерінің қрамында оңай шайырланатын қанықпаған көмірсутектер және құрамында оттегі, азот және күкірт элементтері бар қосылыстар өндірілген өнімнің сапасын төмендетеді, осылардан тазартудың әдістері: қышқыл және негіздермен тазарту, соңында

сумен шайқау, гидротазарту, адсорбциялау және абсорбциялау тазарту әдістері.

Қышқылдармен тазарту – мұнай өнімдерінің құрамындағы қанықпаған көмірсутектерінен және азотты негіздерден тазарту мақсатпен аз мөлшерде күкірт қышқылдарымен өңдейді. Соңында нафтен қышқылынан және күкірт қышқылының қалдығынан тазарту үшін сілтімен өңдейді. Ең соңында сумен жуылады. Қышқылмен өндегенде қалған қалдық – қышқыл гудрон деп аталады, сілтімен өндегендегі қалдық – сабын – нафт (нафтен қышқылының натр тұзы).

Гидротазарту – катализдік тазарту әдісі, алюмо-кобальт-молибден катализаторының қатысуымен 380-420⁰С температурада 3,5-4 МПа қысымда сутекпен гидрлеуге негізделген. Мұндай жағдайда қанықпаған көмірсутектер қанығады (өнімнің тұрақтылығы артады), күкірт, азот және оттегі бөлінетін күкіртті сутек, аммиак және су түзеді:



Мұнай өнімдерін адсорбциялау және абсорбциялау тазарту әдістерінің мәні – мұнай өнімдерінің құрамындағы зиянды қоспаларды адсорбенттерге (силикагель-ағартқыш саз, т.б.) талғамды адсорбциялау.

Мұнай өнімдерін адсорбенттермен жанастырғанда күкіртті, азотты, оттекті қосылыстармен бірге асфальттар және т.б. қоспалар адсорбенттерге адсорбцияланып бөлінеді. Немесе талғамды қабілеті бар еріткіштермен (нитробензол, фурфурол және т.б.) адсорбциялау.

Мұнай өнімдерінің тұрақтылығын арттыру мақсатымен, яғни сапасын көтеру үшін, оларға аз

мөлшерде антитотықтырғыштар (ингибитор) қосады. Ингибитор ретінде фенолдар, ароматты аминдер, аминофенолдар және т.б. қолданылады.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (6-7):

1. Крекинг процесінің ұсақталу механизіміне байланысты қалай жіктеледі?
2. Крекинг пен реформингінің айырмашылығы неде?
3. Термокрекинг дегеніміз не?
4. Катализдік крекингінің артылықшылықтары қандай?
5. Реформингінің түрлері және олардың айырмашылықтары қандай?
6. Мұнай өнімдерінің қандай тазарту әдістері бар?

Бірінші бөлім бойынша студенттердің өздік жұмыстарының (СӨЖ) тақырыптары:

1. Өндірістегі суларды және оларды тазарту жолдары.
2. Химия өндірісінде энергияны ұтымды пайдалану.
3. Сұйық ағынды (мұнай және мұнай өнімдерін) өңдеу әдістері.
4. Газ тектес ағынды өңдеудің екіншілікті әдістері.
5. Мұнай өңдеудегі қоршаған ортаны қорғау мәселелері.

II БӨЛІМ

БАСТЫ ХИМИЯЛЫҚ ӨНІМДЕРДІ ӨНДІРУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

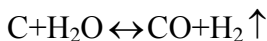
VII – ТАРАУ

СУТЕКТІ ӨНДІРУДІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ

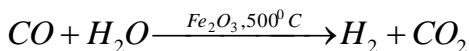
Сутектің технологиялық процестерде және жалпы тіршіліктегі маңызы, алатын орны ерекше. Ғалымдардың болжауы бойынша сутек – болашақтағы отын және универсалды энергия көзі, ондай ойдың тууына себептер – сутектің басқа отындармен салыстырғанда көптеген басым ерекшелігі бар: 1. Сутекті өндіруге шикізат ретінде сарқылмас суды қолданады, сутек жанғанда су қайтадан түзіледі; 2. Сутек химия өндіріс орындарында, металлургияда, мұнай өнімдерін өңдеуде ерекше орын алатыны белгілі, ал аммиак және метанол синтездеуде негізгі шикізат. 3. Сутектің жану жылуы өте жоғары - 125510 кДж/кг немесе көміртектің жану жылуынан төрт есе жоғары. 4. Сутекті сұйық күйінде және гидридтер түрінде сақтауға болады.

Сутекті алудың әдістерін ғылыми негізі физикалық, химиялық және электрхимиялық деп үшке бөлуге болады.

Техникада, әсіресе аммиак синтездеуге сутек алу үшін, көп қолданылатын химиялық әдістердің бірі – *конверсия әдісі*. Өте қызған (1000°C шамасы) көмір бетімен су буын өткізсе, мынадай реакция жүреді:



Бұл реакция кезінде түзілген көміртек (II) оксиді де, сутек те жанғыш газдар. Бұлардың қоспасын су газы деп атап, техникада отын ретінде, иә болмаса органикалық синтездерде шикізат ретінде қолданады. Су газындағы сутек бөліп алу үшін су газына су буын араластырып, қоспасын қыздырған темір оксиді (катализатор) арқылы өткізеді. Бұл реакциядан:



Шыққан көміртек (VI) оксидін сутекпен оңай ажыратады, ол үшін осы шыққан газдар қоспасын өте қысып (2 мПа), сумен жуады. Соңғы реакцияны су газының конверсиясы деп атайды. Темір (III) оксиді тек қана катализатор қызметін атқарады.

Төменгі температурада тепе-теңдік кері ығысады, сондықтан температура 450-500⁰С дейін көтереді және су теңдік бойынша керегінен анағұрлым артық алады. Сутекті конверсия арқылы алу арзан жолдың бірі, кейде су газының орнына, құрамында көміртек (II) оксиді мол басқа газдар қоспасын қолданады.

Конверсия процесінде мынадай қосалқы реакциялар:



болуы мүмкін, бұл жағдайда метан мен күйе қосымша түзіледі.

Осы кезде көміртек оксидін конверсиялауға темір-хром және мырыш-хром-мыс катализаторларын қолданады. Темір-хром катализаторы алюминий, калий және кальций оксидтерімен активтелінеді (промоторланады). Осы активтелген катализаторды қолданып көмір (II) оксидін конверсиялағанның өзінде көмір (II) оксидінің 2-4%-ы сол қалпында қалады. Қалған көмір (II) оксидін ары қарай конверсиялау үшін төменгі температуралы мырыш-хром-мыс катализаторын қолданып конверсия соңын 200-300⁰С температурада жүргізеді. Конверсия процесінің бірінші сатысында бөлінген жылу су буын дайындауға пайдаланады.

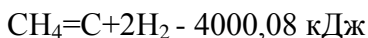
Конверсияланған газ катализаторды уландыратын газдардан тазартады.

7.1 Табиғи газдардан конверсиялау

Соңғы жылдарда кең қолданылып келе жатқан негізгі әдістің бірі – сутекті метаннан алу. Табиғи газдардың кейбіреулерінде 90%-ынан аса, кокс газдарында 25-30% метан болады, көмірді шала кокстегенде де құрамында метан көп газдар шығады, метан мұнай өндірісінде де шығатын газдар қоспасын да болады.

Метаннан сутекті түрліше әдіспен алады.

1.1. Метанды крекингтеу (қыздырып алу):



Метанды отқа берік қыш қондырмамен толтырған шахта бейнелі пештерде крекингтейді. Бұл процесс екі сатыда өтеді. Бірінші сатыда метанды ауамен араластырып, тұтандырып пештің ішін 1100⁰С температураға дейін қыздырады. Екінші сатыда пешке метанның өзін ғана жібереді, осы кезде жоғарыда жазылған эндотермиялық реакция жүре бастайды, пеш 900⁰С дейін суыған кезде оны қайтадан метанды жағып 1000⁰С-ке дейін қыздыра бастайды.

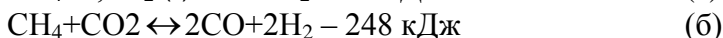
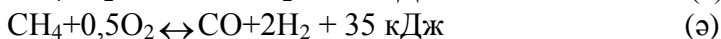
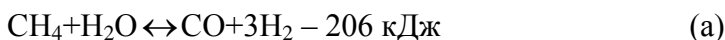
Крекинг процесінің нәтижесінде шыққан сутекті аралас шыққан – метан, көміртек (II) оксиді мен көміртек (IV) оксиді, ацетилен, этилен, нафталин тағы басқаларынан тазартады. Крекинг процесі нәтижесінде сутекпен бірге күйе шығарады, кейде крекинг процесін сутек алу емес, күйе үшін ғана жүргізеді.

Крекингтен шыққан газдар қоспасынан сутекті жеке бөліп алу үшін және ол газ қоспасын бензол және нафталиннен тазарту үшін ауыр маймен (трансформатор, соляр және т.б.) жуады; көміртек (IV) оксидін жоғары қысымда (2,0 мПа) сумен жуып, содан соң газ қоспасын терең суытып, ең соңында сұйық азотпен жуады. Ауыр май

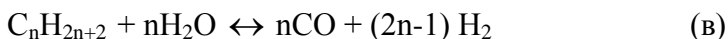
құрамындағы абсорбцияланған бензол, бензол гомологтарын және нафталинді фракциялау әдісімен бөліп алады. Терең салқындатып сұйық азотпен жуғаннан кейінгі қалған газ – тазартылған сутек.

7.2 Метанды су буымен катализдік конверсиялау

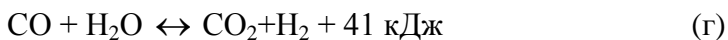
Бұл - сутек өндірудің негізгі әдісі. Бұл әдіс метан және оның гомологтарын су буымен, оттеппен, көміртек (IV) оксидімен тотықтыру мына реакцияларға негізделген:



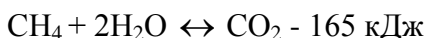
Сутек және азот-сутек қоспаларын өндіру «а» және «б» реакциялары түрінде орындалады, осы сияқты метан гомологтарының тотығу процесі жалпы түрде мына реакциямен сипатталады.



Келтірілген реакциялар нәтижесінде түзілген көміртек (II) оксиді су буымен темір-хром катализаторының қатысуымен конверсияланады.



Метанды су буымен конверсиялау процесі қорытындысында жылу сіңіріледі, яғни эндотермиялық процесс:



Метанды катализдік әдіспен конверсиялау процесінің бірінші сатысында сутек өндіруге катализатор ретінде алюминий оксидіне қондырылған никель қолданылады, конверсия процесінің бірінші сатысы 800⁰С температурада және жоғары көлем жылдамдығында, 1-4 мПа (табиғи газдардың қысымы) қысымда жүреді.

Метанның су буымен конверсиялау процесінің жылдамдығы мына тендеумен сипатталады:

$$v = \frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = k \frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}{10P_{H_2} + P_{H_2O}}$$

немесе жоғарылау қысымда:

$$v = \frac{dP_{CH_4}}{d\tau} = k \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}}$$

k – конверсия процесінің жылдамдық константасы, с⁻¹

τ - конверсия уақыты, с;

$P_{CH_4}, P_{H_2O}, P_{H_2}$ - метан, су буының және сутектің парциалдық қысымдары.

Метанды су буымен конверсиялау процесінің бірінші сатысының өнімі – синтез газ, сутек немесе сутек-азот қоспасын өндіру процестің екінші сатысында көміртек (II) оксиді су буымен катализдік әдіспен конверсияланады.

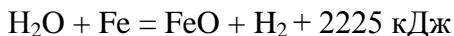
Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (1-2):

1. Сутектің басқа отындармен салыстырғанда қандай ерекшеліктері бар?

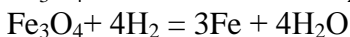
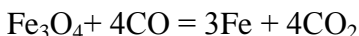
2. Сутекті алудың қандай әдістерін білесіңдер?
3. Метанды қалай крекингілейді?
4. Метанды қалай су буымен катализдік конверсиялайды?
5. Сутекті қалай темір-бу әдісімен алады?
6. Сутекті алудың физикалық әдісінің қандай ерекшеліктері бар?
7. Бу-газ қоспасының тепе-теңдік құрамы қандай?

7.2.1 Темір-бу әдісі

Бұл - химиялық әдістердің тағы бір түрі. Бұл әдіс ертеден келе жатқан, бірақ қазіргі кезде де мәні кеміген әдіс. Мұнда 700°C -ға дейін қыздырған темір және темір (II) оксиді мен су буы әрекеттеседі:



Бұл технологиялық процесте су буының жартысы ғана сутекке айналады, түзілген темір қағын су газымен әрекеттестіргенде, жоғарыда жазылған реакциялар кері жүріп, темір алғашқы күйіне келіп, қайтадан іске қосылады:



Технологиялық процесті үш сатымен жүргізеді: бірінші сатыда су газымен темір оксидін тотықсыздандырады, екінші сатыда аппаратта қалған су газы су буымен айдалып шығарылады, үшінші сатыда сутек алынады.

Бұл әдіспен сутекті алу үздікті процесс болуы, су буының және су газының артық шығыны және оның үстіне алынған сутек қажеттідей таза болмауы, бұл әдісті экономикалық тұрғыдан қолайсыз етеді.

7.2.3 Физикалық әдіс

Бұл – кокс газын немесе басқада құрамында сутек мол мөлшердегі газ қоспасын терең суыту. Бұл әдіспен сутекті немесе аммиакты синтездеуге қолданылатын азот-сутек қоспасын өндіруге болады, қосымша жолай этилен, метан және көміртек (II) оксиді фракциялап бөлінеді. Жолай бөлінген заттар органикалық синтезде өте құнды шикізаттар қатарына жатады. Терең суыту нәтижесінде сутектен басқасының барлығы сұйық күйінде айналатындығы 8 кестеден айқын көрінеді. 9 кестеде тазартылған «кері кокс» газының құрамындағы заттардың қайнау температурасы көрсетілген.

Терең суыту әдісіне дейін кокс газы – H_2O , C_6H_6 , H_2S , CO_2 , NO_x қоспаларынан тазартады. Тазартылған «кері» кокс газын 1,3 мПа қысымда тізбекті, көп салалы әдіспен терең суытады, бөлініп шыққан фракциялар салқындығы суытқыш ретінде қолданылады.

**Атмосфера қысымындағы метанды су буымен конверсиялаған
бу-газ қоспасының тепе-теңдік құрамы**

T ⁰	CH ₄ :H ₂ O=1:1 көлем үлесінің % қатынасы				CH ₄ :H ₂ O=1:2 көлем үлесінің қатынасы				
	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO ₂
600	18,8	47,0	18,6	18,6	6,95	53,28	8,25	23,42	8,10
700	21,5	64,5	7,0	7,0	13,37	62,76	1,61	16,59	5,67
800	23,8	71,6	2,3	2,6	15,67	63,93	0,17	10,00	4,23
900	24,6	73,8	0,8	0,8	16,59	63,36	0,02	16,63	3,40

**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 тиісті көлем мөлшері %	57-61	5,0	5,8	0,8	23-27	2-3	1,5-3
T _к ⁰ C/P=0,1 мПа	-252,6	-195,7	-191,5	-183,0	-161,4	-103,8	-79,9

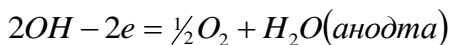
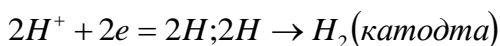
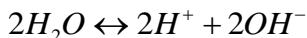
7.3 Электрхимиялық әдіс – суды электролиздеу

Электр доғасы ашылғаннан кейін электр жәрдемімен жасалған ең алғашқы электрхимиялық реакция, суды айыру – судың электролизі 1800 жылы жасалынып, электролизден сутек, әрі оттег және екеуі де өте таза күйде алынды. Осының арқасында газдарды тазартуға арналған күрделі, әрі қымбат қосымша қондырғылардың қажеті болмай қалды. 1 м³ сутек және 0,5 м³ оттег алу үшін бар болғаны 2400 ампер-сағат жұмсалады. Электр энергиясы арзандаған сайын, бұл әдістердің өндірістік маңызы артуда.

Электролиз – электр энергиясы арзандаған аймақтарда сутекті өндіретін техникалық әдістердің бірі. Судың электр өткізгіштігі тым төмен болғандықтан (10^{-6} - $2 \cdot 10^{-6}$ Ом·см) электролит ретінде қышқыл (H₂SO₄), сілтілер (NaOH, KOH) және тұз ертінділерін қолданады, аппаратқа әсер ететін агрессивтік қасиеті басқалардан төмен болғандықтан көбінесе сілті электролитін қолданады.

Тотығу – тотықсыздану процесі жүретін электродтарды тұрақты ток көзіне қосқанда электролит арқылы электр тоғының өсу нәтижесінде су ыдырайды: анодта оттег, катодта сутек бөлінеді (яғни катодқа тотықсыздану, анодта тотығу процесі жүреді).

Стандарттық жағдайда (25⁰С, 0,1 МПа) судың теориялық ыдырау кернеуі Гиббс-Гельмгольц теңдеуімен есептеп шығарылған:



$$V_T = \frac{237190}{2 \cdot 96500} = 1,23(B)$$

Температура өскен сайын мөлшері төмендейді (80⁰С температурада $V_T = 1,18 B$); 1 с жүзінде судың ыдырау кернеуі асқын (перенапряжение) кернеуінің әсерінен 2,3-2,5 В мөлшерде болады. 1м³ сутек өндіру үшін жұмсалатын теориялық электр энергия мөлшері:

$$W = 1,23 \frac{2 \cdot 26,8}{0,024 \cdot 1000} = 2,95 \text{ (квт/сағ)}$$

мұнда: 26,8 – Фарадей тұрақтысы, А.С, 2-бөлінген сутектің саны; 0,024 – 1 моль Н₂ көлемі, м³

Іс жүзінде жұмсалатын электрэнергиясының мөлшері. 5-6 квт.с/м³, яғни энергия пайдалану коэффициенті = 50-60%.

Электролиз процесін: монополярлы және биполярлы деп аталатын екі түрлі астауда жүргізеді. Монополярлы астауда электродтар параллель орналасып, бір жартысы тұрақты тоқтың оң полюсына, екінші жартысы теріс полюсына жалғасады. Жалғасқан электродтардың әрқайсысы не катод, не анод міндетін атқарады. Астау кернеуі қосэлектродтар (анод және катод) потенциал айырмашылығымен анықталады, ток күші ток тығыздығына және бірдей полярлы электродтардың ауданының қосындысына пропорционал болады.

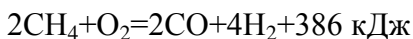
Биполярлы астауларда екі шеткі электродтарға электр тоғының көзіне жалғасады (анод және катод). Биполярлы ванналардың екі шеті электродтары – монополярлы, ал аралықтағы электродтар биполярлы (электродтардың бір беті – анод, екінші шеті – катод). Биполярлы ванна кернеуі көрші электродтар потенциал айырымына тәуелді және қос анодтармен катодтар санына тура пропорционал. Ток

күші тоқ тығыздығына және екі шеткі электродтар бет ауданына тәуелді, ал аралық биполярлы электродтар санына тәуелсіз.

Электролизер құрамындағы ячейка саны 160 және оданда көп. Электролит электролизермен сеператор аралығында айналмалы ағады. Биполярлы электролизердің қуаттылығы монополярлы электролизерден (астауда) оншақты есе артық. Катод жұмсақ темірден (кедір-бұдыр), анод никельмен қапталған темір, электродтар бір-бірімен талшықтас диафрагмасымен бөлектелінген. Астауда оңтайлы температура 60-70⁰С шамасында. Бөлінген сутек тазалығы 99,6-99,9%, оттегі 99,2-99,6%.

7.4 Азот-сутек қоспаларын өндіру және оларды тазалау

Азот-сутек қоспасын дайындауға азотты ауаны сұйылту әдісімен алады. Атмосфера қысымында азот – 195,8⁰С, оттегі – 183⁰С температурада қайнайды. Аммиакты синтездеуге қажет сутек – 1) Метанды су буымен конверсиялау; 2) Көміртек (II) оксидін су буымен конверсиялау; 3) Метанды крекингтеу; 4) Суды электролиздеу; 5) Кокс газын айыру әдістерімен алынады. Негізгі әдістер: 1, 2 және 5. Аталған әдістермен алынған азот және сутек белгілі қатынаста араласып қоспа түрінде аммиак синтездеуге қолданады. Аммиакты синтездеу процесінде көбінесе азот-сутек қоспасын метанды және көміртек (II) оксидін су буымен және ауа құрамындағы оттегімен конверсиялау арқылы дайындайды.

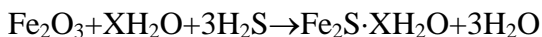


Газ құрамындағы кейбір қоспалар – метанды конверсиялау, көміртек (II) оксидін конверсиялау және

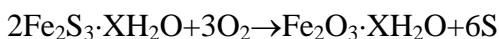
аммиак синтездеу процесінің катализаторын уландырады. Осы себептен ерекше күшті уландырғыш: күкіртті сутек және күкіртті органикалық қоспалардан газ үлкен ұқыптылықпен тазартылынады.

Күкіртті сутектен газды құрғақ және ылғал әдістермен тазартады.

Құрғақ әдіс – темір гидроксиді, кальций оксиді және ағаш ұнтағынан құралған қатты масса арқылы газ қоспаларын өткізгенде күкіртті сутек активті темір гидроксидімен әрекеттесіп темір сульфидін түзеді:

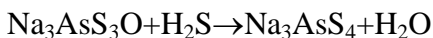


Темір сульфиді ауамен тотықтырылғанда:

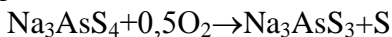


темір гидроксиді қайта алғашқы қалпына келеді де, элементтарлы күкірт босап шығады. Күкірттің шамасы массаның 50% - ға жеткенде, массадан бөліп алып күкіртті газ өндіруге шикізат ретінде қолданылады.

Дымқыл әдіспен газ қоспасын күкіртті сутектен тазартқанда күкіртті сутекті тиоарсенит ерітіндісімен және этаноламин ерітіндісімен сіңіреді. Алдыңғы әдіс бойынша күкіртті сутек окситиомышьяк тұзының сілтідегі ерітіндісімен сіңіреді:



Абсорберден аққан ерітінді регенераторға келіп, ауамен үрленеді, тотығу процесінің нәтижесінде элементарлық күкірт бөлінеді:



Күкірттен тазартылған ертінді қайтадан абсорберге құйылады.

Күкіртті сутек этаноламин ертіндісінде 20-30⁰С температурада абсорберде мына реакция теңдеуімен сіңіріледі:



этанол аминді регенерациялау үшін десорбер температурасын 100⁰С дейін көтергенде күкіртті сутек бөлініп абсорбент регенерацияланады.

Конверсияланған газды тазарту. Конверсияланған газды құрамында азот және сутекпен қатар көміртек (IV) оксиді, тағы да аз мөлшерде болса (0,1%) күкіртті сутек қоспа күйінде болады.

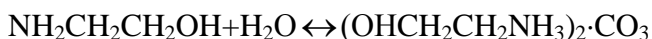
Газ әртүрлі әдістермен тазартылады:

- 1) қатты сорбенттермен адсорбциялау;
- 2) сұйық сорбенттармен абсорбциялау;
- 3) терең суытып қоспаларды конверсиялау;
- 4) катализдік гидрлеу.

Қатты сорбенттермен адсорбциялау әдісі өндірісте өте сирек қолданады. Терең суытып қоспаларды тазарту әдісін кокс газынан азот-сутек қоспасын алуға қолданады. Катализдік гидрлеу әдісін газдарды тазартудың соңғы сатысында аз мөлшерде қалған CO, CO₂ және O₂ – қоспаларын толық айыру үшін катализ алдыңғы құбырда жүргізеді. Өндірісте көбінесе газдарды тазартуға сұйық сорбенттермен абсорбция-десорбциялау процесін қолданады.

Конверсияланған газды көміртек (IV) оксидімен тазарту екі сатыда жүреді: 1) 1,6-2,5 МПа қысымда суық сумен сіңіру; 2) Қалған көміртек (IV) оксидін сілті немесе этаноламин ертіндісімен сіңіру.

Бірінші саты шығыр орналасқан мұнараға 35-40⁰С температурада тазартатын газ қоспасын төменнен жоғары бағытта беріліп, жоғарыдан төмен қарай салқын су ағып, жанасу нәтижесінде СО₂ газдан жуылады. Жуылған газ құрамында қалған 1,5-2 көмір диоксидін 35-45⁰С температураға сілті немесе этаноламин ертіндісімен шығыр толтырылған мұнарада абсорбциялайды.



Түзілген амин карбонаты немесе амин дикарбонаты 105-125⁰С қыздырып көміртек (IV) оксидіне және қайта бастапқы қалпына келген этаноламинге айырады, этаноламин салқындатылып қайтадан абсорбент ретінде қолданады. Бөлінген концентрлі (99%СО₂) көміртек (IV) оксиді карбамид, сода, құрғақ мұз өндіруге жұмсалынады, тазартылған синтез газ құрамында 0,003% СО₂ қалады.

Көміртек (II) оксидін тазарту. Әлсіз қышқылдан – (көмір, құмырсқа) түзілген мыс (I) тұздарының аммиак ертіндісі арқылы газ, қоспасын өндіргенде “СО” сіңіріп ертіндіде комплекс қосындылары түзіледі. Көміртек (II) 10⁰С температурада 30 МПа қысымда мыс тұздар ертіндісіне сіңіріледі. Регенерациялау процесі 80⁰С температурада атмосфералық қысымда орындалады. Регенерацияланған ертінді қайтадан абсорбциялау процесіне қолданады. СО – қалдығы 0,002%-дан артпайды.

7.5 Азот және оттекті ауадан өндіру

Ауа - әртүрлі газдардан құралған механикалық қоспа. Ауа құрамындағы негізгі газдар: азот – 78,03%; оттек – 20,99%; аргон – 0,94%; (құрғақ ауа құрамында газдардың көлемдік пайыздары). Олармен қоса ауа құрамында аз мөлшерде: Н₂, Не, Kr, Ar, Ne, Хе, СО₂ газдары да болады.

Құрамында әртүрлі газдарды жеке бөліп алуға түсетін ауа құрамында жоғарыда көрсетілген газдардан басқа су буы, тозаң және басқа заттар болады.

Азот. Жаратылыста азот дербес күйінде және қосылыс құрамында кездеседі. Күллі химиялық элементтердің ішінде (инертті газдар саналмағанда) осы жалғыз азот, басқа элементтермен реакцияласпайды, дербес күйінде атмосферада болады. Жер қыртысының 1 т салмағына 1 кг азот келеді. Бір гектар джер бетіндегі ауа құрамында шамамен 80000 т азот бар, ол жер қыртысының құрамынан жыл сайын әр бір гектардан астық өніміне жұсалатын азот мөлшерінен миллион есе артық.

Азот тірі клеткалардың тіршілігіне қажет төрт элементтердің біреуі. Азот белок құрамына кіретіндіктен, күллі өсімдік пен жануарлардың дене құрамында болады. Клеткада болатын белоктардың түрлі өзгерістері тіршілік процесінің негізі, сондықтан белоксыз, демек азотсыз тіршілік жоқ.

Азотты алу жолдары. Азотты өндірісте сұйылтқан ауадан, оттеппен екеуінің қайнау температураларының айырымын $12,8$ ($O_2 = -183^0$; $N_2 = -195,8^0$) пайдаланып ажыратып алады. Азот пен оттекті ажырату үшін бұларды бірге конденсациялайды. Қайнау температурасы жоғарырақ сұйық оттектің буы, қайнауы төмен сұйық оттеппен жанасқанда конденсациялайды. Оттек буының конденсациялануы кезінде бөлініп шығатын жылу есебінен сұйық азот буға (газға) айналады. Осы айтылған бірнеше мәрте қайталанса, газ күйінде таза азот, сұйықтық түрінде таза оттек алынады.

Ауаны сұйылтуға арналған әртүрлі көп машиналар бар. Солардың барлығы қатты қысқан ауаны босатқанда, ол ұлғайып температураның төмендейтін принципіне негізделінген. Әрбір атмосфераға $0,25^0$ төмендейді. Мысалы, 200 ат қысылған ауа 1 атм. дейін босатылғанда

температура 50^0 төмендейді. Осылайша суытылған ауаны тағы қысып босатса, одан әрі суып ақырында сұйылады.

Сұйылған ауаны зауыт аймағынан алыстау, өзен, көл немесе су қоймасының жиегінен алады, ауа құрамында ацетилен мүлде болмау қажет. Майға майланған жез сақиналар орнатылған сүзгіштен ауа сүзіп механикалық қоспалардан тазартылады. Төрт сатылы компрессормен қысым орнатылып, компрессордың екінші сатысынан соң көміртек (IV) оксидінен тазартуға декарбонизаторда натр сілітісінің ерітіндісімен жуылады. Көміртек (IV) оксидінен тазартылған ауа керекті жұмыс қысымында болу үшін қайтадан компрессордың келесі сатысында оралады. Су буы компрессор аралықтарына орналасқан конденсаторлардан өткенде конденсацияланып, ауа құрғайды, ауа құрамында қалған су буынан кесек қалпындағы күйдіргіш калий немесе натрий орналасқан сүзгіш арқылы ауаны өткізіп, ауаны толық құрғатады. Немесе ауаны суыту арқылы су буын мұзға айналдырып ауаны айырады. Тазартылған және құрғатылған ауаны компрессордың (А) 2-20 МПа дейін қысып түтік (б) бойымен салқындатқышқа жібереді, одан ол аммиак тоңазытқышының жәрдемімен – 20^0C дейін салқындайды. Қысылған әрі салқындатылған ауа, бір-біріне кигізілген, екі қабат ирек түтіктердің (г) ішкісіне жіберіледі. Соның бойымен төменгі (д) камераға келген жерде қысымы төмендейді, қысымнан босаған ауа кеңіп, соның салдарынан салқындай түседі (-60^0C шамасына дейін). Салқындаңқыраған ауа ирек түтіктің сыртқысының бойымен жоғары көтеріліп, түтік (е) арқылы компрессорға қайта еніп, қайтара қысылып жаңағы айтылған жолмен жоғарыға тағы оралады.

Сыртқы ирек түтіктің бойымен жоғары көтерілген ауа, ішкісінің бойымен төмен аққан ауаны салқындатады. Осылайша ауа әрбір аққан сайын салқындай-салқындай

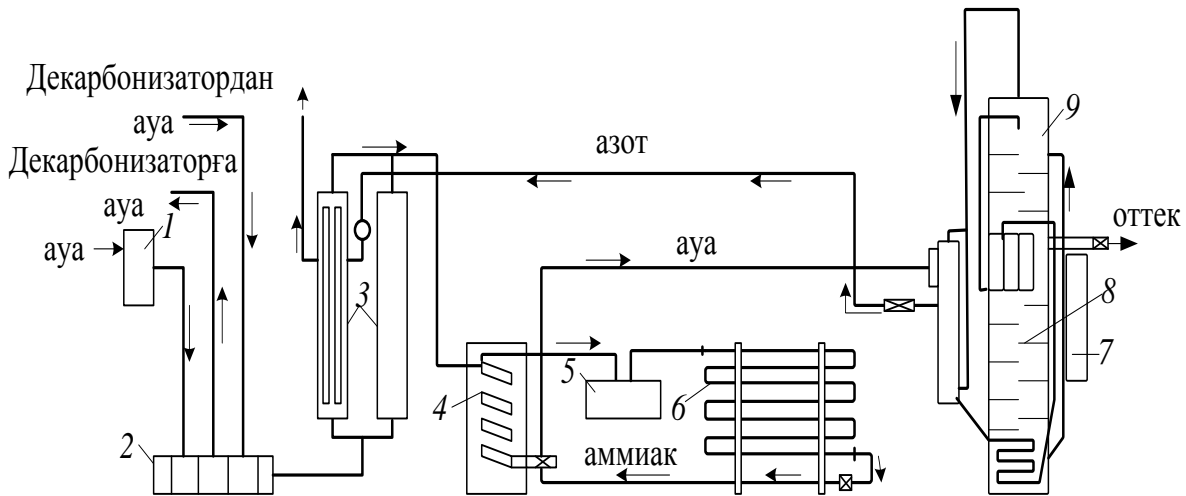
өзінің сұйылу температурасына жетеді, сөйтіп бір кезде камераға (д) сұйық ауа жыйылады, оны шүмек (з) арқылы құйып алады. Сұйылтылған ауаның орнына сырттан шүмек (ж) арқылы ауа енгізіледі.

Сұйық ауаны арнаулы ыдыстарда сақтайды, ол ыдыстар шыныдан, иә металдан жасалған қос қабырғалы болады, қабырғалар арасындағы ауаны сорып алады.

Сұйық ауа 54% сұйық оттегі ($K_t - 183$), 44% сұйық азот ($K_t - 196^0$) және 2% сұйық аргоннан тұрады, бұларды ректификациялау мұнарасында бөлшектеп айдау арқылы бірінен бірін ажыратады.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (3-5):

1. Суды электролиздеу арқылы қалай алады?
2. Монополярлы және биполярлы астаулар дегеніміз не?
3. Азот-сутек қоспаларын қалай даярлайды?
4. Конверсияланған газды қалай тазартады?
5. Қандай әдіспен көміртек (II)оксидін тазартады?
6. Ауа және оның құрамы қандай?
7. Азот және оның қандай алу әдістері бар?
8. Ауаны сұйылтуға арналған машиналардың жұмыс істеу принциптері неге негізделген?



4-сурет. Дросселдеу және аммиак тоңазытқышында ауаны бөлуге арналған қондырғы

1 – сүзгіш; 2 – компрессор; 3 – аралық жылу араластырғыштар; 4 – аммиак тоңазытқыш; 5 – аммиак тоңазытқышының компрессоры; 6 – конденсатор; 7 - қарсы ағынды негізгі тоңазытқыш; 8 - төменгі құбыр; 9 – вертикаль, тік құбыр.

VIII - ТАРАУ БАЙЛАНЫСҚАН АЗОТ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Атмосфера азотын фиксациялау әдістері

Азотты фиксациялау – ауадағы молекулалық азотты өсімдіктерге сіңімтал, азоттың қосылыстарына ауыстыру. Табиғи жағдайда арнайы микроорганизмдердің көмегімен іске асады.

Атмосфера азотын фиксациялаудың негізгі үш түрлі техноллогиялық әдістері белгілі, олар:

1. Доға әдісі;
2. Цианамид әдісі;
3. Аммиак синтезі.

Әдістердің үшеуі ХХ ғасырдың алғашқы жылдарында ұсынылған.

1.1. *Доға әдісі* табиғи құбылыстарға (найзағай) негізделіп ұсынылған. Жоғары температурада (3000-4000⁰С) электр доғасы арқылы ауа ағыны өткенде инертті азот тотығады:

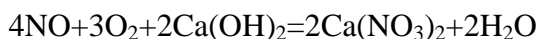


Бұл процесс қайтымды. Түзілген азот (II) оксидінің шығымы 2% шамасында, температураны одан әрі жоғарылатқан сайын шығымы төмендей береді – азот (II) оксидінің ыдырауы артады, температура төмендеген сайын азоттың тотығу жылдамдығы төмендейді. 1 т азотты тотықтыруға 60 000 квт.с электр энергиясы жұмсалады.

Доға әдісімен атмосферадағы азотты қосылыстарға айналдыратын (фиксациялау) зауыт 1901 ж терістік Америкада Ниагара сарқырамасының маңайында салынған, 1905 ж. Норвегияда осы әдіспен азот (II) оксиді өндіріле бастады. Осы әдіс бойынша азот (II) оксидінің

шығымын арттыру үшін тотығу процесі кезінде түзілген газдар қоспасын жылдам суытып, азот (II) оксидінің ыдырауын төмендетеді. Электр энергиясының тым көп мөлшерде жұмсалуына байланысты, бұл әдіс көрнекті түрде дами алмады.

Электр доғасы арқылы өткен ауа құрамындағы түзілген азот (II) оксидін барботаж әдісімен әк суы мен оттектің қатысуымен кальций нитратына айналдырып, бөліп алған орынды.



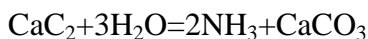
1.2. *Цианамид әдісі* кальций карбидінің азотпен тікелей қосыла алатындығына негізделген.

Кальций карбиді, сөндірілмеген әкпен көмір (антрацит немесе кокс) қоспасын электр пешінде қыздыру әдісімен алынады. Карбидтің әрбір тоннасын өндіргенде 2600-2900 квт.с электр энергиясы жұмсалады.

Ұсатылған 1000-1100⁰С температурадағы кальций карбиді арқылы ауадан бөліп алған азотты үрлейді, осы жағдайда жүретін химиялық реакция



Осылайша алынған кальций цианамиді - ұнтақ қатты зат, көмір араласқандықтан қара түсті. 0,6 МПа қысымдағы 110-115⁰С температурадағы су буын кальций цианамиді арқылы үрлегенде реакция нәтижесінде аммиак және кальций карбонаты түзіледі:



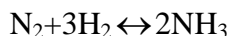
Кальций циамидін өндіретін бірінші зауыт 1901 жылы Италияда салынып, 1905 жылдан бастап өндіріс мөлшерінде өндіре бастады.

1921 жылы цианамид өндірісі жылына 500 000 т цианамид өндіретін болды. Одан кейінгі уақытта жаңа зауыт салыну тоқтатылды, өйткені басқа әдіс табылып сол өріс алып кетті, ол - аммиак алудың техникалық әдісі. Аммиакты сутек пен азоттан синтездеу әдісі.

Цианамид әдісімен 1 т азотты фиксациялауға 12000 квт.с электр энергиясы жұмсалды.

1.3. Аммиак синтезі.

Азот пен сутек төменгі температурада қосыла алмайтын болғанымен, ол газдардың қоспасына электр ұшқынын жібергенде аммиак түзіле алатындығы ертеден белгілі болатын. Сен Клер Девилль 1864 жылы осы реакцияның егжей-тегжейін зерттеп, электр ұшқынын жіберу аммиак түзуге ғана емес, оның қайтадан азот пен сутекке айналуына да әсер ететіндігін анықтаған. Яғни азот пен сутектің арасындағы реакция қайтымды реакция және олар тепе-теңдік күйіне келеді:



Электр ұшқынының әсерінен туатын жоғары температурадан тепе-теңдік солға қарай ығысады, сондықтан шығатын аммиактың мөлшері өте аз, соны өсіреміз деген талап көп уақыт іске аспай келеді.

XX-ғасырдың бас кезінде Нернст өз шәкірттерімен (Габер және Бош) ұзақ қажырлы еңбектерден кейін ғана бұл процесті зауыттық көлемде жүргізуге мүмкіншілік беретін жағдайын тапқан. Басты жағдай Лө-Шателье принципі бойынша қысымды көтергенде аммиактың шығымы көбеюі керек, бұл тәжірибе жүзінде дәлелденді.

Екінші жағынан, азот пен сутек қосылғанда жылу бөлініп шығатындығы анықталды:



Демек неғұрлым температура жоғары болса, соғұрлым аммиак аз өндіріледі. Сондықтан реакцияны мүмкіншілігінше төменгі температурада өткізу керек. Бірақ төменгі температурада реакцияның жүру жылдамдығы өте баяу. Процесті тездету үшін катализатор жәрдемі керек болады, катализдік әсер тигізетін металдар аз емес, мысалы – маргенец, темір, родий, вольфрам, рений, осмий, платина, уран және т.б. яғни d және f – ячейкалары толмаған элементтер. Осы элементтердің ішінен активтілігі ерекше жоғары төрт элементті айтуға болады: темір, осмий, рений және уран, бірақ соңғы үш элемент бір жағынан қымбат, екінші жағынан өндірісте қауіпті. Қазіргі кезде өнеркәсіпте ең қолайлы катализатор-проторланған темір. Протор ретінде Al_2O_3 ; K_2O ; CaO және SiO_2 қолданылады. Темір катализаторының активтілігін күкірт қосылыстары қайтымсыз бағытта төмендетсе, ал оттегі, оттектің қосылыстары және көміртек (II) оксиді қайтымды түрде уландыру нәтижесінде катализатор активтілігін төмендетеді.

Көп зерттеулерден кейін оңтайлы деп табылған жағдайдың бірі 20-100 МПа, 250-450⁰С. Соның өзінде аммиактың шығымы 15-20%, түзілген аммиакты бөліп алу үшін газдар қоспасын салқындатып, аммиакты конденсациялайды, реакцияласып үлгермеген азот сутек қоспасын қажетті мөлшерде азот пен сутекті қосып процеске (синтез коллонасына) қайта жібереді (циркуляциялайды).

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (1):

1. Атмосфералық азотты фиксациялаудың технологиялық әдістері қандай?
2. Доға әдісі неге негізделген?
3. Цианамид әдісі қандай әдіс?
4. Аммиак қалай синтезделеді?
5. Температура аммиактың шығымына қалай әсер етеді?

Аммиакты синтездеудің физикалық-химиялық негізі

Азот пен сутектің аммиакқа айналу дәрежесін 97%-ға жеткізуге 350 МПа қысым, 400⁰С температура қажет. Температура төмендеген сайын аммиактың тепе-теңдік шығымы артады, бірақ тепе-теңдік орнау жылдамдығы төмендейді. 450⁰С температурада 10 МПа қысымда аммиак шығымы 16 % болса, сол температурада 30 Мпа қысымда шығым 36% болады.

Азот пен сутек реакцияласу процесінің жылдамдығы азоттың активтілігіне тәуелді екені анықталған. Азотты активтеу энергия мөлшері тым жоғары, осыған байланысты реакция жылдамдығы өте төмен, аммиак шығымы аз мөлшерде болады. Азоттың активтеу энергиясын төмендету үшін катализатор қолданады.

Аммиак синтезіндегі катализатор әсерінің механизмі үш сатыдан құралған: 1. Азот пен сутек газ фазадан катализатордың беткі қабатына және кеуектерінде диффузияланады; 2. Азот пен сутек катализатордың әсерімен активтелінеді; 3. Активтелінген азот пен сутек реакцияласады. Катализдің электрондық теориясы бойынша аммиак синтездеудің екінші сатысында азот катализатордан электронды өзіне қосып алып теріс

зарядталынып, сутек керісінше өз электронын катализаторға беріп, оң зарядталынады.

Зарядталған азот пен сутек реакцияласып алғашында NH (имид), сонан соң NH₂(амид) ең соңында NH₃ (аммиак) түзеді. Түзілген аммиак катализатордан десорбцияланып газ фазасына ауысады. Аммиак синтезінде азоттың катализаторға адсорбциялану нәтижесінде активтелінетін Темкин мынадай жылдамдылық теңдеуімен дәлелдеген:

$$V = \frac{P_{NH_3}}{d\tau} = \left[k_{11} \cdot P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \right]^\beta$$

мұнда K₁ және K₂ – солдан оңға қарай және оңнан солға қарай жүретін реакциялардың жылдамдылық константалары;

P- газдардың парциалдық қысымдары;

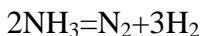
α - 0 мен 1 аралығында өзгеретін, азоттың катализаторға адсорбциялау мөлшеріне тәуелді коэффициент.

β - Қысымның k₁ және k₂ әсерін тигізетін коэффициенті.

Егер α=0 болса

$$V_1 = k_1 \cdot P_{N_2} - k_2 \cdot \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3}$$

яғни реакция кері бағытта жүреді:



$$V_2 = k_1 \cdot P_{N_2} \cdot \frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} - k_2$$

Егер $\alpha=1$ болса,

онда реакция солдан оңға қарай жүреді.

Аммиак шығымына температура және қысымнан басқа да көлемдік жылдамдық та әсер етеді (көлемдік жылдамдық өлшемі $\text{м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{с}$):

$$\varphi = 0,77 \cdot W \cdot N_{NH_3}$$

Көлемдік жылдамдықтың өзіне тиісті оңтайлы температурасы болады. Аммиак шығымы көлемдік жылдамдықпен кері байланыста, көлемдік жылдамдық көбейген сайын, аммиак шығымы төмендегеннен өндіріс өнімі артады. Өндіріс өнімінің мөлшері мына теңдеумен есептелінеді:

мұнда: $0,77 - \text{м}^3$ аммиактың қалыпты жағдайдағы массасы.

N_{NH_3} –газ қоспасындағы аммиактың моль саны

W – көлемдік жылдамдық

Көлемдік жылдамдық көбейген сайын оңтайлы температура жоғарылайды. Қазіргі кезде көпшілік өндіріс процестерінде қолданылатын көлемдік жылдамдық $40\,000 \text{ С}^{-1}$.

Аммиакты синтездеу әдістері технологиялық процесте қолданылатын қысымға байланысты үш түрге бөлінеді: 1) Төменгі қысымдағы – 10 МПа дейін қысым; 2) Орташа қысымдағы – 20-30 МПа; 3) Жоғары қысымдағы 75-100 МПа. Қазіргі кездегі көпшілік өндіріс орындарында аммиакты синтездеу процесі орташа қысымда жүргізіледі (20-30 МПа).

Аммиак шығымы 15-20% болғандықтан, алғашқы күйінде қалған азот және сутек қоспасы технологиялық процестің бас жағына қайта оралады (сұлба бойынша – «б»).

8.3 Синтетикалық аммиак өндірудің сұлбасы

Аммиакты синтездеудің технологиялық процесі негізгі 7 операциядан құралады. Табиғи газ күкірт қосылыстарынан тазартылып (I) су буымен араласып (3,7:1), 800-850⁰С температурада никель катализаторларының қатысуымен конверсияланады (2), (9-10) мөлшерде алғашқы қалпында қалған метан су буымен араласып (0,8:1) шахты конвертиріне келіп 900-1000⁰С температурада ауамен араласып, конверсия процесінің екінші сатысына ұшырайды (3). Шахты конверторынан шыққан газдың жылуын іске асыру мақсатпен, ыстық газды утильдеу қазанымен жанастырып 10 МПа қысымдағы 480⁰С температурадағы су буы алынады (4). Утильдеу қазанынан өткен газ 430-470⁰С температураға қыздырылған темір-хром катализаторы толтырылған конверторға келіп көміртек (II) оксидінің конверсиялауының бірінші сатысына түседі, 2-4% мөлшерде қалған көміртек (II) оксиді төменгі температурада (200-260⁰С мырыш-хром-мыс катализаторы толтырылған конвертор келіп (5) конверсиясының екінші сатысына түседі, соңғы конвертордан шыққан газ құрамындағы көміртек (II) оксидінің қалдығы 0,2-0,4%-дан аспайды.

Конверсияланған газды CO₂, CO және O₂-ен тазартып, 30 МПа –дейін қысып, синтез құбырына жібереді. Аммиакты синтездеу құбырларындағы жылу-

алмастыру арқылы (6) катализаторды 450-500⁰С дейін қыздырады. Синтез құбырынан шыққан аммиак-азот-сутек қоспаларынан аммиакты бөліп алу үшін су суытқышымен салқындатып аммиакты сұйық күйіне ауыстырып сеператорда бөліп алынады(7). Газ күйінде қалған аммиак, аммиак суытқышымен – 10-15⁰С температураға суытылып азот-сутек қоспаларынан бөлінеді. Сұйық күйіндегі аммиак сол қалпында қоймаға жиналады. «Аммиак-синтез» құбырына ерекше төзімділік қасиеті бар хром-никель болатынан құйылған тұтас құймадан кеукеттеу әдісімен тағайындалады. Бейнесі – цилиндр тәрізді, биіктігі 24 м, қабырғасының қалыңдығы 18 см, диаметрі 1,2-2,4 м. Синтез құбырының жоғарғы жартысына катализатор қорықшасы (қорап), төменгі жартысына жылуауыстырғыш орналасқан. Құбыр корпусының құрамында мыс, көміртек болмауы міндетті. Себебі реагенттер құрамындағы сутек және синтезделінген аммиак технологиялық жағдайда агрессивтік қасиетін көрсетеді, яғни сутек гидрлеу процесіне: аммиак мыстың комплекс қосындыларының түзілуіне активті қатысып, синтездеу колонасы кеукетелініп, беріктілігін төмендетеді.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар және есептер(2-3):

1. Аммиак синтездеудің физика –химиялық негізі қандай?
2. Аммиак синтезіндегі катализатор әсерінің механизмі?
3. Аммиак синтезіне арналған Темкин теңдеуі қандай?
4. Көлемдік жылдамдық аммиак синтезіне қалай әсер етеді?

5. Қысымға байланысты аммиакты синтездеудің қандай технологиялық процестері бар?

6. Аммиак синтездеудің технологиялық процесінің негізі қанша операциялардан тұрады?

7. Орташа қысымда аммиакты синтездеуге арналған қондырғының сұлбасын түсіндіріңіз?

8. 4000 м³ азотты сутек қоспасын (аммиактын мөлшері 7%) 30⁰С-ден -5⁰С-ге дейін сууту үшін қанша сұйық аммиак қажет екенін есептеңіз? Аммиак Т=0⁰С-де конденсацияланады. 1 кмоль сұйық аммиак булану үшін 20300 кДж жылу сіңіріледі, оның меншікті жылу сыйымдылығы 57 кДж/(кмоль·К). Газдардың қоспасының суытқанға дейінгі және суытқаннан кейінгі сәйкесті меншікті жылусыйымдылықтары 30 кДж/(кмоль·К) және 28 кДж/(кмоль·К).

Есептеу:

Берілгені:

$$V(\text{газ}) = 4000 \text{ м}^3;$$

$$\omega(\text{NH}_3) = 7\%;$$

$$T_{\text{конд.}} = 0^0 \text{ C};$$

$$T_{1\text{газ}} = 30^0 \text{ C};$$

$$T_{2\text{газ.}} = -5^0 \text{ C};$$

$$Q(1\text{кмоль NH}_3) = 20300 \text{ кДж};$$

$$C_{\text{мени.}}(\text{NH}_3) = 57 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К});$$

$$C_{\text{газ/баст.}} = 30 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К});$$

$$C_{\text{газ/сон.}} = 28 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$$

$$m(\text{NH}_3) - ?$$

$$Q_{\text{газ.}(30^{\circ}\text{C})} = \frac{V}{22,4} \cdot T \cdot C_{\text{менш}} = \frac{4000}{22,4} \cdot 30 \cdot 30 = 160714,29 \text{ (кДж)};$$

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{V \cdot \omega}{22,4 \cdot 100} = \frac{4000 \cdot 0,07}{22,4} = 12,5 \text{ (кмоль)};$$

$$Q_{\text{NH}_3, \text{конд.}} = 12,5 \cdot 20300 = 253750 \text{ (кДж)};$$

$$Q_{\text{газ.}(-5^{\circ}\text{C})} = \left(\frac{4000}{22,4} - 12,5 \right) \cdot 28 \cdot 5 = 23250 \text{ (кДж)};$$

$$Q_{\text{NH}_3(-5^{\circ}\text{C})} = 12,5 \cdot 57 \cdot 5 = 3562,5 \text{ (кДж)};$$

$$\sum Q = 160714,29 + 253750 + 23250 + 3562,5 = 441276,79 \text{ (кДж)}$$

$$m(\text{NH}_3) = 441276,79 / 20300 = 21,74 \text{ (кмоль)}$$

9. Егер қалыпты жағдайда колоннаға бір сағатта 35000 м³ азотты сутек қоспасы келетін болса, онда аммиакты синтездеу колоннасының өнімділігі (т/сөтке) қандай болатынын анықтаныз. Колоннаның жұмыс істеу қарқындылығы 3,5 т/м³·сағ, катализатордың көлемі колоннаға 1 сағатта келетін азотты сутек қоспасының көлемінің 4·10⁻⁵ бөлігін құрайды.

10. Егер 500⁰С температура және 1,2·10⁷Па қысымда 1 кг аммиак түзілгенде 4002 кДж жылу бөлінетін болса, онда аммиактың түзілу энтальпиясы қаншаға тең болады?

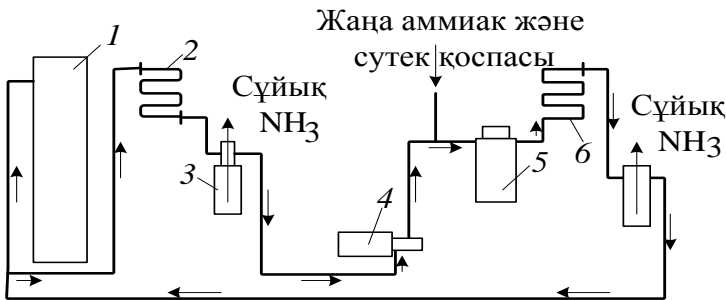
11. Аммиакты синтездегенде мынадай құрамдағы: N₂-10, NH₃-20, H₂-70 көлем.% газ бөлінеді. Процестің температурасы 410⁰С, қысымы 3,5·10⁸Па. Газдардың бастапқы қоспасындағы азот пен сутектің қарым-қатынасын анықтаныз.

12. Егер реакция нәтижесінде көлемнің азаюы 0,87, ал шыққанда аммиактың концентрациясы 20% болса, онда

контакты реакторға кірердегі аммиактың концентрациясы қандай болатын есептеніз?

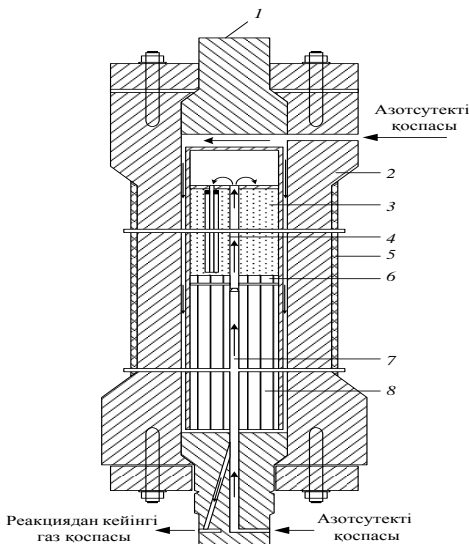
13. Сууту үшін құрамында 10% аммиак болатын 4000 м³ аммиак-ауа қоспасы кетеді. Егер 1 кмоль конденсацияланғанда 20300 кДж жылу бөлінетін болса, онда барлық аммиактың жартысы конденсацияланғанда қанша жылу бөлінеді және колоннадан шығатын кезде оның концентрациясы қандай болады?

14. 3700 м³/сағ аммиакты тотықтыруға 26950 м³/сағ ауа кететін болса, онда аммиактың концентрациясы және газ қоспасындағы артық ауа коэффициенті қандай болады?



5 а – сурет. Орташа қысымда аммиакты синтездеуге арналған қондырғы сұлбасы

1 - синтездеу құбыры; 2 - су тоңазытқышы; 3 – газ бөлгіш; 4 - циркуляциялық соратпа; 7 – газ бөлгіш.



5 б – сурет. Орташа қысымда аммиакты синтездеу құбыры

1 – коллона корпусы; 2 – қақпақтары; 3 – катализатор қорабы; 4 – жылу алмастырғыш; 5 - оңашаландыру (изоляция); 6 – желтартқыш тор; 7 – жылу алмастырғыш түтіктер; 8 – ортадағы түтік.

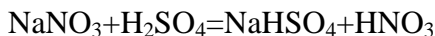
IX – ТАРАУ АЗОТ ҚЫШҚЫЛЫН ӨНДІРУ

9.1 Азот қышқылын өндіру әдістері

Азот қышқылын өндірудің бірнеше әдістері бар: олармен тарихи реті бойынша танысайық.

Селитрадан алу. XVII ғасырдың ортасынан бастап, XX ғасырдың басына дейін, 2,5 ғасыр бойы, күллі жер

жүзінде азот қышқылын алудың әдісі, натрий селитрасын концентрленген күкірт қышқылымен араластырып қыздыру (Глаубер) әдісі болды.



Бұл әдіс бас кезінде лабораторияларда ғана және кейбір натрий селитрасы көп жерде қолданылған болатын.

4.4 Ауадан алу.

1905 жылы Норвегия елінде (Беркиланд) пен (Эйде) ауадағы азот пен оттекті қосып, азот қышқылына айналдырудың технологиялық әдісі табылды. Мұндағы химиялық реакциялар:

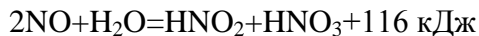
Азот пен оттегі 1200⁰С жоғары температурада (электр ұшқынында) тепе-теңдік оңға қарай ығыса береді (Кавендиш, 1785):



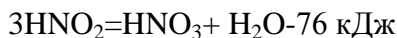
Осылай түзілген азот (II) оксиді өздігінен оттекті оңай қосып алып азот (IV) оксидіне (қостотыққа) айналады.



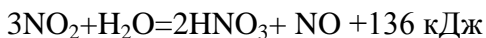
Азот қостотығы суға ерігенде сумен реакцияласып, азотты қышқыл және азот қышқылын түзеді:



Азотты қышқыл тұрақсыз болғандықтан, лезде айырылып кетеді:



Сондықтан азот қостотығының сумен әрекеттесуі іс жүзінде мына теңдеу бойынша жүреді:



Электрлік доғаның жалынын екі күшті электромагниттің арасына орналастырса, онда жалын, диск тәрізді дөңгелек түрге келеді. Осы мақсатқа қолданылатын доғалардың дисктерінің диаметрі 3 м-ге жетеді, енді осыны арнаулы пештерге орналастырып ішіне ауа үрлейді, пештің ішінің температурасы 3000-3500⁰С болады. Соның өзінде пештен шығатын газдарда 2-3% азот оксиді болады. Бұл газдар қоспасын 1000-1500⁰С дейін суыту процесінде, ондағы азот оксиді оттекті қосып алып қостотыққа айналады, оны суға сіңіріп азот қышқылына айналады. Бұл әдіс электр энергиясы арзан жерде болмаса, өте қымбат әдіс болғандықтан, қолданудан қалып келеді.

б. Аммиакты тотықтырып алу.

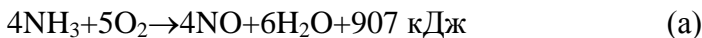
Азот қышқылын аммиактан алудың негізін салушы инженер И.И.Андреев. 1914 жылдан бастап, Донбаста көмір кокстегенде шығатын аммиакты тотықтырып азот қышқылын алуға болатындығын дәлелдеп, 1917 ж. Юзовкада (қазіргі Донецк) бірінші зауыт салынды.

9.2 Азот қышқылын аммиакты тотықтырып алу әдісінің физикалық-химиялық негізі

Қазіргі уақытта азот қышқылы өндірісте өндіріледі: 50-60% сұйытылған және 96-98%-ті концентрлі азот қышқылын аммиактан өндіреді.

Азот қышқылын аммиактан өндіру сатылары:

1. Аммиакты азот (II) оксидіне катализ әдісімен тотықтыру:



2. Азот (II) оксидін азот (IV) оксидіне тотықтыру:



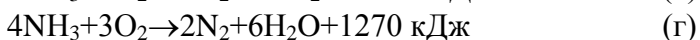
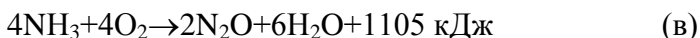
3. Азот (IV) оксидін (диоксидін) сумен абсорбциялап азот қышқылын алу.



Бос калпында бөлінген NO диоксидіне тотықтырып, қайтадан абсорбцияланады.

Аммиактың катализатордың қатысуымен тотығуы

Аммиак тотыққанда негізгі «а» реакциядан басқа да реакциялар жүреді:



Олар азот (II) оксидінің шығымын төмендетеді, аммиак «в», «г» және «д» реакциялары нәтижесінде өндіріске қажетсіз өнімдердің түзілуіне жұмсалып, өнімнің өзіндік құнын көтереді. (а) және (ә) тепе-теңдік реакциялар өндіріс жағдайда:

$$K_a = \frac{P_{\text{NH}_3}^4 \cdot P_{\text{O}_2}^5}{P_{\text{NO}}^4 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-60}$$

$$K_{\text{ә}} = \frac{P_{\text{NH}_3}^4 \cdot P_{\text{O}_2}^3}{P_{\text{N}_2}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-76}$$

толығымен оңға қарай ығысады. 750°C температурада «а» және «г» тепе-теңдік константасы өте аз мөлшерде болатынын есептеп шығарылған:

750°C температурада аммиак толығынан тотығып, тепе-теңдік солдан оңға қарай қайтымсыз толық ығысатыны дәлелденген.

Катализаторсыз ең жылдам жүретін реакция – «д» болғандықтан, азот қышқылы өндіру процесінде аммиакты тотықтырғанда («а») қажетті реакцияға оңтайлы жағдай туғызу мақсатпен таңдамалы катализатор қолданады.

Катализатор ретінде 4% Pd және 3% Ru араластырылған платинаның жіңішке ($0,04-0,09$ мм) сымынан тоқылған жиі торды (1 см^2 ауданда $1000-3500$ түйін бар) қолданылады. Контакт аппаратында пакет түрінде орналасқан, егер аммиак тотығу процесі атмосфера қысымында жүретін болса, пакеттағы тор саны 3-4, егер қысым атмосфера қысымынан жоғарылау болса тор саны 18-ге дейін болады, тор санын азайту мақсатпен аммиакты тотықтыру процесін екі сатыда жүргізуге болады: бірінші сатыда платина катализаторын қолданса, екінші сатыда темір немесе хром оксидінің кобальт тұздарымен араласқан қоспаларын қолданады.

Атмосфера қысымында аммиак тотыққанда әрбір тонна азот қышқылы өндірілгенде $0,04-0,06$ г платина ұсақ күйінде шығын болады, жоғарылау қысымда аммиак тотыққанда платина шығыны он есе артады. Осы шығын азот қышқылының өзіндік құнын жоғарылатады. Өндіріс жағдайында аммиактың тотығу процесі өте аз мерзімде аяқталады ($1-2 \cdot 10^{-4}$ сек.).

Аммиактың тотығу процесіне катализатордан басқа да температура, қысым және газдар қоспасының құрамы да әсер етеді. Температура жоғарылаған сайын реакция жылдамдығымен қатар газдардың диффузиялық коэффициенттерінде артады, бірақ температура $800-850^{\circ}\text{C}$ -

ен асып кетсе, азот (II) оксидінің шығымы төмендейді де, азот шығымы артады («г» – реакциясы және аммиак десорбцияланады). Осы себептен платина катализатордың қатысуымен жүретін аммиактың тотығу процесінде атмосфералық қысымда оңтайлы температура 800°C , жоғарылау қысымда 900°C , осы температурада жанасу уақыты тым аз болғандықтан жанама реакциялар жүріп үлгермейді.

Активтілігі төмен металл оксидтерін қолданғанда жанасу уақыты он есе өсіп, платина катализаторымен салыстырғанда, оңтайлы температура $700-750^{\circ}\text{C}$ дейін төмендейді.

Қысым жоғарылаған сайын реакция көлеміндегі реакцияласушы реагенттердің концентрациясы көтеріледі, осымен қатар газдар қоспасының көлемі кішіреюі қысымға тура пропорционал болғандықтан катализатор өнімділігі артады; бірақ қысымның жоғарылауы катализатор шығымын көбейтеді, демек бұл жағдай аппаратура құны мен қышқыл құнын арттырады. Осы себептен азот қышқыл өндірісінде қысым $0,2-1,0$ МПа шамасында болады.

Газ қоспасының құрамы және температура шамасы технологиялық процестің жылдамдығына үлкен әсер етеді, «а» – реакция теңдеуі бойынша 1 моль аммиакқа 1,25 моль оттегі жұмсалса, азот (II) оксидінің шығымы 65% -ен аспайды, осы шығымды көбейту мақсатпен іс жүзінде $\text{O}_2:\text{NH}_3=1,8-2,0:1$ қатынаста болады, егер ауа қрамында оттектің мөлшерімен есептегенде аммиактың әр-бір көлемінде ауаның $9,5-10,5$ көлемі қажет.

Өндірісте естен шығармайтын жағдай – дағдылы жағдайда аммиак пен ауа қоспасының құрамындағы аммиак $16-27\%$ аралығында болса, мұндай қоспа – «қопарылғыш». Температура жоғарылаған сайын қопарылыс беретін интервал кеңейе береді. Мысалы, 250°C

температура 14-30,5% аммиак, егер қоспа аммиак пен оттектен құралса атмосфера қысымында 18⁰С температурадағы қопарылғыш қоспа интервалы – 15,3-79% NH₃. Қысым көбейген сайын мұның төменгі шегі төмендейді.

9.2.1 Азот (II) оксидінің азот (IV) диоксидіне тотығуы

Аммиакты тотықтырғанда пайда болған нитроз газдарының құрамындағы азот (II) оксидінің мөлшері 20% шамасында, қалғандары – оттек, азот және су буы. Азот қышқылын өндіру үшін азот (II) оксидін диоксидке мына қайтымды реакциямен тотықтырады:



Процесс солдан оңға қарай жүргенде жылу бөлінеді, көлем кішірейеді. Ле-Шателье принципі бойынша қысым жоғарылап температура төмендеген сайын реакция оңға қарай ығысады.

Азот (II) оксидінің тотығу реакциясының тепе-теңдік константасының температураға тәуелділігі мынадай:

$$K_T = P_{\text{NO}_2}^2 / P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$$

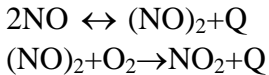
Келтірілген тепе-теңдік константасының температураға тәуелділігінен шығатын қорытынды: 100⁰С температураға дейін реакция толығынан оңға қарай ығысады (NO₂ бағытқа қарай).

Температура 700⁰С және одан әрі көтерілгенде тотығу реакциясы жүрмейді. Контакт аппаратынан шыққан нитроз газының құрамында NO₂ болмайды, сондықтан NO₂ алу үшін ыстық газ қоспасын 100⁰С-дан төмен температураға салқындатады.

Тепе-теңдік константасының температураға тәуелділігі

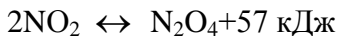
C^0	$K_T \text{MPa}^{-1}$
20	$1,24 \cdot 10^{13}$
100	$1,82 \cdot 10^7$
200	$7,41 \cdot 10^3$
300	$4,55 \cdot 10^{-2}$
500	$8,5 \cdot 10^{-2}$
700	$2,12 \cdot 10^{-3}$
900	$1,51 \cdot 10^{-4}$

Азот (II) оксидінің тотығу реакциясының бір ерекшелігі – реакция жылдамдығы температура өскен сайын төмендейді. 130^0C температурадағы жылдамдықпен салыстырғанда 0^0C температурада 12 есе ал 300^0C температурада реакция жылдамдығы 30 есе төмендейді. Мұндай аномал (ауытқулық) жағдайда былай түсінік беріледі. Азот (II) оксидінің тотығуы аралық процестер арқылы жүреді – димер оксиді түзіледі, бұл процесс экзотермиялық, қайтымды. Температура жоғарылағанда димер концентрациясы төмендейді, димер концентрациясының төмендеуі тотығу реакциясының жылдамдығын төмендетеді:



Азот қышқылын өндіру процесіндегі ең баяу жүретін процесс -азот (II) оксидінің тотығуы.

NO_2 -тоназытқанда NO_2 полимери-зацияланады: 20^0C температурада полимеризациялану дәрежесі 92%.



Полимеризациялану жылдамдығы өте жоғары.

Абсорбцияға келетін нитроз газ құрамында: NO_2 , N_2O_4 , O_2 , N_2O , NO , N_2 , су буы және басқалар болады.

9.2.2 Азот диоксидін және оның димерінің абсорбциялану сұлбасы



Азотты қышқыл тұрақсыз, ол ыдырайды:



Қорытып жазғанда:

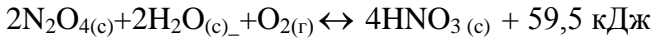


Азот диоксидінің суда сіңірілуі-типтік хемосорбциялық газ сұйықтық жүйесіндегі процесс.

Тепе-теңдікті азот қышқылына қарай ығыстыру мақсатпен температураны төмендетіп, қысымды жоғарылатыды. Азот оксидін абсорбциялауға қарама-қарсы принципті қолданады, яғни концентрлі газ концентрлі азот қышқылымен кездесіп, соңында бос қалған NO_2 сұйытылған азот қышқылымен абсорбцияланады.

Абсорбциялық процесс экзотермиялық процесс болғандықтан өндірілген азот қышқылының температурасы 50°C , концентрациясы (атмосфера қысымында түзілген) 50% болды, егер өндіріс қысымы 0,6-0,8 МПа шамасында болса, азот қышқылының концентрациясы 58-60%-ға жетеді.

Өндіріс қысымын 5 МПа дейін көтеріп тікелей синтез қондырмасында азот оксиді мен оттегі қоспасынан концентрлі 98% азот қышқылын өндіруге болады.



Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар және есептер (1-2):

1. Азот қышқылы селитрадан қалай алынады?
2. Азот қышқылы ауадан қалай алынады?
3. Азот қышқылын аммиакты тотықтырып алу әдісі қандай?
4. Аммиак катализатор қатысында қалай тотығады?
5. Аммиактың тотығу процесіне катализатордан қандай басқа факторлардың әсері бар?
6. Азот (II) қалай азот (IV) диоксидіне тотығады?
7. Азот диоксидінің және оның димерінің адсорбциялану сұлбасы қандай?

8. Тәулігіне 90 т азот қышқылын алатын жанасу аппараттарына арналған катализатор торының диаметрін есептеңіз. Аммиактың NO-ға айналу дәрежесі 0,95, NO₂ адсорбциялану дәрежесі 0,99. Аммиактың тотығу кезіндегі қысым 10⁵ Па. Қоспадағы аммиак мөлшері 11,5% (көлем бойынша), 1 м² тор бетінің активті беті 1,81 м² тен. Аппаратта төрт тор орналастырылған. Катализатордың кернеулігі $g_{\text{kat}} = 600 \text{ кг/м}^2$.

Есептеу:

Берілгені:

$$m_{\text{HNO}_3} = 90 \text{ т};$$

$$x(\text{NO}) = 0,95;$$

$$\bar{y}(NO_2) = 0,99;$$

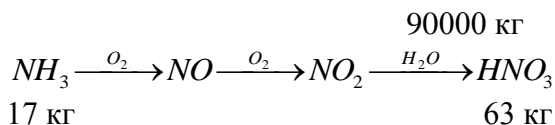
$$P = 10^5 \text{ Па};$$

$$g_{\text{кат}} = 600 \text{ кг/м}^2;$$

$$\omega(NH_3) = 11,5\%;$$

$$F_{\text{тор}} = 1,81 \text{ м}^2 \cdot 4 \text{ тор};$$

$$d_{\text{тор}} - ?$$



$$A_{NH_3} = \frac{90000 \cdot 17}{63 \cdot 0,95 \cdot 0,99} = 25822,13 \text{ (кг)};$$

$$\frac{m_{NH_3}}{g_{\text{кат}}} = \frac{25822,13}{600} = 43,04 \text{ (м}^2\text{)};$$

$$S = \frac{43,04}{1,81 \cdot 4} = 5,94 \text{ (м}^2\text{)}; S = \frac{\pi d^2}{4};$$

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 5,94}{3,14}} = 2,75 \text{ (м)}$$

9. 1000 кг аммиак өндіргендегі синтез колоннасынан шығардағы және кірердегі газ құрамын есептеңіз. Шығардағы және кірердегі аммиактың концентрациясы көлем бойынша сәйкесінше 6 және 14 % тең.

10. Аммиакты 52,5% азот қышқылымен бейтараптау реакциясының энтальпиясы $\Delta H = -106,09 \text{ кДж/моль}$. 212,5 кг аммиакты бейтараптау реакциясының жылуынан буланатын судың мөлшерін анықтаңыз. Судың буға айналу энтальпиясы $\Delta H = -2674 \text{ кДж/кг}$.

11. Құрамы 7,3% NO және 4,7% O₂ 22000 м³ нитроза газы 303 К температурада, 1·10⁵ Па қысымда, бір сағатта

89% -ға дейін тотығады. Бұл жағдайда қанша 50%-дық NO_3 алынады? NO_2 адсорбциялану дәрежесі 0,80.

12. Процесс барысында азот қышқылының шығымы 5%, аммиак шығымы 3,8% болса 1 кг 100%-дық грануланған аммиак селитрасы өндірісі шикізатының шығын коэффициентін анықтаңыз. Азот қышқылының концентрациясы 58%.

9.3 Сұйытылған азот қышқылын өндіру

Сұйытылған азот қышқылын аммиактан өндіруге өндірісте үш технологиялық процесті қолданады:

1. Атмосфера қысымында;
2. Көтеріңкі (жоғарылау) қысымда;
3. Құрастырылған (комбинированный).

Аммиакты атмосфера қысымында тотықтырып, азот (II) оксидін көтеріңкі қысымында тотықтырып, түзілген азот диоксидіне сол қысымда сумен абсорбциялайды.

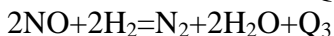
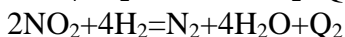
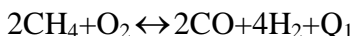
6- суретте азот қышқылын атмосфералық қысымда өндірудің технологиялық сұлбасы көрсетілген.

Ауа тозандардан тазартылып, аммиакпен араласып (10:1), контакт аппаратына келіп, 850°C температурадағы нитроз газы утильдеу қазанына келіп, су буын өндіріп температурасын 250°C -ке дейін төмендетеді, нитроз газы келесі салқындатқышқа келіп, 30°C дейін салқындап, нитроз газының құрамындағы су буы конденсацияланып азот (II) оксидінің диоксидке тотыққан түрі мен әрекеттесіп сұйытылған азот қышқылын түзеді. Газ күйінде қалған нитроз газдарын газ үрлегіш абсорбциялау мұнарасына жібереді, ең соңғы абсорбциялау мұнарасы жоғарғы жағынан сумен суғарылады. Бірінші мұнарадан өнім шығарылады. Абсорбциялау мұнараларында азот оксидінің қышқылға ауысу дәрежесі 92% шамасында. Азот оксидтері адсорбцияланғанда реакцияға қатыспаған

инертті азот (II) оксиді бөлінеді, осы себептен абсорбциялау мұнараларының соңынан тотықтырғыш мұнара орнатылады, осы соңғы мұнарада азот (II) оксиді диоксидке тотығады. Тотығу мұнарасынан шыққан газ қоспалары атмосфераға шықпастан бұрын азот оксидтерін сода ертіндісімен сорып нитрит – нитрат сілтішесіне айналдырып мұнараның төменгі шетінен шығарып алынады. Сода ертіндісінің орнына көбінесе күйдіргіш натр немесе сөндірілген әк қолданылады:



Атмосфераға шығарылатын газды азот оксидінен толық тазарту мақсатпен газ қоспасын 370-420⁰С дейін қыздырып, аз мөлшерде табиғи газ қосып палладий катализаторы орналасқан конверторге жіберіледі. Конверторде (реакторда) мынадай реакциялар жүреді:



Реакциялар жылу бөлумен жүреді, реакциядан шыққан газ қоспаларының температурасы 700-730⁰С шамасында болады; газ жылуын су буын дайындауға пайдаланады.

Концентрлі азот қышқылын тікелей синтездеу әдісімен қатар сұйытылған азот қышқылын концентрлі су сорғыш күкірт қышқылымен айдау әдістерімен өндіруге болады.

9.4 Азот қышқылын концентрлеу

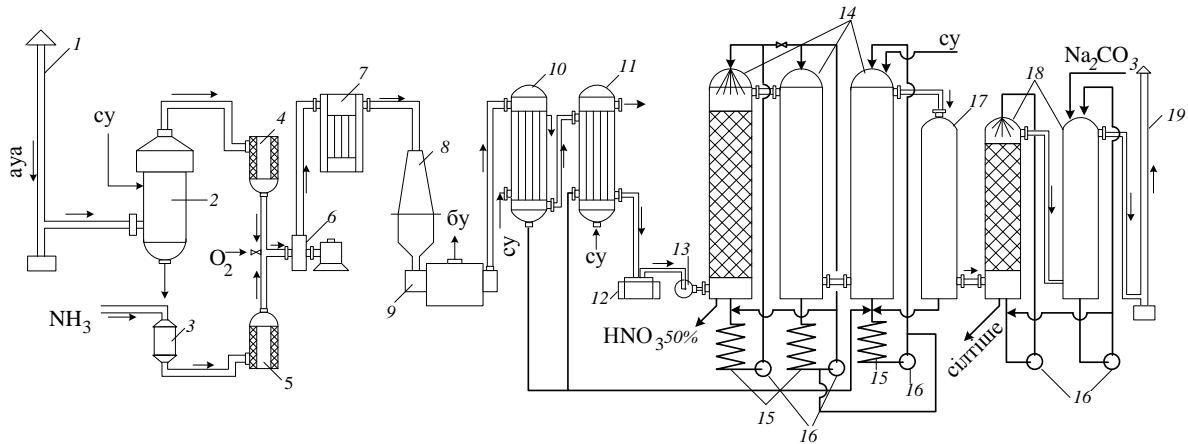
Сұйытылған азот қышқылының ерітіндісін буландыру арқылы 68,4% -ды азот қышқылының ерітіндісін (азеотропты қоспа-құрамы және қайнау температурасы өзгермей айдалатын ерітінді) алуға болатыны белгілі. Осы себептен сұйытылған азот қышқылын концентрлеу суды өз құрамына өте жақсы қосып алатын концентрлі күкірт қышқылының қатысуымен тәрелке тәрізді барботажау (барботажау – газды немесе буды сұйықтық қабатынан қысым күші арқылы өтізе отырып, бөлшектеу) құбырларында немесе қондырмалы қабырларда орындалады. Күкірт қышқылы сұйытылған азот қышқылындағы суды өзіне байланыстырып 100%-ды азот қышқылынан қайнау температурасы жоғары күкірт қышқылының гидратын түзеді. Осы себептен азот және күкірт қышқылдарының қоспасын қыздырғанда қоспадан бу қалпында тек қана азот қышқылы болатын жағдай орындауға болады. Сұйытылған азот қышқылын концентрлейтін қондырғының сұлбасы 7-суретте көрсетілген. Концентрлеу құбырына берілетін сұйытылған азот қышқылы екіге бөлінеді, бір бөлігі буландырғыш арқылы буға айналып барботажау құбырының оныншы (барлық тәрелкенің саны 20) тәрелкеге беріледі (2), сұйытылған азот қышқылының екінші белгілі тікелей оныншы тәрелкеден жоғары орналасқан барботажау құбырындағы тәрелкеге жіберіледі. 92-94%-ды концентрлі күкірт қышқылы жоғары орналасқан тәрелкенің біреуіне жіберіледі. Қоспаны жылытуға құбырдың төменгі жағынан өткір су буы (250⁰С температурадағы) енгізіледі. Азот қышқылының буы аз мөлшерде су буы және азот қышқылының ыдырауынан пайда болған азот оксидтері құбырдан тоназытқыш конденсаторына (3) жіберіліп, азот қышқылы конденсацияланады, ал нитроз газдарын (азот оксидтері) бөліп алып, азот қышқылын өндіретін цехта

жартылай шикізат ретінде қолданады. Азот оксидтерінің бірсыпырасы конденсацияланған азот қышқылында ериді, солардан азот қышқылын тазарту үшін ол қышқыл конденсатордан қайтадан құбырдағы жоғарыда орналасқан тәрелкелерге қайта келіп төменнен көтерілген бу қалпындағы азот қышқылы мен азот оксидтерінің қоспасымен үрленіп оксидтерден тазартылып тоназытқышқа (4) келіп салқындап өнім ретінде тұтынушыларға ұсынылады.

Пайдаланылған сұйытылған 68%-ды күкірт қышқылы ректификациялау құбырының төменгі шетінен шығарылып ыстық қалпында буландырылып 92-94%-ды концентрлі қышқылға айналады.

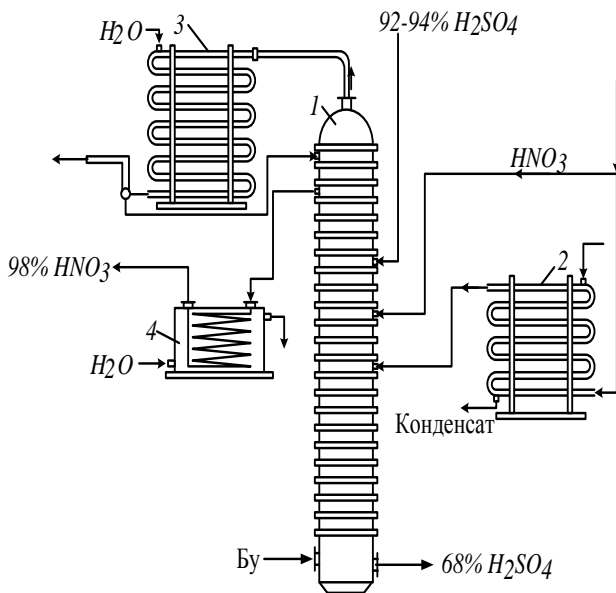
Әрбір тонна азот қышқылын концентрлеуге үш-төрт тонна күкірт қышқылы шығындалады. Ректификациялау құбырын дайындауға қышқылға төзімді ферросилид (құрамында 14-18% кремний бар шойын) қолданады.

Қазақстанда аммиак, азот қышқылы және аммиак селитрасын Ақтау қаласында «Қазазот» біріккен кәсіпорны (БК) өндіреді.



6 – сурет. Атмосфера қысымында азот қышықылын өндірудің технологиялық сұлбасы

1 – көбікпен тазартқыш; 2, 3 – картон сүзгіштері; 4 – аммиак-ауа вентиляторы (желдеткіш); 5 – контакт аппараттары; 6 – пайдаланғыш қазан; 7 - құбыр-тоңазытқыш; 8 – газүрлегіш; 9 – адсорбциялық мұнайлар; 10 – циркуляциялайтын соратпа; 11 – сумен тоңазытқыш; 12 – тотықтырғыш мұнара ; 13 – санитарлық мұнара.



7 – сурет. Күкірт қышқылының қатысуымен сұйытылған азот қышқылының концентрлеу қондырғысының сұлбасы.

1 – концентрациялық құбыр; 2 – сұйытылған азот қышқылын буландырғыш; 3 – тоңазытқыш конденсаторы; 4 - концентрлі азот қышқылын тоңазытқыш.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (3-4):

1. Атмосфера қысымында сұйытылған азот қышқылын қалай өндіреді ?
2. Көтеріңкі қысымда сұйытылған азот қышқылын қалай өндіреді?

3. Азот қышқылын өндірудің құрастырылған әдісі қандай?

4. Азот қышқылын қалай концентрлейді?

5. Қазақстанда қай жерде және қандай әдіспен аммиак және азот қышқылы өндіріледі?

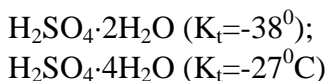
X - ТАРАУ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫН ӨНДІРУ

10.1 Күкірт қышқылының қасиеті, қолдануы

Қасиеті. Таза күкірт қышқылы түссіз, май тәрізді сұйықтық, 10,37⁰С температурада кристалдық масса болып катады. Күкірт қышқылы 98,3% концентрацияда өзгермей кайнайтын (азеотропты) ерітінді түзеді.

Күкірт қышқылы суда өте жақсы ерумен қатар, суды (ылғалды, дымқылды) бойына күшті тартып сіңіреді, сондықтан оны құрғатқыш ретінде қолданады.

Құрамында сутек пен оттег бар органикалық қосылыстардан (клетчатка, қант) суды тартып алу үшін техникада пайдаланады. Күкірт қышқылы денеге тигенде күшті әсер етеді, күйдіріп жара түсіреді. Күкірт қышқылы суға ерігенде 1 моль 36 кДж жылу бөліп шығарады, өйткені ол сумен гидрат түзеді: кейбір гидраттары ерітіндіден қатты күйде болып шығарылған:



Құрамында қоспаларға және қышқыл ертіндісінің концентрациясына байланысты күкірт қышқылы үш түрге (сорт) жіктелінеді: техникалық күкірт қышқылы (купорос майы) – 92,5% H₂SO₄; олеум – 18,5% SO₃ моногидрит құрамында бос қалпында болады, мұнара қышқылы – 75% H₂SO₄ (нитроза әдісімен өндірілген).

Аккумулятор күкірт қышқылы – 92-94% H₂SO₄, қышқыл құрамында Mn, Fe, As, Cl иондары, азот оксидтері және т.б. қоспалар болмауы керек, егер олар аз мөлшерде

болса да аккумуляторды зарядтағанда тотығу тотықсыздану процесі жүреді, электродтар бұзылады және электр тоғы артық мөлшерде жұмсалынады.

Реактивтік күкірт қышқылы – маркалары: «ХТ», «ТДА» және «Т» – 92-94% H_2SO_4 контакт әдісімен платина немесе кварц аппараттарында өндіріледі.

Күкірт қышқылының қолданылуы. Күкірт қышқыл өндірісі -негізгі химиялық өнеркәсіптің негізгі бір тарауы. Химиялық өнеркәсіпте күкірт қышқылындай көп өндірілетін бірде-бір зат жоқ.

Күкірт қышқыл активті және құны төмен болғандықтан өнеркәсіп орындарында әртүрлі мақсатпен көп қолданылады: минералдық тыңайтқыштар өндірісінде фосфор, тұзқышқылы, сірке және т.б. қышқылдар өндірісінде метал өңдеу және қопарғыш заттар өндірісінде көп жұмсалынады. Осы сияқты керосин, мұнай майларын коксо- химия өндірісінің өнімдерін (бензол, толуол) тазартуға, түрлі купоростар жасауда, бояу өндіруде т.б. мақсаттар үшін (дәрі-дәрімек, пластмасса, жасанды талшықтар, тамақ өндірісі, транспорт және т.б.) күкірт қышқылы керек. Күкірт қышқылынсыз ешбір химиялық лаборатория жұмыс істей алмайды. Қазақстанда күкірт қышқылын фосфор тыңайтқыштарын алатын және уран алу үшін зауыттар «Қазатомпром» мемлекеттік кәсіпорындары ең көп пайдаланады.

10.2 Күкірт қышқылын өндіру әдістері

X-ғасырдың орта шенінде (940 ж) күкірт қышқылы табиғи купорос тақтатасымен темір купорос қоспасын қыздыру арқылы өндірілген, осы себептен өндірісте техникалық күкірт қышқылын купорос майы деп атайды. XI-ғасырда күкірт қышқылын түбіне су құйылған қорғасын камерасында күкіртпен селитра қоспасын өртеу арқылы

өндіре бастады. Осы әдісті «камералық» немесе күкірт қышқылының түзілуіне азотоксидтері (нитроздар) қатысуына байланысты нитроза әдісі деп атайды.

Күкірт қышқылын өндіретін зауыт Ресейде 1905 жылы салынды.

Қазіргі кезде күкірт қышқылы негізгі екі әдіспен: контакт және нитроз әдістерімен өндіріледі. Контакт әдісімен күкірт қышқылын XIX-ғасырдың соңғы жылдарында өндіре бастады. Катализатор ретінде платина қолданылған, XX-ғасырдың 20-шы жылдарынан бастап қымбат платина орнына арзан ванадий контакт массасын қолданатын болды.

Күкірт қышқылын өндіру үшін өнеркәсіпте, алдымен күкірт ангидридін алады (SO_3), сонан соң күкірт ангидридін күкірт қышқылына айналдырады. Осы айтылғандардың әрқайсысын техникалық орындаудың өнеркәсіптік бірнеше әдістері бар.

Өнеркәсіпте өндіретін газ (SO_2) (күкіртті ангидрид) өте күрделі қоспа, құрамында күкіртті ангидридтен басқа: азот оттегі және т.б. қоспалар болады. Қазақстанда күкірт қышқылын «Қазатомпром» АҚ Өскемен мен Балхаш химиялық зауыттарында өндіреді.

10.2.1 Күкіртті газды өндіру.

Күкіртті газды өндіруге жұмсалынатын шикізаттар

Күкіртті газды көп мөлшерде өндіруге шикізат ретінде құрамында күкірт бар табиғи минералды немесе өндіріс қалдықтары қолданылады. Күкірт табиғатта негізінен үш түрде кездеседі: 1) бос түрінде (самород), 2) сульфид кендерінде, 3) сульфаттар: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), CaSO_4 -ангидрит, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ мирабиллит және т.б.

Қазіргі кезде күкірт газды өндіруге негізгі шикізат ретінде күкірт колчеданы қолданылады. Колчедан

құрамындағы күкірт мөлшері 35-50%-ға дейін болады. Кен орындары: Орал, Кавказ және Орта Азия Республикалары.

Күкіртті газдың басқа да көзі бар, олар: түстіметалдар сульфидтерін күйдіргенде күкіртті газ бөлінеді. Мұнай өнімдерін өндегенде, көмірді кокстегенде және генератор газдарын өндіргенде көп мөлшерде күкіртті сутек бөлінеді. Күкіртті сутек күкіртті газдардың ерекше көзі.

Элементарлы күкірт күкіртті газ өндіруге өте құнды шикізат. Элементарлы күкірт табиғатта самород түрінде кездеседі немесе мыс өндіргенде, мұнай өнімдерін өндегенде, газдарды тазартқанда жарнама өнім ретінде өндіріледі. Элементарлы күкірт колчеданынан бірнеше есе қымбат, сонымен қатар элементарлы күкірт басқа да өнеркәсіптерде өте құнды шикізат қатарында қолданылады.

Болашақта күкірт қышқылын өндіруге және басқа өнеркәсіпте шикізат ретінде кальций сульфаты мен натрий сульфатының алатын орны ерекше болады.

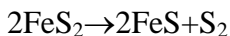
10.2.2 Күкірт колчеданын күйдіріп күкіртті газды өндіру

Күкірт оксидін (IV) алу үшін күкірт колчеданын күйдіреді, кюю процесін қорытынды түрінде мынадай етіп көрсетуге болады:

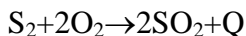


Колчеданның кюю процесі тізбекті және параллелді химиялық реакциялардан құралған күрделі процесс.

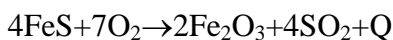
Колчеданды 500⁰С дейін қыздырғанда пирит диссоцияланып темір (II) сульфидін және күкірт түзеді:



Күкірт газ фазада жылдам күйіп күкіртті газға айналады:



Температура одан ары жоғарылайды, темір сульфиді тотығады.



Температура 600°C төмен болса:



Флотацияланған колчедан өртенгенде пириттен басқа да металдар сульфидтері де тотығып сол металдардың оксидтерін түзеді, мысалы күшән және селен (As_2O_3 және SeO_2) газ қалпында күкіртті газ құрамына «күйдірілген газ» араласады. Күкіртті күйген газ құрамында тағы да басқа көптеген қоспалар болады. N_2 -79%; H_2O – 5,1 %; O_2 –2%; SO_3 -0,1% және тұғыл тозаңы.

Темір оксидтері, тотықпаған күкіртті темір қалдықтары және басқа да колчедан құрамындағы инертті қоспалар тұғыл деп аталады да колчедан күйдіретін пеш түбінен шығарылып салқындатылады. Тұғыл құрамында күкірт 0,5-3,0% мөлшерде болады.

Пириттің күйі ішкі диффузия саласында жүретін гетерогенді процесс, сондықтан пириттің күйу жылдамдығы мына төмендегі теңдеумен сипатталады:

$$\frac{d\varphi_{\text{SO}_2}}{d\tau} = K \cdot F \cdot \Delta C$$

мұнда: K – жылдамдық коэффициенті.

F – фазалар жанасу беті.

ΔC – процестің қозғаушы күші.

Теңдеу бойынша күй процесін жылдамдату үшін K , ΔC және F көбейту керек.

K – көбейту температураға тәуелді, бірақ 850-1000⁰С температурада пештегі металдар балқып бірігіп агломератқа айналады, реакцияласушы беті тым төмендеп кетеді, осыған байланысты колчеданды күйдіру температурасы 1) Химиялық құрамы мен және колчедан табиғатына тәуелді. 2) Күйдіру процесін жүргізетін пештің конструкциясына (құрлысына тәуелді). ΔC – көбейті үшін өртеу зонасындағы колчедан құрамындағы пирит және оттектің концентрациясын көбейту керек. Ол үшін шикізатты флотациялап байытып, ауа құрамындағы оттек мөлшерін жоғарылатады.

Іс жүзінде газ құрамындағы оттек жеткілікті болу үшін ауа стехиометриялық шамадан 1,5-2 есе артық мөлшерде қолданылады.

Ішкі дифузиялық кедергіні төмендету мақсатпен (оттекті түйір бетімен жанасуын жеңілдету үшін) екпінді түрде фазаларды араластыру қажет.

F – көбейту үшін қатты компонентті 0,03-0,3 мм шамаға дейін ұсақтау қажет.

Колчеданды күйдіретін пештің конструкциясы, күкіртті газ және тұғыл құрамына әсер етумен қатар, газды ары қарай тазарту үшін және өндеу әдістерінің де әсері тиеді.

Қазіргі кезде колчеданды күйдіруге конструкциясы әр түрлі пештер қолданылады: Механикаланған көп сөрелі пеш «ВХЗ» (Воскреснский химический завод). 8-суретте арнаулы тарақтар көмегімен колчедан пештің жоғары сөресінен жайылып төменгі сөрелерінде (барлығы 8, ең жоғарғысы жұмыс істемейтін сөре) жылжыйды.

Сол мерзімде қарама-қарсы ағын мен төменнен жоғары күкірт диоксидімен байыған ауа өтеді.

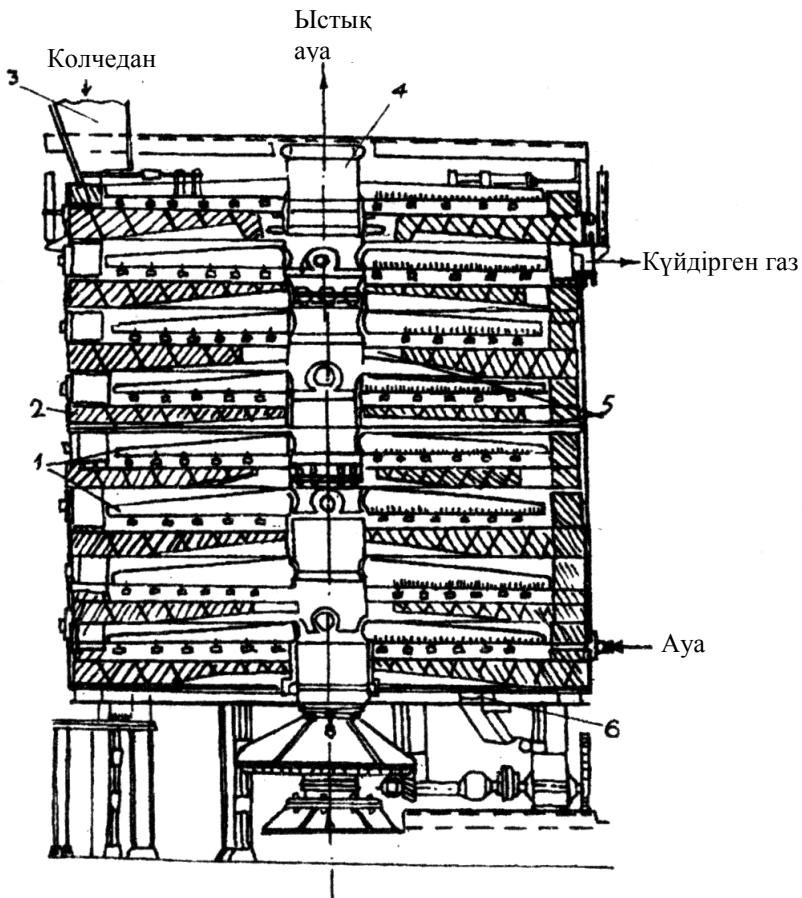
ВХЗ пешінің барлық сөрелерінің ауданы 140 м^2 (бір сөреде) тәулікте $31,5 \text{ т}$ колчеданды күйдіреді. ВХЗ пешінің қарқындылығы орта есеппен $225 \text{ кг/тәр } 1 \text{ м}^2$ пеш сөресінен.

ВХЗ пешінің бірсыпыра кемшіліктері: құрылысы күрделі, қарқыны төмен, эксплуатациялау құны жоғары, 2-3% күкірт тотықпайды, тұғыл құрамында қалады және SO_2 «күйдірген», (обжиг) газында 7-9% шамасынан аспайды.

Тозаң түрінде колчеданды күйдіретін пеш – флотацияланған құрғақ ұсатылған колчеданды ауа ағынында күйдіруге арналған. Цилиндр тәрізді жалпы көрінісі (9-суретте), шамот кірпішімен ішкі қабырғасы қапталған (отқа төзімді болу үшін). Пештің төменгі жағынан форсунка (заттарды шашыратуға арналған құрал) арқылы берілетін ауамен күйдіретін зат тозаң қалпында пеште күйеді. Күю процесі толық жүру үшін пешке жоғарғы жағынан қосымша ауа беріледі. Тұғыл пештің конус тәрізді түбінен бөлініп шығады. Газдар 1000°C температурамен пеш бүйіріндегі штуцер (аппараттарға кіші диаметрлі түтіктерді не құбырларды қосу үшін қолданылатын қондырғы) арқылы «жарату» қазанына шығарылады, газ температурасын су буын дайындауға пайдаланып, $275\text{-}425^\circ\text{C}$ температурада тозаңнан тазартуға циклон аппаратқа, (инерциялық шаң ұстағыш) одан кейін құрғақ электрсүзгішке келіп тұғыл тозаңынан тазартады. Тозаң тәрізді колчеданды күйдіргенде газ құрамындағы SO_2 – 13% пештің қарқыны $700\text{-}1000 \text{ кг/м}^3$ тәулік. Пештің кемшілігі: колчедан біркелкі және құрғақ болуы міндет, газдың тозаңдылығы 100 г/м^3 . ВХЗ пешінде газ тозаңдылығы 10 г/м^3 .

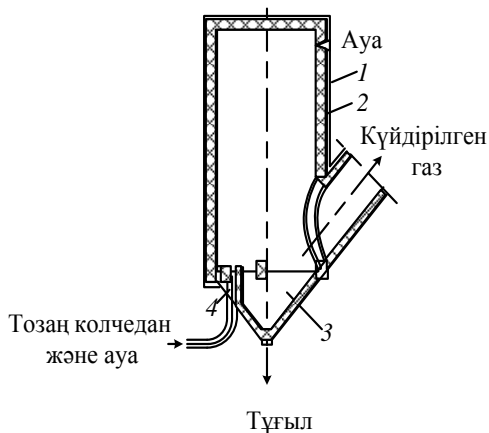
Соңғы кездегі технологиялық прогресс табысының бірі – ұсатылған қатты заттарды «қайнаушы қабатта» күйдіру өндірісінің түрлі салаларында өріс алуы. Бұл әдістердің

мазмұны мынау – ұнтақталған қатты затты (мысалы пирит) астынан қысымнан шыққан ауамен қатты үрлеп араластырып, ұнтақ затты бұрқылдатып, қайнап жатқандай түрге келтіреді. Соны «қайнаушы қабат» дейді. Мұндай «қайнаушы қабатта» қатты заттардың ұнтағы ауамен (иә, басқа газбен) жақсы араласып, еркін жанасатын болғандықтан, ондағы химиялық реакция өте жоғары жылдамдықпен жүреді, өндірілетін заттардың (күкіртті газдың) шығымы 3-4 есе артады. Мұндай «қайнаушы қабат» реакцияластыру сульфид кендерін күйдіру өндірісіне енгізіледі, сонымен қатар химиялық өнеркәсіптің басқа салаларында – басқа заттарды күйдіру сұйықтықтарды айдау арқылы тазартылған, қатты заттарды қыздырып балқытқанда, иә салқындатқанда, құрғатқанда және хлорлағанда қолдануға мүмкіншілік бар. «Қайнаушы қабат» күйдіретін пеш. Мұндай пештер (10 - сурет) футерленген камера, төменгі жағында газ тартатын тор орналасқан. Тор астынан қысыммен белгілі жылдамдықпен ауа үрленеді. Тұғыл арнаулы тесіктен бөлінеді.



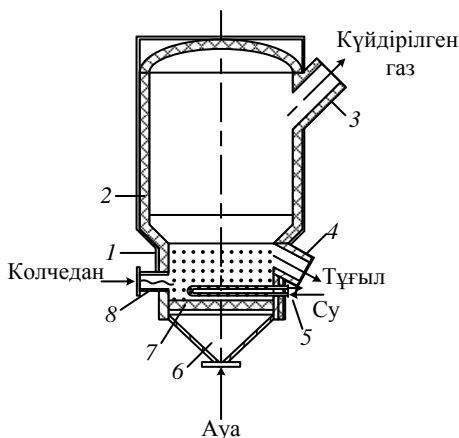
Вал және тарақтарды
салқындататын ауа

**8-сурет. Колчедан күйдіретін механизацияланған сөрелі
пеш сұлбасы**



9-сурет. Тозаң колчеданды күйдіргіш пештің сұлбасы

1- пеш сырты; 2 – пештің кеңейген бөлімі; 3 – күйдірілген газ шығатын келте құбыр; 4 - жүк түсіретін келте құбыр



10-сурет. Колчеданды қайнау қабатында күйдіретін пеш

1- пеш сырты; 2 – пештің кеңейген бөлімі; 3 - күйдірілген газ шығатын келте құбыр; 4 - жүк түсіретін келте құбыр; 5 - жылу алмастырғыш; 6 – газ таратушы конус; 7 – газ таратушы тор; 8 – колчеданды енгізетін шнек.

Күкіртті газ бен ауаның қоспасы және басқа бөгде қоспалар пештің жоғарғы жағында орналасқан штуцерден шығады. Пештің қарқындығы орта есеппен $1800 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{т}$. SO_2 -14% тұғыл құрамындағы күкірт – 0,5%, колчедан жанғандағы реакция жылуын бу өндіруге пайдаланады. 1 т колчеданды өртегенде 1,3 т. бу алынады. Пештің кемшілігі: электр энергиясы көп мөлшерде жұмсалынады, күкіртті газ тым тозанды – 300 г/м^3 .

Колчеданды өртегенде массасының 70%-ы тұғылға айналады. Тұғылды шойын балқытуға, түрлі минералдық бояулар өндіруге және микротыңайтқыштар ретінде қолданады.

10.2.3 Күкірт қышқылын контакт әдісімен өндіру

Контакт әдісімен күкірт қышқылын өндіру. Колчеданды күйдіргеннен кейін күкіртті газ қоспасын дөрекі тазартқаннан кейін, күкірт қышқылын өндіру процесі үш сатыға жіктелінеді: 1. Катализаторға зиян тигізетін заттардан газды тазарту. 2. SO_2 -ні SO_3 -ке катализатордың қатысумен тотықтыру. 3. SO_3 -ті күкірт қышқылымен абсорбциялау.

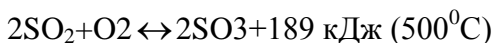
Газдарды тазарту. Контакт жүйесіне келетін газ құрамында катализаторға зиян тигізетін (уландыратын) тозаң және As_2O_3 , SeO_2 және т.б. қоспалар болады. Зиянды қоспалардан тазарту мақсатпен құрғақ электр сүзгіштен соң ыстық қалпында ($275\text{-}425^\circ\text{C}$) газ қоспаларын 60-75%-ды күкірт қышқылымен жуып (1), ары қарай тағы да 25-40%-да қышқылмен жуады(2). Газ температурасы $30\text{-}40^\circ\text{C}$ дейін төмендейді, осының әсерінен газ құрамындағы тозаң қалдығынан күшән және селен, күкірт ангидридi және тағы басқа қоспалардан тазартылады. Газ салқындағанда күкірт ангидридiнiң көпшілігі бу қалпында күкірт қышқылын түзіп, газ құрамында тұман түрінде болады. Газды

тұманнан тазарту үшін ылғалды электрсүзгішіне (3) бағыттайды. Ылғалды электрсүзгішінде күшән, селен қосындыларымен тұман қалпында күкірт қышқыл газдан толық бөлінеді. Тазартылған газды құрғату үшін, газ құрғатқышқа (5) 93-95% күкірт қышқылымен жанастырады. Бұл гетерогенді процесс, демек оның жылдамдығы газ бен сұйықтықтың жанасу бетінің өсуіне қарай артады. Құрғатқыш мұнараның (технологиялық сұлбаның басындағы жуғыш мұнараларында)ішіне шығыр (керамика немесе төзімді металл) толтырылған. Мұнараның үстіңгі жағынан үнемі сұйықтық құйылып тұрады, шығырдың бетіне жұқа қабықша түзе, жайылып төмен қарай ағады. Мұнараның астыңғы жағынан үздіксіз газ келіп тұрады. Мұндай мұнарада газбен сұйықтықтың жанасу беті бірнеше есе үлкен болады. Сұйықтықпен газ бір-біріне қарама-қарсы бағыттағы ағыспен қозғалады. Қарама-қарсы ағыс кезінде мұнарадан шығып бара жатқан газ мұнараға келе жатқан суды көп мөлшерде қосып алуға бейім, концентрлі қышқылға кездеседі. Сондықтан газдың кебу дәрежесі жоғары болады. Осылай тазартылып құрғатылған газ контакт бөліміне келеді.

10.2.4 Күкірт диоксидін контакт әдісімен тотықтыру

Күкірт диоксидін катализатордың қатысуымен тотықтыру күкірт қышқылын өндіру процесінің негізгі сатысы болып есептелінеді, қышқыл өндіру әдісінің аталуы осы сатыға байланысты. Күкірт диоксидінің үшоксидіне тотығуы - гетерогенді катализдік экзотермиялық процесс.

Процестің реакция теңдеуі:



Процесс қайтымды және процесс нәтижесінде газ көлемі азаяды. Осы себептен Лө-Шателье принципіне сәйкес тепе-теңдікті оңға қарай ығыстыру температураны төмендетіп, қысымды жоғарылату жағдайда орындалады. Бірақ газ қоспасының құрамындағы SO₂ және O₂ аз шамада N₂-тым көп шамада болғандықтан қысымды көтерудің тигізетін әсерінен қысым көтеруге жұмсалатын энергияның, аппаратының құны басым болғандықтан, қысымды көтеру қажетсіз. Процеске температураның тигізетін әсері ерекше, оңтайлы температура қолданатын катализаторға байланысты, ванадий контакт массасын қолданғанда бастапқы температура 580-600⁰С-дан соңында 450-400⁰С дейін төмендейді.

SO₂-тотығу жылдамдығы қолданылатын катализатор активтілігіне байланысты. Катализатор ретінде: 1) клатина, 2) темір оксиді, 3) ванадий (IV) оксиді қолданылады. Ең активті катализатор – платина, бірақ құны тым жоғары және оңай уланып активтілігінен қайтымсыз айырылады. Темір оксидінің құны төмен, күшәнмен уланбайды, катализатордың активтілігі тек қана 625⁰С-ан басталады, активтілігі аталған екеуіненде төмен.

Ванадий катализаторының активтілігі платинадан төмен болғанымен құны төмен, күшәнмен улануы платинамен салыстырғанда бірнеше мың есе аз. Қазіргі кезде еліміздегі күкірт қышқылы зауытында тек қана құрамында 7% V₂O₅-ді, промотор ретінде сілтілік металдар оксиді (K₂O), кеуекті алюмосиликатына қондырылған ванадий массасы қолданылады. Катализатордың түйіршіктер мөлшері 5 мм шамасында. Күкірт газдың тотығу теңдеу кинетикасын Г.К.Боресков шығарған:

$$V = \frac{dC_{SO_3}}{d\tau} = K \cdot \Delta C = K \left[\frac{C_{SO_2} - C^X_{SO_2}}{C_{SO_3}} \right]^{0.8} \cdot C_{O_2}$$

мұнда: k – реакцияның жылдамдық константасы,
 $C_{SO_2}, C_{SO_3}, C_{SO_2}$ – реакцияласушы заттардың
концентрациясы;

$C_{SO_2}^x$ - 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 абсорбциялануы, 3) катализатор бетіне O_2 және SO_2 молекулалары реакцияласып абсорбцияланған SO_3 молекуланың түзілуі, 4) SO_3 десорбцияланып катализатор бетінен газ фазасына диффузиялануы. Егер катализатор түйіршіктері ірі, температура тым жоғары болса, жалпы процесс жылдамдығы диффузия жылдамдығымен лимиттелінеді, катализатор түйіршіктері ұсақ болса, температура төмен болып SO_3 концентрациясы жоғары шамада болса, онда процесс жылдамдығын лимиттейтін саты – оттектің абсорбциялануы болады.

Ванадий контакт массасының тұтыну температурасы $400-500^{\circ}C$. Катализатор 4 жылда жаңарады.

SO_2 -нің тотығуы экзотермиялық процесс болғандықтан, температураны төмендету SO_3 тепе-теңдік мөлшерін арттырады, бірақ процесс жылдамдығы төмендейді. Мұндай процестерге оңтайлы жағдай катализатордың ұзындық қабатында температура біртіндеп төмендейтін режим. Катализатор орналасқан аппаратың бірінші қабатында тотығу процесі $600^{\circ}C$ шамасында жүрсе соңғы қабатында температураны $400-450^{\circ}C$ дейін төмендету қажет. Күкіртті газды тотықтыруға соңғы кезде қолданылатын аппарат – цилиндр биіктігі 10-20 м, диаметрі 3-8 м, ішіне 4 тор орналасқан, тор бетіне ванадий контакт массасы орналасқан. Торлы аралығында жылу алмастырғыштар орналасқан. Контакт аппаратына газ $450^{\circ}C$ температурада келіп түседі.

Контакт аппаратында күкірт диоксидінің тотығу дәрежесі 99,5-99,7% шамасында болады.

Контакт аппаратынан шыққан газ салқындатылып (30-50⁰С) абсорбция бөліміндегі цехқа келеді.

10.2.5 Күкірт үшоксидін абсорбциялау

Реакция теңдеуі:



Күкірт ангидридін (үшоксид) абсорбциялау шығыр орналасқан мұнара ішінде концентрлі күкірт қышқылымен орындалады. Сумен немесе күкірт қышқылының сұйытылған ерітіндісімен абсорбцияланса SO₃ су буымен әрекеттесіп, тұман қалпындағы күкірт қышқылы түзілетіндіктен, оны газ құрамынан бөліп алу өте қиын.

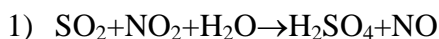
Абсорбент ретінде 98,3%-ды қышқыл немесе 20%-ды олеумді қолданады. Осы аталған абсорбенттің су буы серпімділігі өте төмен (бу қалпындағы су жоқ деп есептеуге болады).

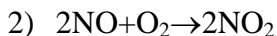
Негізгі техника-экономикалық көрсеткіштері:

Іт. моногидрит өндіру шығын коэффициенті: колчедан (45% S), T – 0,82; электрэнергиясы – 82 квт.сағ.; су – 50 м³.

10.2.6 Күкірт қышқылын нитроза әдісімен өндіру

Нитроза әдісі XVIII – ғасырдың ортасынан бастап қолданылып келеді, оның химиялық мазмұны екі реакцияға негізделген:





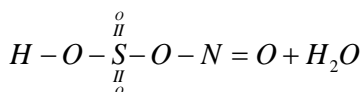
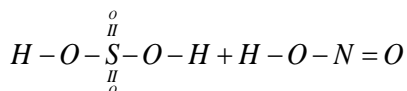
Бірінші теңдеуде күкіртті газды тотықтырушы азот (IV) оксиді (қостотығы), ол өзі тотықсызданып азот (II) оксидіне NO айналады, азот (II) оксиді өзінен-өзі оттекті қосып алғыштығының арқасында екінші теңдеу бойынша тотығып қайтадан азот қосоксидіне (NO₂) айналады. Сонымен бұл реакцияда азот (II) оксиді оттекті тасушы, яғни күкіртті газды тотықтыру реакциясының катализаторы болып табылады.

Нитроза әдісімен күкірт қышқылын өндіру бұрын қорғасын камераларында орындалатын, осыған байланысты камера әдісі деп аталынады.

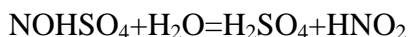
Бұл процесс, соңғы жылдары арнаулы мұнараларда жүргізіледі – мұны мұнара әдісі деп атайды.

11-суретте мұнара әдісі бойынша жұмыс істейтін аппараттардың сұлбасы көрсетілген. Колчедан күйдіретін пештен шыққан, өрескел тазартылған, 275-425⁰С температурадағы газ «өнім» мұнараларының астынан енгізіледі.

Мұнаралардың ішкі камералардан жасалған сақиналармен толтырылған, жоғарыдан оны ішіне нитроза шашыратылып құйылып тұрады, нитроза дейтініміз нитрозил күкірт қышқылы (NOH·SO₄) еріген күкірт қышқыл ертіндісі, ал нитрозил күкірт қышқылы дейтініміз күкірт қышқылы мен азотты қышқылдың (HNO₂) аралас ангидридi, оны мына сұлбадан көруге болады.



1 және 2-ші мұнараларға нитрозадан басқа тағы су жіберіледі. Мұнараларда температура 300-350⁰С шамасында болғандықтан нитрозил күкірт қышқылы гидролизденіп күкірт қышқылын және азотты қышқыл түзіледі:

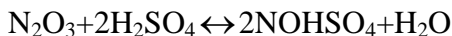
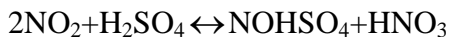


Күкірт ангидрид пен судан түзілген күкіртті қышқылды ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$) азотты қышқыл тотықтырып күкірт қышқылына айналады.

Түзілген күкірт қышқылы 1-ші мұнарадан шығып, салқындатылып, жыйнайтын ыдысқа барады, оның бір бөлігі 2-ші абсорбциялау мұнарасына жіберіледі: «2-ші өнім» мұнарадағы қышқыл салқындатылғаннан кейін бірінші абсорбциялау мұнарасына жіберіледі. Екінші «өнім» мұнарасынан шыққан газдар тотығу мұнарасына келеді, бұл мұнарада екінші «өнім» мұнарасынан келген газдардың ішіндегі NO_2 -нің бір бөлігі тотығып NO_2 -ге айналады, немесе түгелінен N_2O_3 -ке айналады ($\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$).

Азот оксидтері бірінші және екінші абсорбциялау мұнараларға жіберіледі. Бұл мұнаралардың іші қыш сақиналарымен толтырылған, жоғарыдан күкірт қышқылы шашыратылып құйылады.

Абсорбциялау мұнараларында қайтадан нитрозил күкірт қышқылы түзіледі:



Бұл процесте аздап кеміген азот оксидінің орнын толтыру үшін бірінші және екінші «өнім» мұнараларына

азот қышқылы жіберіледі. Азот қышқылының шығымы 1 т. H_2SO_4 – 10 - 20 кг; су – 40 – 50 м³.

Өндірілген күкірт қышқылының концентрациясы – 75%, құрамында көптеген қоспалар болады.

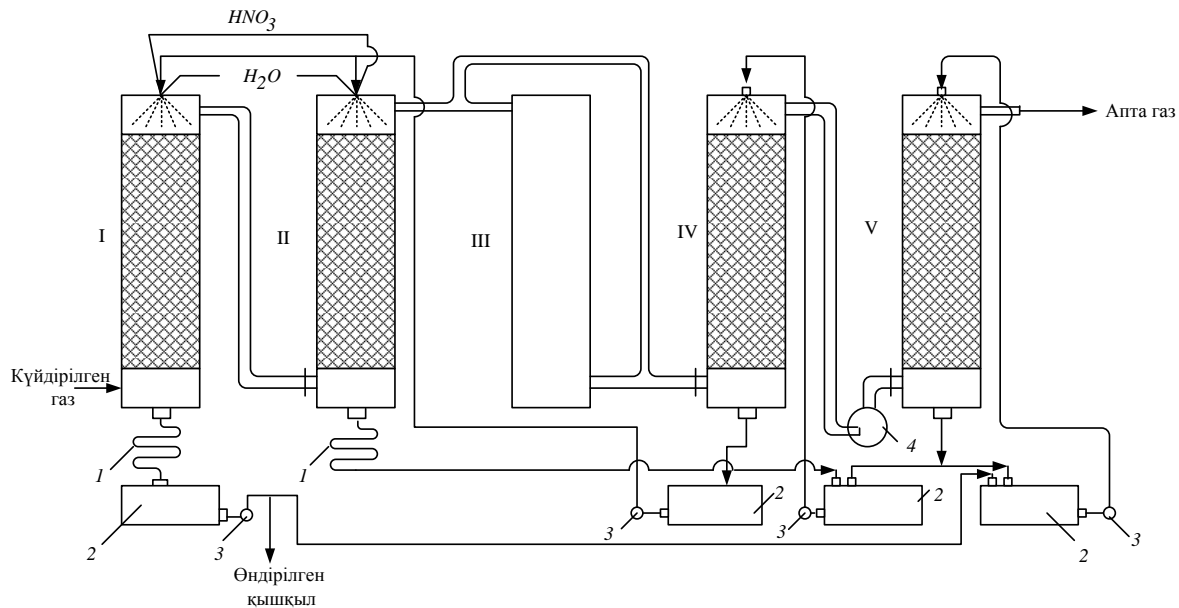
Нитроза әдісін қарқындату үшін: күкіртті газ құрамындағы SO_2 концентрациясын жоғарылату, нитроза газын күшейту, “өнім” мұнараларында температураны 350⁰С шамада, ал абсорбциялау мұнараларында температураны төмендету қажет.

Күкіртті газдың оңтайлы құрамы: 9% SO_2 ; 9-10% O_2 және 80% N_2 .

Сыртқа шығатын газ құрамындағы азот оксидін азайту мақсатымен газды скруббер арқылы өткізеді, скрубберге жоғарыдан концентрлі күкірт қышқылын шашыратып азот оксидін сіңіріп алады (адсорбциялайды).

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар және есептер (1-2):

1. Күкірт қышқылының қасиеттері қандай?
2. Күкірт қышқылын қай аймақтарда қолданады?
3. Күкірт қышқылын қандай әдістермен өндіреді?
4. Қазақстанда күкірт қышқылын қай жерде және қандай әдістермен өндіреді?
5. Күкіртті газды қалай өндіреді?
6. Күкіртті газды өндіруге арналған қандай шикі заттарды білесің?
7. Колчеданды күйдіретін механизацияланған сөрелі пеш сұлбасын түсіндіріңдер?
8. Күкірт қышқылын контакт әдісімен қалай өндіреді ?
9. Күкірт диоксидін контакт әдісімен қалай тотықтырады?
10. Күкірт үшоксидін қалай абсорбциялайды?
11. Күкірт қышқылы нитроза әдісімен қалай алынады?



11-сурет. Нитроз әдісімен күкірт қышқылын өндіру сұлбасы

I және II – қондырмалы өнім мұнаралары. III – тотықтырғыш көлем (мұнара). IV және V – қондырмасы абсорбциялық мұнаралар. 1 – тоңазытқыш; 2 – жинақ; 3 – сораптама (сорғы); 4 – желдеткіш.

12. Колчеданда 33% күкірт болғанда, 100 кг колчеданды жаңдыру үшін қажетті құрғақ ауаның көлемін және алынған газдың көлемін есептеп алыңыз. Колчеданның ылғалдылығы 6,7 тең. Жаңдыру газында SO₂-нің мөлшері 11,5 көл.%-ке тен. Артық ауаның коэффициенті $\alpha = 1,3$. Ауаның құрамы: O₂- 21 көл.%; N₂- 79 көл.%

Есептеу:

Берілгені:

$$m(FeS_2) = 100 \text{ кг};$$

$$\omega(S) = 33\% ;$$

$$\omega(H_2O) = 6,7\% ;$$

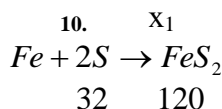
$$\omega(SO_2) = 11,5\% ;$$

$$\alpha = 1,3$$

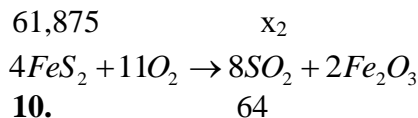
Ауаның құрамы: O₂- 21 көл.%; N₂- 79 көл.%

V(ауа)- ? V(SO₂)- ?

$$m(FeS_2)_{\text{құрғақ}} = 100 - 6,7 = 93,3 \text{ (кг)}$$



$$x_1 = \omega(FeS_2)_{\text{колчеданда}} = \frac{33 \cdot 120}{32 \cdot 2} = 61,875 \text{ (кг)};$$



$$x_2 = m(SO_2) = \frac{8 \cdot 64 \cdot 61,875}{4 \cdot 120} = 66 \text{ (кг)};$$

$$V(SO_2)_{\text{теор}} = v \cdot V_{\text{н.ж.}} = \frac{m}{M} \cdot 22,4 = \frac{66}{64} \cdot 22,4 = 23,1(\text{м}^3);$$

23,1 - 11,5% SO₂

$$y - 100\% ; \quad y = V(SO_2) = \frac{23,1 \cdot 100}{11,5} = 200,87(\text{м}^3)$$

23,1 - 8 моль SO₂

$$z - 11 \text{ моль } O_2; \quad z = \frac{23,1 \cdot 11}{8} = 31,76(\text{м}^3);$$

$$V(O_2) = 31,76 \cdot 1,3 = 41,29(\text{м}^3);$$

41,29 – 21%

$$V(\text{аяа}) - 100\% ; \quad V(\text{аяа}) = \frac{41,29 \cdot 100}{21} = 196,62(\text{м}^3)$$

13. Олеумды абсорберде, құрамында 11% SO₃ бар, 30000 м³/сағ. Газ бөлінеді. Абсорбер, құрамында 20% SO₃ бар, олеуммен жуылады; ағып шығатын олеумда 22,5% SO₃ бар. SO₃-тің абсорбциялау дәрежесі 45%-ке тең болғанда, абсорберді жуу үшін қажетті олеумның мөлшерін (кг/сағ.) анықтаңыз.

14. Күкірт колчеданын шаңы көрінетіндей күйдіретін пештің жұмыс 197стру қарқындылығы сәткііне 750 кг/м³ болады. Пештің диаметрі 3,8 м, биіктігі 10 м. Егер колчеданда 45% күкірт болатын болса, онда сәткіінде қанша күкірт диоксидін алуға болады?

15. 45% күкірт және 5,8 % ылғалдылығы болатын күкірт колчеданының күйдірілген газында күкірт диоксидінің концентрациясы 11 көлем. %-ы болатындай 100 кг колчеданын күйдіргендегі процестің материалдық балансын есептеніз.

16. 300 т жанасу дәрежесі 98% 98%-дық күкірт қышқылын алу үшін жанасу аппаратына күкірт диоксидінің қандай көлемін өткізу керек?

17. Егер күкірттісутекті күйдіргенде 500 м^3 күкірт диоксиді түзілсе және реакцияға 20% оттегі түссе, онда күкірттісутек пен ауаның (21% O_2 , 79% N_2), бастапқы қоспасының көлемдік құрамы қандай болғаны?

18. Шина зауыты жылына 150000 т автопокрышкаларды шығарады. Қазіргі технология бойынша резина қоспасына (каучук массасынан) 10% регенерат қосылуы тиісті. Егер шина өндірісіндегі 1 т регенераттың (екіншілік резина шикізатын өңдеудің өнімдері) қолданылуы 500 кг каучукты сақтайтын болса, жаңа технологияның енгізуінің экономикалық эффектісін және каучуктың жылдық экономиясын есептеңіз. 1 т каучуктың орташа өзіндік құндылығы 3500 тенге ал шина регенератыныкі - 750 тенге. Автопокрышкалардың әр тоннасы орташа есеппен 300 кг каучуктан тұрады. Ұтымды пайдаланылған каучуктан қанша шина жасауға болады?

4. Күкірт қышқылын концентрлеу

Күкірт қышқылын үш түрлі әдіспен концентрлейді: әдістердің қайсысы болмасын қыздыру арқылы сұйытылған күкірт қышқылы ертіндісіндегі суды бұға айналдыруға негізделген. Сұйытылған күкірт қышқыл қайнағанда концентрациясы 70%-ға жеткенше бу қалпында тек қана су ауысады да, 70%-дан 198°С-қа бу фазасына күкірт қышқылы ауыса бастайды.

Концентрлейтін ертінділердің осыған сәйкес концентрациясы арта бастайды, 98,3%-ға жеткенде бу фазасының құрамы мен сұйық құрамы теңеседі, 198°С температурада қайнайтын азеотроп қоспасына айналады

(құрамы және қайнау температуралары өзгермей айдалатын ертінділер), қайнау температурасы $336,6^{\circ}\text{C}$. Зауыттардың өндіретін күкірт қышқылының концентрациясы 92-93% шамасында болады, ал 199олван199 әдісімен өндірілген қышқылдың концентрациясы 75%-дан аспайды.

Күкірт қышқылын қыздырғанда жылу жұмсалатын 199олван199тур: 1. Күкірт қышқылын дегидратациялау; 2. Судың 199олван; 3. Күкірт қышқылының 199олван; 4. Концентрлеу процесінің температурасына жету және 199о 199олван199 мөлшерде сақтау; 5. Концентрлеу процесіндегі шығын.

Күкірт қышқылын концентрлеу әдістері:

1. *Көп қолданылатын негізгі әдіс* – барабанды барботаж (газды немесе буды сұйықтық қабатынан қысым күші арқылы өткізе отырып бөлшектеу) концентраторында күкірт қышқылын тікелей пеш газымен жанастыру. Пеш 199олва мазут немесе табиғи газды жағу арқылы дайындайды, температурасы 900°C шамасында, қысым 1500 мм су бағанасында концентраторға орналасқан күкірт қышқылын барботаждайды. Концентратордың үш камерасында күкірт қышқылы барботажданады. Үшінші камерада шыққан $130-150^{\circ}\text{C}$ температурадағы «пешгазы» ылғалды электрсүзгішке келіп шашыранды және тұман қалпындағы күкірт қышқылынан тазартылады. Электрсүзгішінен өткен газдар тысқа шығады. Концентрленетін күкірт қышқылы үздіксіз үшінші 199олван199ту беріліп, пеш газына қарама-қарсы бағытта концентратордың 199олван199т камерасына ауысып, концентрленіп, сол камерада $92-93\%$ күкірт қышқылы (купорос майы) шығарылады. Осы әдістің негізгі кемшілігі - «пеш газы» құрамындағы қоспалар күкірт қышқылының құрамында қалады. Осы себептен пеш газының

құрамындағы қоспаларды 200олван мақсатпен отын ретінде мазутты немесе газдарды қолданады.

2. *Күкірт қышқылын концентрлейтін аппаратты сыртынан қыздыру.* Бұл әдістің 200олван200т әдістен ерекшелігі – қышқыл құрамы басқа қоспалармен былғанбайды, кемшілігі басым, олар: аппаратты құратын материалдар қышқылға, жоғары 200олван200тура? а төзімді, жылу өткізгішітігі жоғары болуы қажет, осылармен қатар күкірт қышқылын концентрлеуге жұмсалатын жылу мөлшері де жоғары.

3. *Вакуумдеу әдісі.* Бұл әдісті күкірт қышқылының құрамында органикалық қоспалар 200олван жағдайда қолданады.

Органикалық қоспалар атмосфера қысымында күкірт қышқылы қайнағанда ыдырап көмірленеді, осы көмірлеу процесінің нәтижесінде қышқылдың сапасы төмендейді. Мұндай сульфирлеу әдісімен өндегенде күкірт қышқылы көп жұмсалынады, ол қышқылды қайтадан іске асыруға оларды вакуум әдісімен концентрлейді. Концентратор аппаратының ішкі қысымын вакуумдеп, қышқылдың қайнау температурасын төмендетеді. Мысалы вакуум мөлшері:

$P=100$ мм Hg б 68% H_2SO_4 100⁰С температурада қайнайды, егер

$P=7,5$ мм Hg б 93% H_2SO_4 149⁰С температурада қайнайды.

Вакуум әдісімен күкірт қышқылын концентрлегенде вакуум аппаратын қыздыруға 6-8 атмосфера қысымындағы 110-150⁰С температурадағы су буын қолданады. Бұл әдістің негізгі кемшілігі – электр энергиясы көп мөлшерде жұмсалынады.

10.4 Күкірт қышқыл өндірістерінің дамуының негізгі бағыттары

Күкірт қышқыл өндірістерінің дамуының негізгі бағыттары:

1. Шикізат көзін, қорын кеңейту.
2. Жеке аппараттың және тұтас жүйенің қуатын көбейту.
3. Өндірісті қарқындату.
4. Қоршаған ортаны қорғау.
5. Шикізатты толық пайдалану.
6. Химиялық реакциялар жылуын максималды шамада пайдалану.

1. *Шикізаттың көзін, қорын кеңейту жолдары:* Пеш газының, металлургия газдарының құрамындағы күкірт диоксидін пайдалану. Өндіріс қалдықтарын: фосфогипс, қышқыл гудрон, көмірлі колчедан және т.б. қолдану (пайдалану).

2. *Аппараттың және тұтас химиялық-технологиялық жүйенің қуатын арттыру* – аппараттардың өнімділігін олардың қарқындылығын арттыру арқылы, конструкциясын өзгерту арқылы орындалады.

3. *Технологиялық процестерді қарқындату* – шикізатты күйдіргенде техникалық оттекті пайдалану, SO_2 және O_2 концентрацияларын жоғарылату және абсорбциялау процесінде SO_3 концентрациясын жоғарылатып, оңтайлы температура және қысым орнату, активті және берік катализатор қолдану, қарқыны жоғары жұмыс істейтін реакторларды, бірінші қатарда “қайнау қабатында” шикізатты күйдіретін пештерді қолдану, оны тағы да контакт бөлімінде катализ процесінде қолдану және т.б. әдістерді қолдану арқылы орындалады.

4. *Химиялық реакциялар жылуын толық пайдалану нәтижесінде* 1 т. күкірт қышқылы өндіргенде 1,5-2 т. су

буы өндіріледі, су буы күкірт қышқылының өзіндік құнын төмендетеді.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (3-4):

- 1.Күкірт қышқылының қандай концентрлеу әдістерін білесіндер?
- 2.Күкірт қышқылын қыздырғанда қандай жылу жұмсалатын процестер жүреді?
- 3.Барабанды барботаш әдісі неге негізделген?
- 4.Концентрлейтін аппаратты сыртынан қыздыру әдісі?
- 5.Вакуумдеу әдісі қандай әдіс?
- 6.Күкірт қышқылы өндірістерінің дамуының негізгі бағыттары қандай?

XI - ТАРАУ

МИНЕРАЛДЫҚ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ ӨНДІРУ

Егіннің бітік шығуына минералдық тыңайтқыштардың маңызы зор. Өсімдік өскен жерден түрлі еріген минерал тұздарды тамыр арқылы бойына тартып керек етеді, ал егінді жинағанда жерден алынған заттар бірге кетеді, өсімдік бойында яғни топырақтың нәрі азайып құнарсызданады. Жаратылыстың өзінде мұның орнын толтыратын процестер жоққа жақын, сондықтан топырақта жоғарыда аталған (C, H, N, P, Ca, Mg, S, Fe, B, Mn, Cu, Mo, Zn және т.б.) элементтер тапшылығы басталады. Соған қарсы әрекет ретінде әр түрлі минерал тұздарын егістік жерге сеуіп, топырақты қайтадан құнарландырады. Көміртек өсімдіктер организміне фотосинтез процесінің нәтижесінде ауа құрамындағы көміртек (IV) оксидінен алынады. Бірсыпыра мөлшері топырақ құрамынан тамыр арқылы бойына тартып керек етеді. Сутек су құрамынан бөлінеді. Қалғандардың барлығын өсімдіктер топырақ құрамындағы еріген минерал тұздарынан бөліп алып керек етеді.

Тыңайтқыш ретінде өсімдікке берілетін үш элементтің: фосфор, азот, калий орындары ерекше, әсіресе фосфор - өсімдіктің дәніне жиналады, бірсыпыралары – сабағы, жапырағы, тамырына жиналады.

11.1 Тыңайтқыштарды жіктеу

1. Тыңайтқыштар тегіне байланысты : минералдық, органикалық, орғано-минералдық және бактериялық болып бөлінеді.

Минералдық тыңайтқыштарға жататындар: табиғи және өндірістерде өндірілетін минералдық тұздар.

Органикалық тыңайтқыштар – табиғи немесе жасанды өндірісте өндірілетін құрамында өсімдікке керек болатын элементтер бар органикалық қосылыстар, мысалы карбамид, көң, қи, тезек.

Органо-минералдық тыңайтқыштар құрамында өсімдіктерді көректендіргіш элементтер органикалық және минералдық қосылыстар қоспасында болады, мысалы торф (шым тезек).

2. Тыңайтқыштар агрохимиялық мағынасына байланысты минералдық тыңайтқыштар тікелей және жанама болып екі түрге бөлінеді.

Тікелей тыңайтқыштар құрамында өсімдікті көректендіретін элементтер болады.

Жанама тыңайтқыштар топырақтың құрамына араласқанда оның физикалық, химиялық және биологиялық қасиеттері жақсарады. Мысалы топырақтың қасиетін әктас немесе диломитпен ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) өндегенде қышқылдығы төмендеп, жақсарады. Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - сор топырақтың қасиетін жақсартады.

3. Физиологиялық әсеріне байланысты тыңайтқыштар: қышқылдық, сілтілік және бейтарапты қасиетті болып бөлінеді. Мысалы $(\text{NH})_2\text{SO}_4$; KCl – топыраққа қышқылдық, NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ сілтілік, KNO_3 және NH_4NO_3 бейтарап қасиеттерімен әсер етеді (бірінші топтағы тұздардың өсімдікке керек болатын элементтер катиондар, екінші топта аниондар, ал үшінші топтағы өсімдікке керек болатын – катион және аниондар).

4. Қоректендіргіш элементтерге байланысты: азот, фосфор және калий тыңайтқыштары болып бөлінеді.

Егер тыңайтқыш құрамында біртектес элемент болса – біртектес тыңайтқыштар, егер бірнеше элементтердің түрлері болса – көптектес, немесе кешенді тыңайтқыштар деп атайды.

Егер әртүрлі біртектес тыңайтқыштардың қоспасы болса – аралас тыңайтқыштар деп атайды. Күрделі кешенді тыңайтқыштар-химиялық реакциялардың нәтижесінде түзіледі.

5. Қоректі заттардың концентрациясына байланысты: микротыңайтқыштар (B, Mn, Zn, Cu және т.б.)- өсімдіктерге тым аз мөлшерде қажет, және концентрлі тыңайтқыштар-қоректі заттар 30%-дан жоғары болады.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(1):

1. Тыңайтқыштарды типіне байланысты қалай жіктейді?

2. Тыңайтқыштарды агрохимиялық мағынасына байланысты қалай жіктейді?

3. Тыңайтқыштарды физиологиялық әсеріне байланысты қалай жіктейді?

4. Тыңайтқыштарды қоректендіргіш элементтерге байланысты қалай жіктейді?

5. Тыңайтқыштарды қоректік заттардың концентрациясына байланысты қалай жіктейді?

11.2 Фосфор тыңайтқыштары

Тыңайтқыштар түрінде өсімдікке берілетін үш элементердің (фосфор, азот, калий) ішінде фосфордың орны ерекше. Фосфор өсімдіктің дәніне жиналады, басқалары сабағы, жапырағы, тамырына жиналады. Фосфор да азот сияқты протоплазманың маңызды бөлігін түзеді, тірі организм өсіп өнуіне қатынасатын түрлі органикалық заттардың құрамында болады, тіршілік процестерінде үлкен әсер ететін-фермент, гармон, витаминдердің құрамына кіреді.

Орта жастағы, орта салмақты адамның организмінде 1600 г фосфор (P_2O_5) түрінде болады, 1400 г сүйек құрамында, 130 г дене талшығында, 12 г мида және 10 г бауырда болады.

Фосфор тыңайтқыштары егін өнімін арттырумен қатар түсімнің сапасын жақсартады (қызылшаның – қанттың, картоптың – крахмалын, мақтаның – талшықтарының беріктілігін арттырады).

Фосфордың табиғатта көп мөлшерде кездесетін қоспалары фосфорит пен апатит, екеуінде де фосфор үш металды фосфор қышқыл кальций $Ca_3(PO_4)_2$ түрінде болады. Бұл тұз ерімейтін тұз, демек бұл күйінде өсімдікке сіңірілмей, топырақты құнарландыруға жарамайды, оны бұл мақсатқа жарату үшін әр түрлі технологиялық әдістермен өңдеу қажет.

11.2.1 Фосфор тыңайтқыштарын өндіру технологиясының негізгі мақсаттары

1. Табиғатта көп кездесетін, иә болмаса өндірісте өнетін қалдық құрамында фосфор бар заттардың өсімдіктерге сіңетін, керек түріне айналдыру – басқаша айтқанда қозғалмалы түріне айналдыру.

2. Тыңайтқыш құрамында P_2O_5 мөлшерін арттыру үшін шикізат құрамындағы өсімдікке қажетсіз және зиянды заттардан тазарту.

3. Фосфор қышқылын өсімдікке керек болатын NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} катиондардың тұздарына айналдыру, яғни ол тұздар топырақтың физиологиялық қасиетін жақсартады.

4. Тыңайтқыштардың гигроскоптығын төмендету, құрғақтылығын арттыру, жіктелуін төмендету және осылармен қатар түйіршік түріне немесе оңай шашылатын түріне айналдыру.

11.2.2 Фосфор қышқылдарын жіктеу

1. Суда еритіндер: суперфосфат, еселі суперфосфат, аммофосфаттар, азофоска.

2. Аммоний цитраты ертіндісінде еритіндер: преципитат (CaHPO_4).

3. 2% лимон қышқылында еритіндер: томас шлагы ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), CaO , екінші және үшінші топтағы тұздар құрамындағы қышқылда еріп өсімдіктерге керек болады.

4. Қиын еритін тыңайтқыштар – құрамындағы фосфор тұздары тек қана минералдық күшті қышқылда ериді: фосфорит және сүйек ұндары (сүйек ұны – тазартылған сүйек ұнтағы, негізгі кальций фосфаты құрамында 25% -ға дейін P_2O_5 болады).

11.2.3 Табиғи шикізаттардан фосфор тыңайтқыштарын өндіру әдістері

1. Шикізатты (фосфорит немесе апатитті) минерал қышқылдармен өңдеу.

2. Электртермиялық әдіс.

3. Жоғары температурада шикізатты сілтілік металдар, не Mg тұздармен өңдеу.

4. Шикізатты жоғары температурада су буымен, хлормен, күкіртті газбен және азот оксидімен өңдеу, электрхимиялық ыдырау.

Сапасы төмен фосфор шикізатын көбінесе термиялық әдіспен өңдейді.

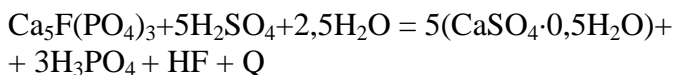
11.2.4 Суперфосфатты өндіру

Суперфосфат фосфор тыңайтқыш-тарының ең көп қолданылатыны және көп мөлшерде өндіріледі. Негізінде кальций монофосфаты және кальций сульфатынан

құралған, ұнтақ (немесе түйіршік күйіндегі) қоңыр түсті зат, құрамында темір және алюминий фосфаттары, кремнезем және фосфор қышқылы да болады. Суперфосфатта өсімдікке сіңімді P_2O_5 20% болады. Суперфосфатты өндіру табиғи фосфаттарды күкірт қышқылымен өндіруге негізделген.

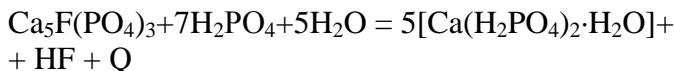
11.2.5 Суперфосфатты өндірудің физикалық-химиялық негізі

Фторapatиті мен күкірт қышқылының реакцияласу процесі көпфазалы гетерогенді, негізінде диффузия саласында жүретін процесс. Бұл процесс екі сатыда жүреді: бірінші сатысы фосфат бөлшектерінің беткі қабатында күкірт қышқылы толық жұмсалғанынша жылдам жүретін ыдырау-алмасу реакциясы:



Бұл реакция «пісу» камерада 30-40 мин уақыт арасында аяқталады. Суперфосфат массасы түзіліп тұнбаға тұнады және нашар еритін кальций сульфатыда кристалға айналып үлгереді, бірінші сатыны пісіру деп атайды.

Екінші сатыда фосфор қышқылы ыдырамаған бөлшектердің ішкі қабатында диффузияланып реакцияға қатысады:



Технологиялық процесс екінші сатыда тым баяу жүреді. 6-25 тәулік мерзіміне созылады. Реакция пісу

камерадан басталады, қоймада аяқталады. Екінші сатыны – суперфосфаттың «жетілуі» деп атайды.

Жетілу процесінің жылдамдығына негізінде температура және бастапқы күкірт қышқылының концентрациясы әсер етеді. Реакциялар жылдамдығы күкірт қышқылының концентрациясы өскен сайын және температура жоғарылаған сайын артады, күкірт қышқылының концентрациясы тым жоғары болса бөлшектердің беткі қабатында $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – ден құралған қабықша пайда болады, фосфор қышқылының диффузиялануына кедергі болады, процестің жылдамдығы төмендеген сайын, өнген өнімнің физикалық қасиеттері нашарлайды (жұққыш), жабысқыш қасиеттері пайда болды. Оңтайлы күкірт концентрациясы – 68%, камерадағы температура 110°C шамасында. Осы оңтайлы жағдайда кальций сульфат бөлшектері кеуекті, борпылдақ күйінде болғандықтан фосфор қышқылының шикізат бөлшектерінің арасында диффузиялануы жылдамдайды.

Технологиялық процестің ең баяу сатысы – жетілу. Жетілуді жылдамдату үшін суперфосфат массасын салқындатып, құрамындағы суды буландырып монокальций фосфатының кристалдануын жылдамдатады, яғни H_3PO_4 -ың ерітіндідегі концентрациясын көбейтеді. Осы мақсатпен қоймада суперфосфатты араластырады және тозаңдатады.

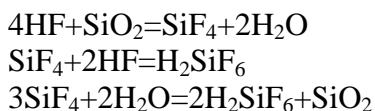
Өңдеген суперфосфат құрамындағы P_2O_5 мөлшері алғашқы шикізат құрамындағы P_2O_5 -дей екі есе төмен – 19-20%. Қаратау фосфоритінен өндірілген суперфосфат құрамында 15% P_2O_5 бар.

Өндірілген суперфосфат арасында аз да болса фосфор қышқылы болады, ол суперфосфаттың гигроскоптық қасиетін жоғарылатады. Бос қалпындағы фосфор қышқылын бейтараптау үшін бейтараптайтын

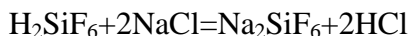
қоспалар (сүйек, фосфорит, әк, бор – ұндары) қосады немесе газ күйіндегі аммиакпен өңдейді.

Суперфосфатты өндірудің технологиялық сұлбасы төрт операциямен тізбектелінеді: 1. Күкірт қышқылымен апатит концентрациясын дозалау; 2. Реагенттерді араластырғышта араластырып пульпа алу; 3. Реакция жүретін камерада суперфосфат массасының ұстасуы және катаю (пісуі); 4. Суперфосфаттың қоймада жетілуі.

Фосфаттарды күкірт қышқылымен өңдегенде (ыдыратқанда) көп мөлшерде фторсутек және төртфторлы кремний бөлінеді, олар өз-ара реакцияласып кремний фтор сутек қышқылын түзеді:



Кремний фторсутек қышқылын ас тұзымен өңдеп кремний фторлы натр тұзына айналдырады.



Гексафторкремний натр тұзы ауыл шаруашылығында өсімдіктерге зиян тигізетіндермен күресуге және эмаль жасағанда жұмсалынады.

Технологиялық сұлбада ерекше көңіл бөлетін аппарат – суперфосфат камерасы – диаметрі 7,1 м, биіктігі – 2,5 м, 2,5 сағатта бір айналып шығады.

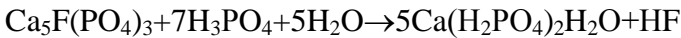
Суперфосфат өнімділігі 30-50 т/тәулік.

Суперфосфаттың негізгі кемшілігі – тыңайтқыш құрамында P_2O_5 аз – 19-20%-дан аспайды.

11.2.6 Концентрлі тыңайтқыштарды өндіру

Концентрлі фосфор тыңайтқыштарын өндіру үшін фосфориттерді концентрлі фосфор қышқылымен өңдеу (ыдырату) қажет.

Еселі суперфосфат өндіруге 70%-ды фосфор қышқылымен фосфоритті ыдыратады, процесс мынадай теңдеумен жүреді.



Өндірілген еселі суперфосфат құрамында 40-50% P_2O_5 болады, яғни жоғары сапалы балластысыз тыңайтқыштар қатарына жатады.

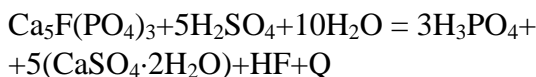
Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(2):

1. Фосфор тыңайтқыштарының маңызы қандай?
2. Фосфор тыңайтқыштарын өндіру технологиясының негізгі мақсаттары қандай?
3. Фосфор тыңайтқыштарын қалай классификациялауға болады?
4. Табиғи шикізаттардан фосфор тыңайтқыштарын өндірудің қандай әдістері бар?
5. Суперфосфатты қалай өндіреді?
6. Суперфосфатты өндірудің физика-химиялық негізі қандай?
7. Концентрлі тыңайтқыштарды қалай өндіреді?

11.3 Фосфор қышқылын өндіру

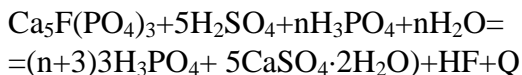
Фосфор қышқылын өндірісте екі әдіспен өндіреді: шайғындау және электртермиялық әдіс.

1. Шайғындау (экстракциялау) (сұйық иә қатты заттардың қоспасын тиісті еріткішпен бір иә бірнеше құрам бөлімдерін бөліп алу әдісі) әдісі табиғи фосфорит шикізатын күкірт қышқылымен шайғындауға негізделінген.



Технологиялық процесс нәтижесінде фосфор қышқылымен қатар фосфогипс (гипспен реакцияға түспеген шикізаттың қоспалары) тұнбаға тұнады.

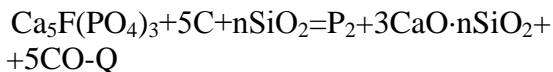
Өндірісте іс жүзінде фосфоритті шайғындауға күкірт және фосфор қышқылдарының қоспаларын қолданады, технологиялық мына теңдеумен сипатталады:



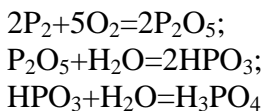
Дигидраткальций сульфатын ірі кристал күйінде, фосфор қышқыл құрамындағы P_2O_5 -ін 31-32%-ға жеткізу мақсатпен пульпа температурасын $65-75^0$ -қа дейін төмендетеді. Пульпа соңғы шайғындағыштан шайғынды (фосфор қышқылы) фосфогипстен ажыратуға вакуум сүзгісіне келіп сүзіледі. Вакуум сүзгісінің бетіндегі фосфогипс сумен жуылып, жуынды су бірінші шайғындағышқа келтіріліп күкірт қышқылымен араластырып шикізатты шайғындауға қолданылады.

Қазіргі уақытта технологиялық процесс жарты гидратты гипс өндіруге бағыттайды, ол үшін пульпа температурасын 90^0 шамасында ұстау керек, осы жағдайда фосфор қышқылының құрамындағы P_2O_5 40-45% шамасында болады.

2) Электртермиялық әдіс – 1500⁰С температурада табиғи фосфат құрамындағы фосфорды көміртекпен құмның қатысуымен электрпешінде тотығу-тотықсыздану процесінің нәтижесінде жеке бөліп алуға негізделінген:

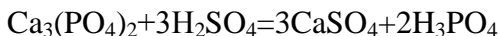


Тотығу-тотықсыздану нәтижесінде элементарлы фосфор бу күйінде бөлініп, көміртек (II) оксиді және тағы басқа да элементтер оксидтері су буымен араласып бу газ коспасын түзеді. Бу күйіндегі фосфорды салқын сумен шайқап салқындатып сұйық күйіне айналдырып, оны өртеп фосфор ангидріне айналдырып, фосфор ангидридін сумен әрекеттестіріп метафосфор қышқылын өндіріп, соңғы өнім су артық мөлшердегі жағдайда орта фосфор қышқылына айналады:

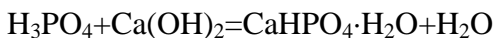


Преципитат – химиялық өнеркәсіпте қазіргі кезде, суперфосфат сияқты, көп өндірілетін тыңайтқыш. Мұның құрамында дикальций фосфат CaHPO_4 болады, ол суда нашар ерігенімен топырақта болатын түрлі қышқылда жақсы ериді.

Преципитатты өндіру екі сатыда өтеді: әуелі фосфориттан фосфор қышқылын алады, ол үшін фосфоритті, мына теңдік бойынша реакцияластыру үшін, күкірт қышқылымен әрекеттестіреді.



Енді тұнған гипстің үстіндегі фосфор қышқылын құйып алып, оған дикальций фосфат түзілерліктей етіп, есеп бойынша әк суын араластырады:



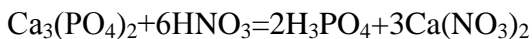
Өндірілетін пеципитат құрамында 30-35% P_2O_5 болады.

11.4 Фосфаттарды азот қышқылымен өңдеу

Азот қышқылын синтетикалық әдіспен өндіре бастағаннан бері фосфор тыңайтқыштарын өндіруге мүмкіншілік туды. Азот қышқылымен өндірудің нәтижесінде концентрлі және күрделі тыңайтқыштар өндіріледі, күкірт қышқылын қолданғандағы алатын тыңайтқыштар құрамындағы кальций және сульфат иондары топырақ құрамында өсімдіктерге керек болмай (сіңбей) босқа жиналып қалатын болса, азот қышқылын қолданғанда өнетін тыңайтқыш құрамындағы кальций және қышқыл қалдығыда толық өсімдікке керек болады.

Фосфориттерді сұйытылған азот қышқылымен өңдегенде, фосфорит немесе апатит құрамындағы негізгі қажетті элементтер ерітінді түріне айналады.

Негізгі реакция мынадай:



Ерімеген заттардан (таужыныстары және т.б.) ерітіндіні бөліп алып, бөлінген ерітіндіні үш әдіспен өңдейді: 1) 10^0C температураға дейін салқындатқанда кальций нитраты ірі кристалл күйінде ерітіндіден бөлінеді. Филтратты (ерітіндіні) аммиакпен бейтараптағанда бөлінетін жылу ерітіндідегі суды буландырып, ерітінді

концентрациясын жоғарылатады. Пульпаны одан әрі буландырып қоюланған кезде калий хлоридін қосып, ол қоспаны құрғатып екі түрлі тыңайтқыш алады: кальций нитраты және нитрофоска (құрамында N, P және K).

2) Ерітіндіні аммиакпен бейтараптайды. Ерітінді аммиакпен бейтараптағанда түзілген қоспаларға тағы да (CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ және NH_4NO_3), калий хлоридін қосып күрделі – үш элементті (P, N, K) тыңайтқыш алынады.

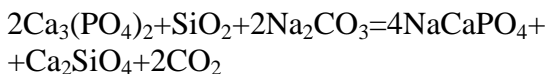
3) Аммиакпен бейтараптағаннан кейін ерітіндіні көміртек қышқыл газымен өдейді. Осы жағдайда CaHPO_4 және CaCO_3 тұнбаға тұнады. Ерітіндіде аммоний нитраты қалады.

Фосфаттағы кальцийдің орнына сутек емес, айталық натрий, калий сияқты металл енгізудің әдісі изделуде.

Фосфатты сілтілік металдардың тұздарымен жоғары температурадағы ($1100-1200^\circ\text{C}$) жағдайда қыздырса, құрамында CaNaPO_4 , иә басқа сол сияқты тұз түзіледі екен. Осы түзілген заттар термофосфат деп аталады.

Термофосфат қасиеттері және өсімдікке сіңімділігі жағынан суперфосфаттан кем емес.

Термофосфатты өңдеуге болатындығын Қазақ мемлекеттік университетінің, академик А.Б.Бектұров бастаған бір топ қызметкерлерінің зерттеу жұмыстары дәлелдеді.



Термофосфат құрамында 20-35% P_2O_5 болады, қышқыл топыраққа қолданылады.

11.5 Карбамидті (несеп нәрін) ((NH₂)₂CO) өндіру

1828 жылы несеп нәрін синтездеуді ашқан неміс ғалымы Велер - витализмге бірінші соққы берген ғалым. Несеп нәрі жануарлардың несібімен шығатын зат болғандықтан ол тірі организмнің өнімі.

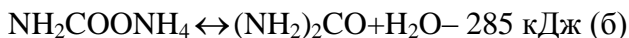
Несеп нәрі оңай еритін түссіз кристалдық зат, өте құнды тыңайтқыш, құрамында өсімдікке жеңіл сіңірілетін 46% азот бар. Агрохимиялық сапасы барлық қатты азот тыңайтқыштарынан басым, топырақ құрамында ұзақ уақыт сақталынады. Өсімдіктерге тамыры және жапырақтары арқылы толық сіңіріледі, өзіндік құны төмен (арзан). Карбамидті мал жемдеріне азот қоспасы ретінде қосады.

Карбамид ауыл шаруашылығынан басқа өндіріс орындарында көп қолданылады. Ағаш жоңқасынан плита (тақтасын), синтетикалық желім және т.б. пластмассалар өндіретін шайырларды алуға, фармацевтік (дәрі-дәрімек) өндірістерінде, мұнай өнімдерін өңдеуге, синтетикалық талшық-урилон алуға және т.б. өндіріс орындарында қолданылады.

Карбамид өндіруге шикізат ретінде аммиак және көміртек диоксидін қолданады. Карбамид синтезі екі сатымен жүреді. Бірінші сатысында карбамид қышқылының аммоний тұзы (карбамат) түзіледі:



Ары қарай карбамат дегидратталынып карбамид түзіледі:



Жалпы қорытқанда карбамидтің синтезі гетерогенді Г-С жүйесіндегі процесс, кинетикалық аймақта жүреді.

Аммиак карбаматты оңтайлы жағдайда толық және үлкен жылдамдықта түзіледі. Карбаматтың дегидратациялауы баяу және толық жүрмейді, тек сұйық фазада ғана жылдамдайды. Температура жоғарылағанда карбамидтің түзілу жылдамдығы көбейеді және шығымы өседі. Карбамид шығымын арттыру үшін температура мен қатар қысымды үлкейту және аммиак мөлшерін стехиометриялық шамадан артық алу қосымша өнімдердің түзілуіне жол бермейді.

Өндірісте карбамидті синтездеуге температура 180-200⁰С, қысым 18-20 МПа және аммиак 100% артық алынады. Оңтайлы жағдайда 100% көміртек диоксидін және (абсолют) мүлде тап-таза аммиакты қолданғанда карбамид шығымы 60-70% шамасында болады. Өндірістің экономикалық көрсеткішін көтеру үшін реакцияласпаған аммиак және көміртек диоксидті басқа өнімдер өндіруге жұмсалынады және қайтадан процесс басына оралады (тұйық сұлба).

12- суретте алшақ құралған карбамид өндірісінің технологиялық процесінің сұлбасы көрсетілген. Сұйық аммиак соратпамен (1) және көміртек диоксиді компрессормен (2) легирленген болаттан құйылған синтез құбырына (3) беріледі. Синтез құбырын агрессивті ортадан қорғау үшін құбыр ортасына қорғасын цилиндрі орналасады, синтез процесі осы цилиндрде жүреді. Құбыр биіктігі 10-15 м, диаметрі 1 м. Балқыған күйдегі карбамидті құбырдың жоғарғы шетінен шығарып, атмосфера қысымына жеткенше дроссельдеп (қысымды бірден төмендету) дистилляциялау құбырына (5) ауыстырады. Бұл құбырда бос күйінде қалған артық аммиактан, көмір қышқылының аммоний тұздарының ыдырауынан пайда болған заттардың карбамидті (тазартады) босатады.

Карбамид ерітіндісі буландырғыш аппаратта (6) буланып онан соң карбамид иә кристаллизаторларда кристаладанады, иә кристалды ерітіндіден сүзіліп бөлінеді, иә түйіршіктейтін мұнараға (8) келтіріліп түйіршіктелінеді. Газдар дистилляциялан-ғаннан кейін регенерациялануға жіберіледі, одан әрі пайдалануға жұмсалынады (көрсетілген сұлба аммиак селитрасын өндіруге қолданылады).

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(3-5):

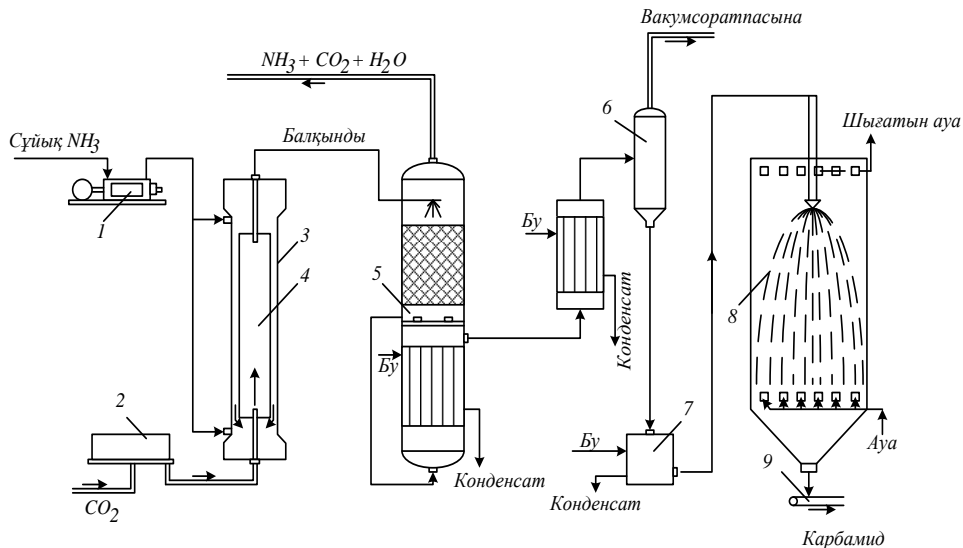
1.Фосфор қышқылын шайғындау әдісімен қалай өндіреді?

2.Фосфор қышқылын алудың қандай электрохимиялық әдісі бар?

3.Фосфаттарды азот қышқылымен қалай өңдейді?

4.Карбамидті қалай өндіреді?

5.Карбамидті өндіру технологиясының сұлбасын түсіндіріңдер?



12-сурет Карбамид өндіру сұлбасы

1 – аммиак соратпасы; 2-компрессор; 3-синтез құбыры; 4-құбырлық реакциялық камерасы; 5-дистилляция құбыры; 6-суалту аппараты; 7-балқынды жинақ; 8-гранулдау (түйіршіктеу) мұнарасы; 9-транспортер.

XII-ТАРАУ

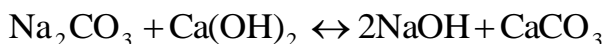
КҮЙДІРГІШ НАТР ЖӘНЕ ХЛОРДЫ ӨНДІРУ

12.1 Күйдіргіш натр өндіру

Күйдіргіш натр өндірісте химиялық және электрхимиялық әдістермен өндіріледі.

1. Химиялық әдістер: әк және феррит әдістері.

1.1. *Әк әдісі*. Сода ертіндісін ізбес суымен өңдегенде каустификациялау процесі жүріп, каустикалық сода түзіледі:



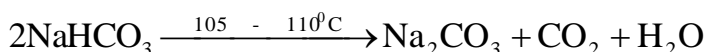
Соданың каустификациялау дәрежесі Na_2CO_3 ертіндісінің бастапқы концентрациясына тәуелді болатыны анықталды. Ертіндінің бастапқы концентрациясы аз болған сайын соданың каустификациялану дәрежесі жоғарылайды. Мысалы, 5% Na_2CO_3 ертіндісінің каустификациялау 99,2% болса, 22% ертіндісінің каустификациялау дәрежесі 78,1% шамасында болады. Іс жүзінде өндірісте сода ертіндісінің концентрациясы 12% мөлшерінде болады, каустификациялау дәрежесі 90%, сілтіше құрамындағы NaOH - 100-120г/л.

Технологиялық натр сілтісін өндіру процесінің температурасы жоғарылаған сайын NaOH шығымы төмендейді, оған себеп әктің ерігішітігі азаяды. Өндірісте оптимал температура: 100°C , осы температурада реакция жылдамдығы жоғары және реакция нәтижесінде бөлінетін шығымның / CaCO_3 және тағы басқа қоспалар/ тұну

жылдамдығы жоғары. Сөндірілген әктің еру дәрежесін арттыру мақсатпен суспензияны қарқынды түрде араластыру қажет.

Каустикалық содасын (күйдіргіш натр) өндіру технологиялық процесінің негізгі сатылары :

1. Техникалық натр бикорбанатын бумен қыздырып сода ерітіндісін дайындау.



2. «Қалыпты» ерітінді деп аталатын 12 %-ды сода ерітіндісін дайындау.

3. «Қалыпты» ерітінді мен әк сүтін әрекеттестіру (бірінші каустификациялау).

4. Қоқырды бөліп алу.

5. Қоқырды декарбонизатордан бөлінген сұйықтықпен өңдеу (2-ші каустификациялау).

6. Қоқырды жуу.

7. Сілтішені қайната суалту.

8. Күйдіргіш натрды сусыздандыру.

Сегіз сатының ең баяу жүретіні 4-ші және 6-шы саты.

Осы екі сатының жылдамдығын арттыру мақсатпен крахмал, темір тұздарын және натр сульфатының ерітінділерін қолданады.

Әк әдісінің негізгі кемшіліктері:

1. Сілтіше құрамындағы NaOH концентрациясы тым аз (90-135г/л).

2. Іске аспайтын жиналып қалатын қоқыр. Қазіргі уақытта қоқыр өртеп, әк өндіріп, оны қайтадан технологиялық процесс басына түсіреді (каустификациялауға).

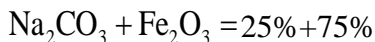
1.2. *Күйдіргіш натрды феррит әдісімен өндіру.*

1100-1200⁰С температурада темір оксидімен кальцинирленген соданы араластырып дайындалған

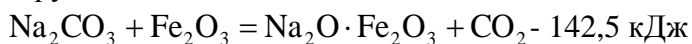
шихтаны пісіріп, қатты қалпындағы піскен натр ферритін шаймалап сілті ерітіндісін бөліп алуға негізделген.

Технологиялық процестің негізгі сатылары:

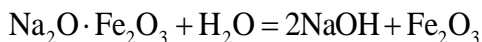
1. Шикіқұрамды дайындау:



2. Шикіқұрамды 1100-1200⁰С температурада аса қыздыру:



3. Натр ферритін шаймалау және сөндіру:



Fe_2O_3 - технологиялық процестің басына қайтарылады.

4. Сілтішені NaOH мөлшері 610 г/л-ге жеткенше қайната суалту; (натр ферритін шаймалаудан шыққан ерітінді құрамында 360-380 г/л NaOH болады).

5. Суалтылған сілтішені сүзіп тазарту.

6. Біржолата суытып, күйдіргіш натрды балқыту.

7. Балқыған NaOH-ты мөлдір қалпында бөшкеге құю.

Осы әдіспен каустификациялау дәрежесі 87-90 % шамасында болады. Негізгі кемшіліктер: Отын көп жұмсалынады, сода шығымы жоғары және еңбек жағдайы ауыр.

12.2 Электрхимиялық әдіспен күйдіргіш натр және хлорды өндіру

Тұрақты электр тогының қатысуымен заттар өндірілетін өндірісті – электрхимиялық әдістер деп атайды.

Электрхимиялық процесстер электролиттерді электролиздеуге негізделген. Электролиз дегеніміз ерітінді немесе балқыған күйдегі электролиттен электр тоғы өткен кезде жүретін тотығу-тотықсыздану процесі. Бұл процессте 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 электрон алып, аниондар анодқа артық электронын беріп бейтарап зарядты күйге ауысады. Зарядсызданған атомдар не атомдар тобы ерітіндіден бөлініп шығады немесе өзара әрекеттесіп электролиздің екінші өнімі деп аталатын заттар түзеді.

Кез-келген сулы ерітіндіде электролиттің диссоциациялануынан пайда болатын иондардан басқа да судың диссоциациялануынан туатын сутек катионы мен гидроксил анионы болатыны мәлім. Олай болса, катодта зарядсыздана алатын екі ион: металл және сутек катиондары болады. Дәл қай ионның зарядсыздануы ең алдымен олардың кернеу қатарында тұрған орындарына, содан соң иондардың концентрациясы мен тотығу-тотықсыздану процесі жүретін электродтардың материалына да тәуелді.

Ең оңай зарядсызданатын металдар кернеу қатарының соңына орналасқан, қиын зарядсызданатын металдар кернеу қатарының басына орналасады. Іс жүзінде, сутектің оң жағындағы активсіз металдардың катиондарын зарядсыздандыру сутек катионын зарядсыздандырудан оңай болғандықтан, электролиз кезінде катодта әдетте мыс, сынап, тағы с.с. металдар оңай бөлініп шығады.

Сутектің сол жағында орналасқан активті металдар ионы сутек ионына қарағанда қиындау зарядсызданатындықтан кернеу қатарының басында алюминийге дейінгі элементтердің орнына сутек ионы тотықсызданып катодта H_2 бөлініп шығады.

Анодта өтетін процесс әрі электролитке, әрі анод материалына тікелей тәуелді болып келеді. Анодтың екі түрі бар: ерімтал және ерімейтін.

Ерімтал анодтар – электролиз кезінде тотығып, катиондар түзеді. Ерімейтін анодтар - әдетте алтыннан, платинадан, графиттен жасалады, оның бетінде қышқыл қалдығының ионы немесе гидроксил ионы тотығады.

Электролиз заңдары: ағылшын ғалымы М.Фарадей электролиздің екі заңын ашты:

1. Электролиз кезінде бөлінетін заттардың мөлшері электролиттен өткен ток мөлшеріне тура пропорционал.

2. Кез-келген заттың бір эквивалентін электролиздеп бөліп алу үшін бірдей ток мөлшері 96500 кулон (а-секунд) жұмсау қажет.

М. Фарадей заңдарының теңдеуі:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot I \cdot \tau = \frac{\mathcal{E}}{96500} \cdot q$$

мұндағы: m- электродта бөлінетін зат массасы,г.

\mathcal{E} - заттың 1г-экв. массасы, г.

F- 96 500 кулон, Фарадей саны, яғни тұрақтысы.

I- ток күші, а.

τ - электролиздеу уақыты, сек.

q-ток күші I мен уақытқа τ сәйкес кулон (а-сек) саны.

Формуладағы \mathcal{E}/F шамасы электродтан I- кулон ток өткенде бөлінетін элементтің яғни радикал (топтың) массасының мөлшері. Бұл шама электрхимиялық эквивалент деп аталады.

Электролиз процесінің еркін жүруіне қажет кернеу мөлшері ыдырау (басқаша ыдырау потенциалы, вольтаж деп те атайды) кернеуі деп аталынып $E_{\text{ыд}}$, вольтпен өлшенеді.

Демек, гальвани элементі тудыратын потенциалдан, электролиздеуге берілетін кернеу артпайынша электролиз процесін айтарлықтай жүргізу мүмкін емес. Іс жүзінде ыдырау кернеуі гальвани элементінің ЭҚК-нен қашанда жоғары болып келеді. Олардың айырмасы

$\eta = E_{\text{ыд}} - E$ асқын кернеудің мөлшеріне сай келеді.

Асқын кернеудің шамасына әртүрлі жағдайлар әсер етеді: электродтың материалы, электрод бетінің тегістігі, ток тығыздығы, ерітіндінің концентрациясы мен температурасы, электролит құрамы т.т.

Электролиз кезінде асқын кернеу шамасы тым үлкейіп кетуі мүмкін, бұл өндіріс үшін тиімсіз, электр энергиясын артық жұмсауға мәжбүр етеді. Сондықтан іс жүзінде асқын кернеудің шамасын кішірейтуге тырысады. Асқын кернеудің пайдалы жағы да бар. Мәселен Mn, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb тәрізді материалдарды сутектің асқын кернеуінің шамасы үлкен, ал материалдардың өзінің асқын кернеуі кішкентай болады. Сондықтан жоғарыда аталған элементтер кернеу қатарында сутектің сол жағында орналасқандығына қарамастан, олардың катиондарын судағы ерінітінділерінен бөліп алуға болады.

Электрхимиялық әдістердің химиялық әдістерден артықшылығы мол: бір аппаратта бірнеше қажетті заттар алуға болады, алынған заттардың тазалығы өте жоғары, кейде химиялық әдістері мен өнбейтін заттарды өндіруге болады. Шикізат пен энергия шығынсыз толық керекті қажетке жұмсалынады және т.б. ерекшеліктері бар.

Химиялық өнеркәсіптерде: хлор, сутек, оттек, сілтілер, тотықтырғыштыр, кейбір органикалық заттар негізінде электрхимиялық әдістермен өндіріледі.

Электрхимиялық әдістердің алатын орны металлургияда ерекше, әсіресе: мыс, мырыш, алюминий, натрий және т.б. металдарды өндіруде;

Электрхимиялық әдістердің айтарлықтай кемшілігі-құны тым жоғары электр энергиясы көп мөлшерде жұмсалынады.

Электролиз процесін іс жүзінде жүргізу үшін қажет кернеу мына формуламен анықталады:

$$V_{\text{им}} (\varphi_{\text{Та}} - \varphi_{\text{ТК}}) + \varphi_{\text{КОН}} + (\varphi_{\text{а}} - \varphi_{\text{к}}) + \sum I \cdot R$$

мұндағы: $V_{\text{им}}$ -электролиздік астаудағы кернеу мөлшері, в.

$\varphi_{\text{Та}}, \varphi_{\text{ТК}}$ -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.

$\sum I \cdot R$ - Ом кедергісінің қосындысы, в.

I -тоқ күші, а; R - кедергі, Ом.

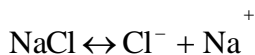
12.3 Хлор және күйдіргіш натр өндірудің физикалық-химиялық негізі

Натрий хлоридінің ерітіндісін электролиздеген -де: хлор, сутек және күйдіргіш натр өнеді. Бұл әдісті XIX - ғасырдың соңғы жылдарынан бастап хлор мен сілті өндіруге қолданыла бастады.

Натрий хлоридінің судағы ерітіндісін электролиздеу процесі қатты немесе сұйық катодтан, графит анодынан құралған электролиздік астаудағы жүреді. Қатты катод ретінде таза (жұмсақ) темірді, сұйық катод ретінде сынапты қолданады. Қатты катодты электролиздік астау

екі түрлі болады: тік сүзгіш диафрагмалы және көлденең сүзгіш диафрагмалы катодты астаулар.

1. Қатты катодты электролиздік астауда ас тұзының қанық ертіндісі (310 г/л) электролиздеу процесінің механизмі:



Ертіндіде: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$; Na^+ , H^+ , Cl^- , OH^- иондары бар.

Электродтарды тұрақты ток көзіне жалғастырғанда, ертінді арқылы электр тоғы жүргенде анодта оттегімен хлордың бөлінуін күтуге болады:



Бірінші «а» тотығу процесіне бейтарапты ас тұзының қаныққан ертіндісінде Нернст теңдеуі бойынша OH^- ионының зарядсыздану потенциалы:

$$E_{\text{OH}^-} = +0,41 - 0,058 \lg(0,8 \cdot 10^{-7}) = +0,83 \text{ в тең болады}$$

Осы жағдайдағы «ә» Cl^- иондарының зарядсыздану потенциалы:

$$E_{\text{Cl}^-} = +1,36 - 0,058 \lg(5,4 \cdot 0,6) = +1,33 \text{ в тең болады.}$$

Мұндағы: $0,8 \cdot 10^{-7}$ - ертіндідегі OH^- иондарының активтілігі, г-ион/л;

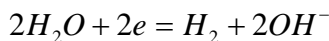
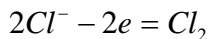
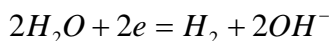
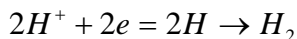
5,4 –анолиттегі NaCl концентрациясы, г-мол/л

0,6 - NaCl -ның активттік коэффициенті.

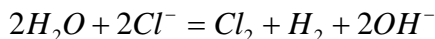
Аниондардың зарядсыздану потенциал мөлшері бойынша бірінші ретте анодта оттегі бөлінуі тиіс, іс жүзінде графит анодында оттектің асқын кернеуі сол жағдайдағы хлордың бөліну асқын кернеуінің жоғары болғандықтан, анодта хлор газ қалпында бөлінеді (ә-

реакциясы). Хлордың бөлінуі ас тұзының ертінді концентрациясы артқан сайын жеңілденеді, осы себептен ертінділердің оңтайлы концентрациясы-310-315г/л NaCl екені анықталған.

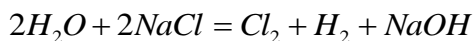
Катодта - H^+ жылжуы Na^+ -дан шапшаңырақ ($H^+ = 0,2$ см/м $Na^+ = 0,027$ см/м) әрі зарядсыздану потенциалы төмен $H^+ = -0,415$ в $Na^+ = 2,71$ в, сондықтан H^+ иондары катодқа бұрын барып зарядсызданып газ қалпында бөлініп шығады.



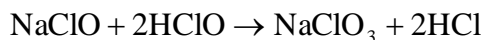
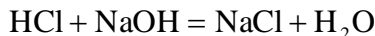
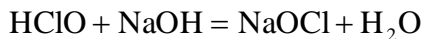
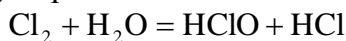
(б)



немесе

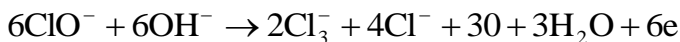


Электролиз кезінде негізгі «а,ә» және «б» процестерімен қатар тағы да басқа қосымша процестер жүруі мүмкін:

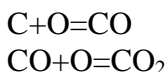


ClO^- иондары анодта тотығып ClO_3^- иондарын түзеді.

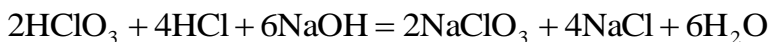
Қосымша процестер өндірілетін қажетті-мақсатты заттардың шығымы төмендейді, электр энергиясының шығымын арттырады:
анодта:



анодта бөлінген оттек атомдары графитпен әрекеттесіп көміртек оксидін түзеді:



Егер катодта бөлінетін заттар анодта бөлінетін заттардан бөлінбесе, катод жанында ертіндіде пайда болған күйдіргіш натр, анод жанында пайда болған қышқылдармен мынадай теңдеумен әрекеттеседі:



Жоғарыда келтірілген қосымша процестерді жүргізбеу үшін катод және анод кеңістіктерін диффрагмамен оқшауландырады, осыған қосымша электролиттің ағу бағыты анодқа қарама-қарсы болуы міндетті. Сүзгіш диафрагма ретінде жапырақталған талшықтас қолданады.

Тағы да қосымша процесті болдырмауға, қолданатын шара-электролит концентрациясын белгілі бір мөлшерде ұстау. Электролиттің концентрациясы және температурасы көтерілген сайын хлордың электролитте еріткіштігі төмендейді, соңғы жағдай қосымша процестердің жүруіне кедергі әсер етеді. Электролиз

кезінде оңтайлы температурада: 70-80⁰С; электролит концентрациясы 310-315 г/л NaCl.

Электролиздік астаудағы ас тұзы электролиз кезінде толық электролизденбейді, ерітінді құрамында 180-170 NaCl г/л және 110-120 г/л NaOH болады, астаудан шығарылатын ерітіндіні «сілтіше» деп атайды.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар(1-3):

1.Күйдіргіш натрды өндірудің қандай химиялық әдістері бар?

2.Күйдіргіш натрды өндірудің қандай электрохимиялық әдістері бар?

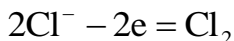
3.Күйдіргіш натрды феррит әдісімен қалай өндіреді?

4.Электролиз заңдарын (М.Фарадей) қалай тұжырымдауға болады?

5.Күйдіргіш натр мен хлор өндірудің физика-химиялық негізі қандай?

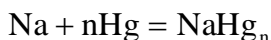
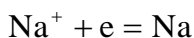
12.4 Ас тұзының ерітіндісін сұйық катодты электролиздік астауда электролиздеу

Анод электродында (графит) хлор иондары қатты электродты астаудағыдай тотығып, газ күйінде бөліп шығарылады:



Катод электродында (сынап-сұйық) сутек иондары тотықсызданбайды, себебі: егер, қатты катодты электролиздік астауда сутек иондарының зарядсыздану потенциалы -0,415 в-ке тең болса, сұйық (сынап) катодында асқын кернеудің тигізетін әсерінің

үлкендігінен сутек иондарының зарядсыздану потенциалы $-1,7-1,85$ в-ке дейін көтеріледі, натрий иондарының зарядсыздану (тотықсыздану) потенциалы депполяризациялану әсерінен $-1,2$ в-ке дейін төмендейді. Мұндай жағдайда зарядсыздану потенциалы натрий иондарының сутек иондарының зарядсыздану потенциалдарынан төмен болғандықтан сынап катодында натрий иондары тотықсызданып натрий амальгамасын түзеді:



Натрий амальгамасы электролиздік астаудағы ыдырау астауына жіберіледі, ол астауда ыстық сумен жанасып химиялық реакция нәтижесінде:



сынап металл күйінде бөлініп электролиздік астауда қайтадан келіп бастапқы катод міндетін атқарады, ыдырау астауында күйдіргіш натрий ерітіндісі қалады және сутек газ күйінде бөлінеді.

Сұйық катодтағы электролиздік астауда электролиз кернеуі $4,3 - 4,4$ в шамасында болады. Электролизденетін электролиттің бастапқы концентрациясы $310-315$ г/л NaCl болса, электролиздік астауда шығатын ерітінді құрамында ас тұзы $260-270$ г/л шамасында болады. Осы ерітінді хлордан тазартылып (ауа үрлеу әдісі) ас тұзымен қайтадан қанықтырылып ($310-315$ г/л) электролиздерге қайта араласады. Электролиттің оңтайлы температурасы $70-80^\circ\text{C}$, кернеу 4 в.

Ыдырау астауындағы ерітінді құрамында 450-500 г/л NaOH өнімі болады. Әр-бір тонна NaOH-ін өндіруге 3100-3200 квт.с энергия жұмсалынады. Кемшіліктері: электр тоғы тым көп жұмсалынады, электролизді меңгеру күрделі жұмыс және еңбек жағдайы қолайсыз (сынап-улы зат).

12.5 Электролиз өнімін өңдеу

Электролиз процесінің нәтижесінде өнген сілтіше құрамында күйдіргіш натр мөлшері электролиздік астаудың түріне байланысты әр түрлі болады – бір жағынан, екінші жағынан электролизденбеген ас тұздардың да шамасы әр түрлі мөлшерде болады. Сілтіше құрамындағы ас тұзын бөліп алу мақсатпен ерітіндіні буландырады, күйдіргіш натр ертіндісінің концентрациясы 50%-ға жеткенде ас тұзы тұнбаға тұнады. (Ас тұзының ерігіштілігі сілті ертіндісінің концентрациясына байланысты – концентрация өскен сайын тұздың ерігіштігі төмендейді). Бөлініп алынған ас тұзын электролизге берілетін электролит дайындауға қолданылады.

Сұйытылған және ас тұзынан тазартылған күйдіргіш натрий ертіндісі буландыру әдісімен концентрленеді, соңында шойын қазанда балқытып темір бөшкелеріне құйылып қоймаға келіп түседі.

Хлор электролиздік астаудан су буымен қаныққан күйінде су буынан құрғату үшін бірінші сатыда 20-30⁰С температурадағы сумен шайқалып, су буының көпшілік мөлшері конденсацияланып су құрамына қосылады, (жуынды сумен қосылады). Аз дымқылды хлор концентрлі күкірт қышқылымен құрғатылады (құрғатқыш мұнараларда).

Құрғатылған хлор үш түрлі әдістермен сұйылады:

1. 1-1,2 МПа қысымда және 20⁰С температурада

2. Атмосфералық қысымда, -50°C температурада
3. 0,3-0,6 МПа қысымда, -5°C тен -25°C температура аралығында.

Сұйылтылған хлорды болат баллондарында, бөшкелерде, иә 50 т цистерналарда тұтынушыларға ұсынады.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (3-5):

1. Суды электролиздеу арқылы қалай алады?
2. Монополярлы және биполярлы астаулар дегеніміз не?
3. Азот-сутек қоспаларын қалай даярлайды?
4. Конверсияланған газды қалай тазартады?
5. Қандай әдіспен көміртек (II) оксидін тазартады?
6. Ауа және оның құрамы қандай?
7. Азот және оның қандай алу әдістері бар?
8. Ауаны сұйылтуға арналған машиналардың жұмыс істеу принциптері неге негізделген?

XIII - ТАРАУ I ОРГАНИКАЛЫҚ СИНТЕЗ

13.1 Органикалық синтездеу өнеркәсіптеріндегі негізгі процестер және шикізаттар

Органикалық синтездеу өнеркәсіптерінде қолданылатын шикізат химиялық өнеркәсіптерінде маңызды мақсаттарды орындауды: шикізат материалдарын кешенді түрді пайдалануды, қиыстыру өндірістерінде тағамдық азық-түлік шикізаттарын, азық-түлік емес шикізаттармен ауыстыруды және өсімдік шикізаттарын минералдық заттармен ауыстыруды қамтамасыз етеді.

Негізгі шикізаттардың түрлері: табиғи және жолай көмірсутек газдары, газ және сұйық қалпында мұнай өңдеудегі өнімдер, сондай-ақ синтез газ ($\text{CO} + \text{H}_2$), кокс газы және ағаш, тас көмірді, тактатас, шымтезекті термиялық өңдеуде бөлінетін өнеркәсіп шайырлары.

Химиялық өңдеуде түсетін шикізаттар алдын-ала таза заттарды алуға өңделінеді және концентрленеді. Ылғалдылықтан, механикалық қоспа түріндегі бөлшектерден, күкірт қосындыларынан тазарту үшін құрғатқыш матриалдардан, сүзгіштерден, сіңіргіш массалардан өткізіледі. Газдар қоспасынан концентрлі затты бөліп алу мақсатпен қоспаны конденсациялау әдісін, сондай-ақ абсорбциялау-десорбциялау әдістерін қолданады. Сұйықтарды жекелеудің (бөлудің) негізгі әдістері: айдау және ректификациялау (қайнау температуралары жақын сұйық заттарды буға айналдыру әдісімен бір-бірінен бөліп тазарту).

Органикалық синтездеу өнеркәсіп-теріндегі өнім өндіру органикалық химияның типтік реакцияларына:

гидрлеу және дегидрлеу, гидратациялау және дегидратациялау, хлорлау, гидрохлорлау және дегидрохлорлау, тотығу, сульфиттеу, нитрлеу, конденсациялау, полимеризациялау және т.б негізделінген.

Химиялық реакция бағыты және оның жылдамдығы химиялық және физикалық процесстер параметрлерінің жиынтығына: температура, қысым, уақыт, агрегаттық күйіне және реагенттер қатынасына катализаторлар қолдануына, ерігіштерді жылыту, салқындату әдістері т.б. тәуелді.

Органикалық синтездеу процестері кинетикалық саласында жүретін болғандықтан олардың жалпы жылдамдығы химиялық реакция жылдамдығымен анықталғанда мынадай теңдеумен есептелінеді:

$$V = \frac{dC}{dt} = K \Delta C$$

мұндағы, ΔC -процестің қозғаушы күші, реакцияласуы заттардың әсер етуші концентрацияларының көбейтіндісіне тең; K -жылдамдық константасы, Аррениус теңдеуіне сәйкес.

Органикалық синтездеу процестерінде бір ғана реакция жүрмей бірнеше параллельді және тізбекті реакциялар жүретін болғандықтан негізгі(мақсатты) өнімнен басқа қосымша заттар алынады, немесе өндіріс қалдықтары бөлінеді. Реакциялар санына байланысты процестің жылдамдық константасы күрделі функциялы бірнеше реакциялар константасына айналады.

$$k = f(k_1; k_2; k_3; k_4 \dots)$$

Сонымен бірге функциялы тәуелділік температура және қысым, реакцияласатын заттардың концентрациясы

өзгеруіне және басқа параметрлер режиміне байланысты өте үлкен өзгеріске ұшырайды.

Органикалық синтездеуде тек қана негізгі реакцияны жылдамдататын катализаторды қолданады. Мұндай жағдайда тек қана функциялы тәуелділік өзгермейді, сонымен қатар реакция реттілігі өзгереді.

Органикалық синтездеу технологиясында процесс жылдамдығын көтеру үшін әртүрлі әдістерді қолданады: процестердің қозғаушы күшін (ΔC), реакция жылдамдылық константасын, гереогенді процестердің фазалар беткі қабат жанасуын көбейтеді.

Органикалық синтездеу процестерін қарқындандыру үздіксіз жұмыс істейтін аппараттарды қолдануға тәуелді. Көп мөлшерде қолданылатын үздіксіз жұмыс істейтін аппараттар: коррозияға берікті және қызуға төзімді материалдардан дайындалған бағана (колонна) тәрізді реакторлар, құбыр тәрізді реакторлар және контакт аппараттары.

Органикалық синтездеу процестерін әр түрлі көрсеткішке байланысты классификациялауға болады, соның ішінде көбінесе қолданылатыны-шикізаттарға байланысты классификациялау.

13.2 Көміртек (II) оксидіне негізделген синтездер. Метил спиртінің өңдеуі

1933 жылға дейін метил спирті ағашты құрғақ айдау әдісімен өндірілген (осы себептен метанол-ағаш спирті деп аталынады). Әрбір кубометр ағаштан 3-6 кг метанол өндірілген. Қазіргі кезде метил спиртінің синтез газдан өндіреді. Метил спиртінің синтездеудің физикалық-химиялық негізі және технологиясы аммиакты синтездеу әдісіне ұқсас. Синтез газ ($\text{CO} + \text{H}_2$) азот-сутек қоспасы сияқты генератор газдарын немесе табиғи газдарды

конверсиялау әдістерімен өндіріледі. Метил спирті формальдегид, диметилсульфат, антидетонация қоспаларын, ингибиторларды, антифриздарды, метиламинді, акрил қышқылының метил эфирін, лактарды, бояуларды және басқа көптеген заттарды өндіруге шикізат ретінде ерекше мол мөлшерде қолданылады. Метил спирті таза күйінде мотор отынына қоспа ретінде және еріткіш ретінде де қолданылады.

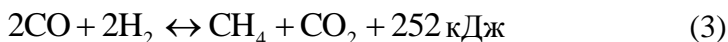
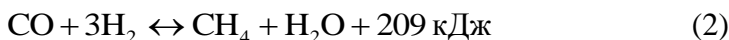
Метил спирті синтездеу процесі жоғары қысымда және үлкен температурада катализатордың қатысуымен жүреді. Метил спиртінің шығымы аммиак шығымы сияқты аз болғандықтан технологиялық процесс үздіксіз тұйық сұлбамен жүреді, реагенттер толық аяғына дейін әрекеттеспейді. Аммиак және метил спирті синтездеу әдістерінің технологиясы бірдей болғандықтан аппаратура құрылысы және технологиясы метил спирті синтездеуге сақталынған.

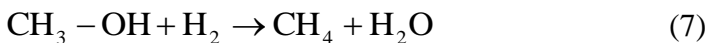
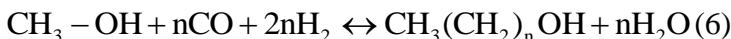
Метил спирті синтездеуге CO және H₂ қоспасын 1:2-ден 1:4 қатынаста дайындайды. Синтез процесін 375-400⁰С температурада 20-30 Мпа қысымда мырыш-хром (8ZnO + Cr₂O₃) қоспасынан құралған катализатордың қатысуымен жүргізеді.

Процестің негізгі реакциясы:



Егер қысым оңтайлы қысымнан төмен, температура оңтайлы температурадан жоғары болса, мынадай қосымша реакциялардың жүруі ықтимал:





Көрсетілген процестермен (1-7) салыстырғанда, метил спирті синтездеу процесі көлем ең көп мөлшерде кішірейетін бағытта жүретін болғандықтан, Ле-Шателье принципі бойынша қысым үлкейген сайын тепе-теңдік метил спирті түзілетін бағытқа ығысуына сәйкес үлкен қысым негізгі реакцияны жылдамдатып, қосымша реакцияларды басады.

11-кесте

**Қысымға байланысты метанолдың тепе-теңдік
концентрациясы**

Қысым, МПа	Әр түрлі температурадағы метанол концентрациясы, %	
	300 ⁰ С	350 ⁰ С
5,0	9,9	-
10,0	26,3	8,3
20,0	53,4	24,0
30,0	76,0	37,7
40,0	86,0	53,1

11-кестеде 300⁰С және 350⁰С температураларда 50-ден 40,0 мПа қысым аралығында, 33,3 % СО және 66,7% Н₂ қоспасынан түзілген метанолдың тепе-теңдік концентрациясы келтірілген.

Синтез- газ синтез колоннасынан бір рет өткенде алғашқы қоспаның соңғы затқа (метил спиртіне) айналу дәрежесі 5%-ен 20% аралығында ғана болады, осы себептен метил спирті бөлініп алынғаннан кейін

реакцияласпаған қоспа қалдығы жаңа қоспамен араластырылып контакт аппаратына (синтез колоннасына) жіберіледі, яғни процесс (тұйық) циклі түрде жүреді.

Метил спиртінің синтездеу процесі үлкен көлем жылдамдығында жүреді-10000-30000⁰С.

Синтез сұлбасы 13-суретте көрсетілген.

Тазартылған бастапқы қоспа компрессормен (1) 25,0 Мпа қысымға қысылып, араластырғышта (2) қайта айналып, келген газ қоспасымен араласып, майдан тазартылуға сүзгіштен (3) өтеді. Жылу алмасу аппаратында (4) 220⁰С температураға дейін реакцияласқан газ қызуымен қызады. Қызған газ қоспасы синтез колоннасына (Н=12-18 м, ішкі диаметрі – 0,8-1,2 м және қабырға қалыңдығы-0,09-0,1м) жіберіледі. Қажетті температурада реакция температурасымен сақталынады. Егер температураны төмендету қажет болса, колоннаға төменнен салқын газ қоспсын енгізеді. Контактланған газ колоннаның төменгі жағынан шығып, жылуын бастапқы жылу алмасудағы газ қоспасына беріп, су суытқыш-конденсатор (7) арқылы сеператорға (8) келіп, реакцияласпаған газ қоспасынан 96%-ды шикі спирт бөлініп алынады, реакцияласпаған газ қоспасы компрессор (5) мен керекті қысымға дейін қысылып араластырғышқа (2) жіберіледі, метил спирті шикі спирт жинағышқа (9) құйылады.

Қайта айналатын газ қоспасының құрамында қосымша процестердің өнімдері (метан, азот, көміртек (IV) оксиді және т.б.) көп мөлшерде жиналуына байланысты, оқтын-оқтын қайта айналатын газдың бір сыпырасын өртеп, қалғанын жаңартады. 1 т метил спиртіні алуға шамамен 700 м³ СО және 1400-2000м³ Н₂ жұмсалынады.

Синтез кезінде көміртек (II) оксиді колонна қабырғасымен әрекеттесіп темір пентакарбонилін Fe(CO)₅ түзеді, ол катализатор бетінде ыдырап дисперсияланған темір түзіліп, катализатордың бетін қаптайды.

Катализатордың темірмен қапталуы метан түзілетін қосымша процесті күшейтеді. Сондықтан оралатын газды зиянды заттардан активті көмір мен тазартады, колонна қабырғасын мыспен қаптайды немесе сапалы легирленген болаттан дайындайды. Өндірілген шикі спиртті бірнеше рет ректификациялап, тазартып таза метил спиртін алады.

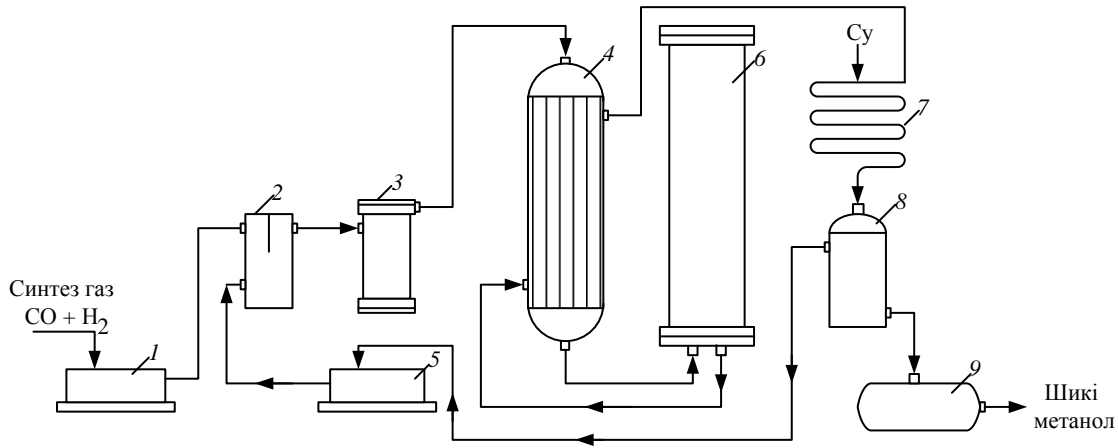
13.3 Олефиндерге негізделген синтездер

13.3.1 Синтетикалық этил спиртін өндіру

Этил спирті- C_2H_5OH , түссіз сұйықтық, $t_k=78^{\circ}C$, ерігіш, жанғыш. Ауамен араласқанда (30%) C_2H_5OH бу күйінде) қопарылғыш қоспаға айналады. Сумен азеотропты қоспа түзеді (95,6% C_2H_5OH).

Этанол еріткіш ретінде – лак, бояғыштар, дәрі, парфюмерия өндірісінде пайдаланады. Одан басқа синтетикалық каучук алуда да үлкен маңызы бар. Органикалық синтездеуде өте көп мөлшерде жартылай шикізат ретінде: мысалы күрделі эфирлерді, хлорформды, хлоральді, ацетальдегидті, сірке қышқылының, бутадиенді және басқа өнімдерді өндіруге пайдаланылады. Этил спирті - ракетаның сұйық отынының, антифриздерінің және т.б. негізгі компоненттерінің біреуі. Синтетикалық этил спиртіннің өндірілу көлемі органикалық қоспалардың ең алдыңғы қатарында. Бастапқы кезде этил спиртін алу үшін ішінде крахмал бар, мысалы, астық дақылдарын: картоп т.б. тағамдық азық-түлік жұмсалынатын. Крахмалды қантқа айналдырып, ашытып спиртке айналдыратын. Соңғы кезде ағаш сүрегінің клетчаткасын қантқа айналдырып, ол қантты ашытып гидролиз спиртін өндіреді.

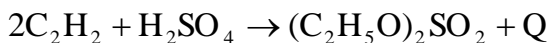
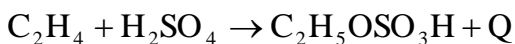
Қазіргі уақытта этил спиртін күкірт қышқылының қатысуымен және тіке гидраттандыру әдістерімен өндіреді.



13-сурет. Синтез-газдан метил спиртін синтездеу сұлбасы

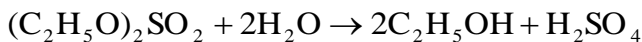
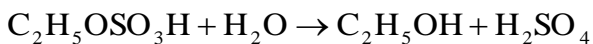
1-компрессор; 2- араластырғыш; 3-сүзгіш; 4-жылу алмастырғыш құбыра; 5-циркуляциялық компрессор; 6-синтез колоннасы; 7-тоңазытқыш конденсатор; 8-сеператор; 9-шикі спирт жинағыш.

Күкірт қышқылы әдісі бойынша этилен 1,5-2,5 МПа қысыммен барботаж бейнелі абсорберге (1) келіп, 97%-ды күкірт қышқылымен шашырату (себелеп жаңбыр тәрізді) әдісімен жанасады (14^а-сурет). Абсорбердегі (1) температура 65-75⁰С аралығында. Күкірт қышқылы абсорбердегі процесте катализатор және реагент есебінде екі міндет атқарады. Этилен жоғарыда айтылған жағдайда күкірт қышқылымен әрекеттесіп, моноэтилсульфатын C₂H₅OSO₃H және диэтилсульфатын (C₂H₅O)₂SO₂ түзеді.



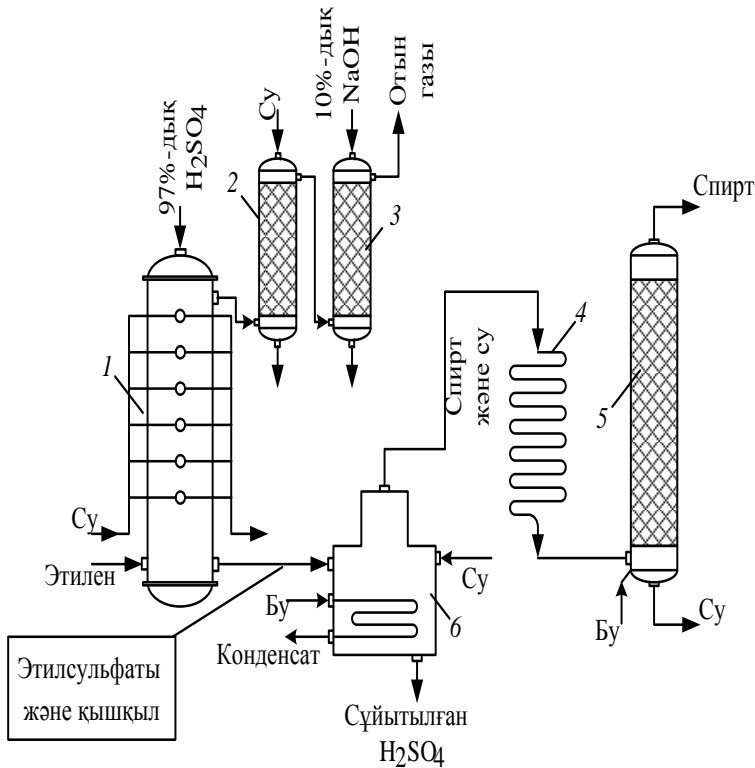
Абсорберде (1) сіңірілмеген газдар, су (2) және сілті (3) скрубберлеріне жіберіліп, су скубберінде (2) сумен жуылып, сілті скубберінде (3) 10%-ды NaOH ерітіндісімен жуылады, күкірт қышқылынан тазартылып отын ретінде пайдаланылады. Этилсульфаттар және күкірт қышқылы абсорберден (1) гидролизерге (6) жіберіледі. Гидролизердің (гидролиз жүретін аппараты)(6) жоғары шетінен гидролиз аппаратына су енгізіледі.

1Мпа қысымында 70-90⁰ температурада гидролиз аппаратында (6) этилсульфаттары гидролизденіп этил спиртін түзеді.



Бу күйіндегі спирт сутоңазытқышында (4) конденсацияланып, конденсатор ректификациялау колоннасында (5) айдалып қоспалардан тазартылады. Сұйылған күкірт қышқылы 50%-ды гидролизерден шығаралып концентрлеуге жіберіледі, концентрленген

күкірт қышқылы технологиялық процеске қайтадан келіп абсорберді (1) шашырау әдісімен суғарады.



14а-сурет. Этиленді күкірт қышқылдық гидратациялап этил спиртін өндірудің сұлбасы

1-тәрелкелік абсорбер; 2,3 – скрубберлер; 4- тоназытқыш; 5-колонна; 6-гидролизер.

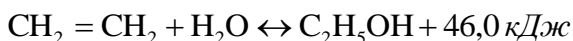
Ректификактордан шыққан этил спиртiнiң концентрациясы 95-96% шамасында болады. Күкірт

қышқыл әдісімен 1 т этиленнен 1,2 т этанол және 100 кг этил эфиі өндіріледі.

13.3.2 Этиленді тікелей гидраттандыру әдісімен этанолды синтездеу

Этиленді тікелей гидраттандыру алюминий силикатына, силикагельге сіңірілген ортофосфор қышқылының (35-40% H_3PO_4) катализатор ретінде қатысуымен бір фазада жүреді.

Этиленнің гидратталуы қайтымды және жылу бөлінетін процесс:



Этиленді тікелей гидраттау технологиялық процесс 280-290⁰С температурада 7-8 Мпа қысымда жүреді. Этанол шығымына $H_2O : C_2H_4$ моль қатынастары, жанасу уақыты және көлем жылдамдығы әсер етеді. Оңтайлы моль қатынасы- $H_2O : C_2H_4 = 0,6 : 1$; газ бу қоспасының көлемдік жылдамдығы 1800-2500С⁻¹.

Бір циклдегі этиленнің конверсиялану дәрежесі 4-5%-дан аспайды.

Сондықтан процесті циркуляциялау айналмалы технологиялық сұлбамен жүргізеді, реакцияласпаған этилен бірнеше рет гидраттауға қайтадан жіберіледі.

Этиленді тікелей гидраттандыру процесінің технологиялық сұлбасы 14.б суретте көрсетілген.

7-8 МПа қысымдағы этилен жоғары қысымдағы циркуляцияланған газ және бумен араластырылып жылу алмастырғышқа (1) келіп, одан соң құбырлы пешінде 280⁰С-ға дейін қыздырылып, контакт аппаратына (3) келеді. Контакт аппаратында катализатордан сүзіліп өтіп

бу күйіндегі этил спиртіні түзеді. Контакт аппаратынан (3) шығарылатын бу газ қоспасы көрші орналасқан жылуалмастырғышқа (1) келтіріліп (1) салқындайды. Конденсацияланған су және спирт жинағышта (4) газдан бөлініп шикі-спирт (15-16% C_2H_5OH) аталып тазартылауға жіберіледі. Реакцияласпаған этилен су тоңазытқышынан (5) өтіп этанолды этиленнен толық бөліп алу үшін қондырмалы колоннада (6) сумен шашырату әдісімен жуылады, жуынды су шикі-спиртке қосылып тазартуға жіберіледі. Тазартылған реакцияласпаған этилен (циркуляцияланған) этиленнің жаңа мөлшерімен араласуға технологиялық сұлба басына келеді.

Этанолды этиленді тікелей гидраттандыру әдісімен синтездеу-шығыны және жұмыс істеу жағдайының күкірт қышқыл әдісімен салыстырғанда ұтымды екені төменде келтірілген мәліметтерден көрінеді (12- кесте).

Этиленнен синтетикалық этанол алу астық дақылдарын пайдалануды қысқартады. Мысалы, этанолды синтездеуде 1 т этилен 4 т бидай дәнін үнемдейді.

12-кесте

Шығын, т/т C_2H_5OH	Күкірт қышқыл әдісімен гидраттан-дыру	Тікелей гидраттан-дыру әдісімен
Этилен (100% C_2H_4)	0,75	0,69
Күкірт қышқылы (100% H_2SO_4)	1,15	-
Күйдіргіш натр (42% $NaOH$)	0,04	0,02
Ортофосфор қышқылы	-	0,006

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (1-3):

1. Органикалық синтездеудің негізгі шикізаттары қандай?

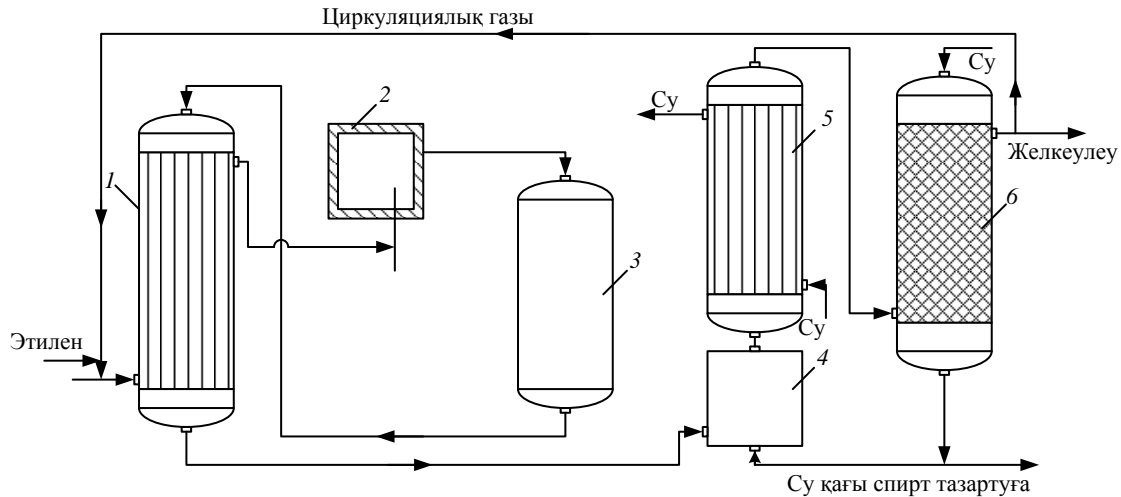
2. Органикалық синтездеу процесінің қандай кинетикалық теңдеуін білесің?

3. Органикалық синтездеу процестерін қалай классификациялайды?

4. Метил спиртіні қалай синтездейді?

5. Метил спиртіні синтездеудегі қандай негізгі химиялық реакцияларды білесіңдер?

6. Газдан метил спиртіні синтездеу сұлбасы қандай?



146-сурет. Бу фазада этиленді гидратациялау әдісімен этил спиртін өндіру сұлбасы

1-жылу алмастырғыш; 2-құбыра пеш; 3-контакт аппараты; 4-жинағыш 5-тоңазытқыш; 6-жуғыш құбыр.

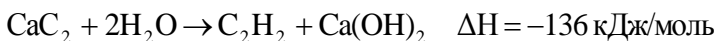
13.4 Ацетиленге негізделген синтездер

13.4.1 Ацетиленді өндіру және өңдеу

Ацетиленді өнеркәсіптерде кальций карбидінен және метаннан өндіреді. Кальций карбиді электртермиялық өндірісінің өнімі ол 1800°C - 2000°C температурада электрпешінде сәндірілмеген әктің кокспен әрекеттесуінен түзіледі:



1) Кальций карбиді сумен жанасқанда химиялық процесіс жүріп ацетилен және кальций гидроксиді бөлінеді:



Карбидті ыдырату ацетилен генераторларына екі әдіспен орындалады: «Карбидті суға» және «Суды карбидке», соңғы әдіс үнемді. «Суды карбидке» әдісі бойынша кальций карбиді генератордың үстіңгі сәресінде орналасады да, («ВТЗ» пеші тәрізді) жоғарыдан шашыраған сумен мол мөлшерде суландырылып, суландырылған карбид тырманың көмегімен жоғарыдан төмен қарай жылжиды. Карбид төмендеген сайын оның ыдырау дәрежесі артады, соңғы төменгі сәреде ыдырау толық аяқталады.

Ацетилен құрамындағы PH_3 , H_2S және NH_3 қоспалардан тотықтығыш ертінділерімен (олар натрий гипохлориті, хлор суы, хром қышқылы) жуып тазартады.

Ацетиленді карбид әдісімен өндіргенде электрэнергиясы тым көп жұмсалынады: 1кг ацетилен өндіруге қажет кальций карбидін өндіруге 10-12 квт электр энергиясы жұмсалынады.

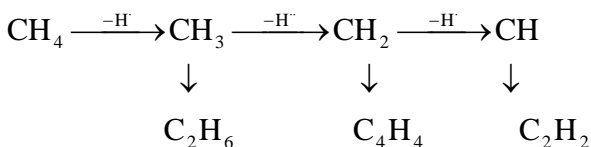
2) Үлкен температурада парафин көмірсутек -терін ыдырату әдісімен ацетиленді өндіру.

Ацетилен өндіретін өндірістерде шикізат ретінде көбінесе метан және оның гомологтарын қолданады.

Ацетилен өндіру процесінің химиялық реакциясы мынадай түрде жазылады:



Бұл әдіс метан және көмірсутектермен салыстырғанда ацетиленнің үлкен температурада термодинамикалық тұрақтылығының жоғарылығына негізделген. Метан ыдырағанда бос радикалдар түзіледі, олар бір-бірімен қосылып, әр түрлі заттар (этан, этилен, ацетилен) түзеді.



Метан ыдырағанда көптеген жанама реакциялар жүреді, олардың ішінде ең қажетсіз – көмірсутектердің көміртекке (күйе) және сутекке ыдырауы.

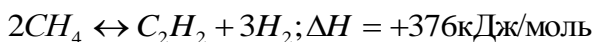
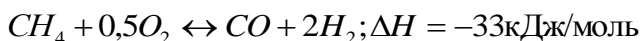
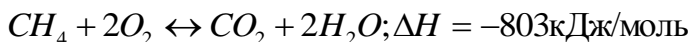


Ацетилен өнімдерін жоғарылату қажетті және жанама процестерді басудың оңтайлы жағдайы:

$t^{\circ} \geq 1300^{\circ} \text{C}$ - болса, төменгі қысым және үлкен көлемдік жылдамдық. Реакция зонасында

көмірсутектердің болу уақыты 0,01-0,001сек. Ацетилен ыдырамау үшін өнімді тез суыту («шынықтыру») керек.

Термототықтандыру крекингі-экзотермиялық процесс, оттектің қатысуымен жүреді, реакция температурасы крекинг процесінің оңтайлы температурасын ұстауға пайдаланады:



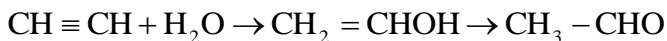
Крекинг процесін термототықтырғыш крекинг пешінде жүргізеді. Метан және оттек жеке-жеке 400-600⁰С температурада қыздырылып, камерада 2,0:1,6 қатынаста орналастырылып температурасы 1400-1500⁰С аралығында 2-ші камераға үлкен жылдамдықпен өткізеді, камерада реагенттердің болу уақыты 0,001 секунд шамасында. Крекинг өнімдерінің құрамында ацетиленнен басқа сутек, күйе, көміртек оксиді болады. 1т ацетилен өндірілгенде бөлініп шығатын сутектен 3-4 тонна аммиак синтездеуге болады. 1т ацетиленді электркрекинг әдісімен өндіргенде 50-100 кг күйе алынады. Қосылу және конденсациялау реакцияларында ацетиленді химиялық әдіспен өңдеу ацетиленнің активтілігіне тәуелді, ацетилен құрамындағы сутек өте қозғалмалы.

Ацетиленге негізделген синтездерде ерекше орын алатындар: сірке альдегидін және сірке қышқылын ацетиденді гидратациялау әдісімен өндіреді.

13.4.2 Ацетальдегидті өндіру.

Ацетиленді М. Г. Кучеров реакциясымен гидратациялау

Гидратациялау процесі сынап сульфатының (катализатор) қатысуымен орындалады, бірінші сатыда тұрақсыз винил спирті түзіліп, ол тез мезгілде сірке альдегидіне изомерленеді:



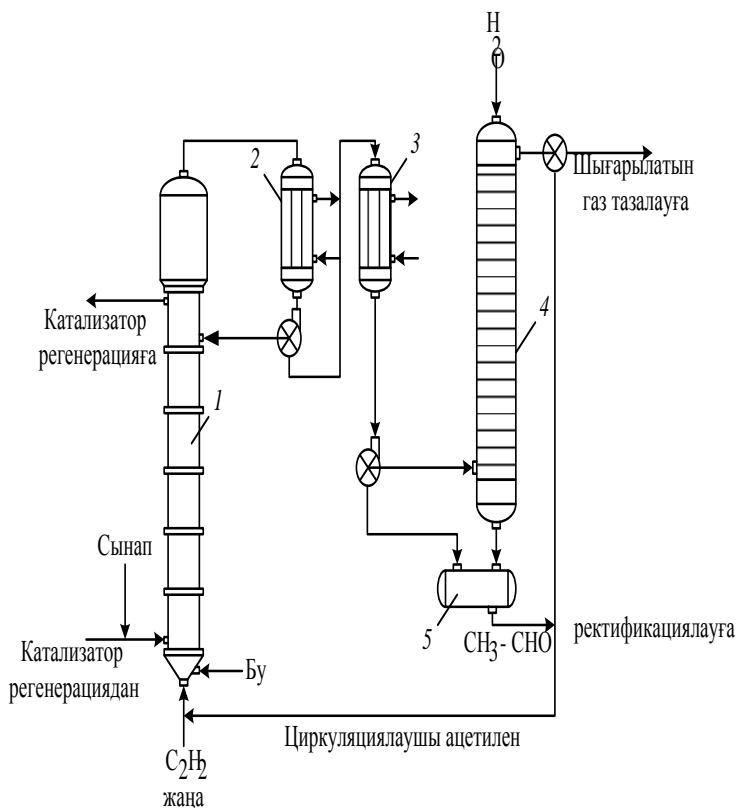
Гидраторға (1) үздіксіз қысылған, тазартылған ацетилен циркуляцияланған ацетиленмен араласқан күйінде келіп түседі. Газ қоспалары контакт сұйығы (1л контакт сұйығының құрамында 200 г H_2SO_4 , 0,4г Hg және 40г темір (III) оксидтері болады) арқылы барботирленіп, 80-100⁰ температурада гидратациялау процесіне қатысады. Реакциядан қоспа бір рет өткенде ацетиленнің ацетальдегидке айналуы 50-60% шамасында болады.

Бу-газ қоспасы (ацетальдегид, ацетилен және су буы) тоназытқышқа келіп конденсацияланып, конденсацияланған су гидраторға қайта оралып, ацетальдегидтің судағы ерітіндісі басқа тоназытқыштан өтіп, жинағышқа жіберіледі. Конденсацияланбаған газдар тарелка тәрізді абсорберге келіп сумен (шайылады) суғарылады-суда ацетальдегид еріп, ерітінді жинағышқа келіп қосылады, ацетилен өндіріс басына қайта оралады. Ацетальдегидті алдымен дистилляциялап, сонан соң ректификациялап тазартып алады.

Гидратордан шығатын контакт сұйығын регенерациялап процеске қайтадан қайтарады.

М.Г. Кучеров реакциясымен гидратациялау әдісінің қауіптілік кемшілігі бар, ол сынаптың уыттылығы және тым көп жұмсалынады: 1т ацетальдегид өндіргенде 1,0 кг сынап шығын болады. Осы себептен сынапсыз әдістерді қолдануға ерекше көңіл бөлінгені орынды. Мысалы, ацетиленді қатты катализаторда (металл оксидтері, фосфор

қышқылының тұздары) гидратациялау, этиленді тотықтыру.

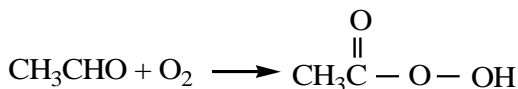


15-сурет. Сұйық фазада ацетальдегидті ацетиленді гидратациялау әдісімен алу сұлбасы

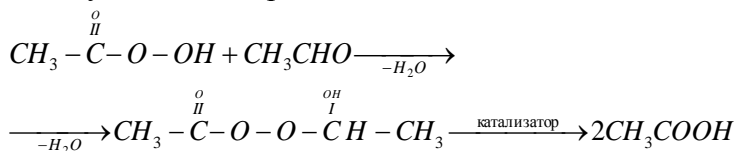
1- барботажды гидратор; 2- құбырлы тонңазытқыш; 3- барботажды колонна; 4- ацетальдегидті жинағыш.

13.4.3 Сірке альдегидінен сірке қышқылын өндіру

Сұйық фазада 60-70⁰С температурада марганец ацетат $Mn(OCOCH_3)_2$ катализатордың қатысуымен ацетальдегид ауа құрамындағы оттектен тотығып сірке қышқылына айналады. Тотығу процесінде тұрақсыз аралық жеңіл ыдырайтын асқын тотықты сірке қышқылы түзеді.



Асқын тотықты сірке қышқылы, ацетальдегидтің екінші молекуласымен әрекеттесіп, асқын тотық қосындысын түзеді, ол сірке қышқылының екі молекуласына ыдырайды.



Тотығу процесі жүретін реактор алюминийден дайындалған, иректелген суытқышпен қапталған. Сірке альдегиді және катализатор реактордың төменгі бөліміне енгізіледі, оттектен колоннаның барлық биігінде бірдей шамада үздіксіз енгізіледі. Реактордан шыққан газ-бу қоспасы суытылып, реакцияласпаған ацетальдегид реакторға қайта оралады, шикі сірке қышқылы дистилляцияланады. Сірке қышқылының шығымы -90%.

Сірке қышқылы органикалық синтездеу, химиялық талшықтар және пластикалық масса өндіруге, ерткіштер, лактар, иісті майлар және т.б. заттарды өндіруге жартылай шикізат ретінде қолданылады. Оның тұздары дәрілік және басытқы заттар ретінде қолданылады.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (3-4):

1. Синтетикалық этил спиртінің күкірт қышқылы қатысуымен қалай өндіреді?

2. Синтетикалық этил спиртінің тіке гидраттандыру әдісімен қалай өндіреді?

3. Ацетиленді кальций карбидімен суды жанастырып қалай алады?

4. Ацетиленді парафин көмірсутектерін ыдырату арқылы қалай өндіреді?

5. Ацетальдегидті өндіру (М.Г.Кучеров реакциясы) туралы не білесің?

6. Сірке альдегидінен сірке қышқылын қалай өндіреді?

7. Сірке қышқылы қайда қолданылады?

XIV - ТАРАУ

ҮЛКЕН МОЛЕКУЛАЛЫ ҚОСЫЛЫСТАР ТЕХНОЛОГИЯСЫ

14.1 Целлюлозаны өндіру

Целлюлоза-«көмірсулар» тобына жатады. «Көмірсулар» деп аталу себебі-олардың ең алғашқы зерттелген өкілдері көміртек пен судан құралған тәрізді болатын, сондықтан олардың құрамының жалпы формуласына мынадай $C_n(H_2O)_n$ құрам көрсетеді.

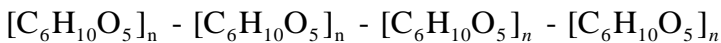
Целлюлоза немесе клечатка барлық өсімдіктердің құрамында болады, ол клеткалар қабықшасын түзеді. Оның аты да осыдан шыққан –(«целлула»-клетка). Целлюлоза өсімдіктердің қаңқасы сияқты оларға беріктік, серпімділік қасиет береді.

Целлюлоза табиғи үлкен молекулалы қосылыс, суда ерімейтін полиқанттар $[C_6H_{10}O_5]_n$, молекулалық массасы 50 000-ан бірнеше миллионға дейін болады.

Мақта талшығында 98%-ға дейін целлюлоза болады, зығыр мен кендір талшықтары да негізінде целлюлозадан тұрады. Ағаш сүрегінің 50%-ға жуығы целлюлозадан құралады. Қағаз, маталар-целлюлозадан жасалған бұйымдар. Целлюлозаның ең таза үлгілері тазартылған мақтадан алынады – ақ мақта және (желім сіңірілмеген) сүзгі қағаз.

Табиғи материалдардан алынған целлюлоза суда да, кәдімгі органикалық ерткіштерде де ерімейтін талшықты қатты зат.

Целлюлозаның құрылысы -целлюлоза табиғи полимер. Құрылымдық буыны- $[C_6H_{10}O_5]_n$. Целлюлозаның молекуласы тек сызықтық құрылымдық қана болады:



Мақта, зығыр, кендір және т.б. осы тәрізді талшықты материалдардың целлюлозадан түзілетіндігі де осыған байланысты. Табиғаттағы талшықтарда целлюлозаның макромолекулалары бір бағытта орналасады. Былайша айтқанда, олар талшық осін бойлай бағыталады деуге болады. Осы кезде пайда болатын макромолекулалардың гидроксил топтары арасындағы көптеген сутектік байланыстар осы талшықтардың аса берік болуын қамтамасыз етеді. Мақта, зығырды және т.б. тоқу процесінде осы бастауыш талшықтар едәуір ұзын жіпке ширатылады. Сүрек целлюлозасынан жіп ширатылмайды. Себебі-сүректегі макромолекулалар сызықты құрылымда бола тұра, ретсіздеу орналасқан, сондықтан бір бағытқа бағытталмаған.

Ағаш құрамында целлюлозадан басқа да: гемицеллюлоза (кіші молекулалы полиқанттар, ментозалар және гексозондар), лигнин, шайырлар, эфир майлары болады. Гемицеллюлоза және лигнин целлюлозамен салыстырғанда химиялық беріктігі төмен. Осы соңғы қасиетті пайдалану арқылы ағаш целлюлозасын өндіріс мөлшерінде өндіреді.

Целлюлоза өндірісте негізінен екі әдіспен: сульфат және сульфид әдістерімен өндіріледі.

Сульфид әдісі-жаңқаланған ағашты сұйытылған натрий гидроксиді ертіндісімен қыздырып өңдеуге негізделген.

Сульфит әдісі- жаңқаланған ағашты кальций гидросульфитті ертіндісімен қыздырып өңдеуге негізделген.

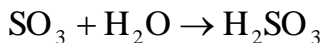
14.1.1 Целлюлоза өндірісінің технологиялық процестерінің негізгі салалары

Ағаш жаңқаларын дайындау (қабығынан, бұтақтарынан тазартып жаңқалап-ұсату), пісіргіш ертінді дайындау, ағашты пісіру (ағашты реагентпен өңдеу), целлюлозаны ертіндіден ажырату және оны өңдеу.

14.1.2 Сульфит әдісімен ағаш целлюлозасын өндіру

Ағаш целлюлозасын өндіруге жұмсалынатын ағаштар: аз шайырлы шырша, самырсын, шамшат, олардың ұзындығы 15-20 мм, қалыңдығы 3 мм-ге дейінгі шамада жаңқалайды.

Пісіргіш қышқылды дайындауға әктастарымен толтырылған сумен суарылатын мұнара арқылы тазартылған күкіртті газ жіберіледі. Мұнарада жүретін химиялық реакцияның қорытындысында кальций гидросульфитінің судағы ертіндісі түзіледі.



Ағашты пісіру-қышқылға төзімді затпен астарланған (футеровка) болат қазанда жонқа, пісіргіш қышқыл, ыстық су буымен қыздырылады.

Пісіру тәртібі-ағаш құрамындағы қоспалар (гемицеллюлоза, лигнин және т.б.) толық ертіндіге ауысатын, целлюлоза сол қалпында сақталынатын жағдайға лайық қысым, температура, күкіртті (IV) газ концентрациясы және пісіру уақытты таңдап алынады. Әдетте 135-145⁰С температурада, 0,5-0,7 МПа қысымда 8-

10 сағат уақыт арасында піседі. Пісіру уақыты жеткен кезде қазаннан резервуарға аударып целлюлозаны пісіргіш ертіндіден айырып және сумен жуып, механикалық қоспалардан босатып сульфит целлюлозасын бөліп алады.

Алынған целлюлоза сапасы құрамында қалған лигнин мөлшерімен белгіленеді: лигнин мөлшері: 3%-дан көп болса- қатаңырақ целлюлоза, 2%-дан төмен болса – жұмсақ целлюлоза деп аталады.

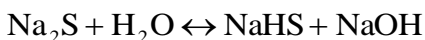
Целлюлоза алуан салада қолданылады. Өзінің механикалық беріктігіне байланысты ағаш сүрегі құрамындағы целлюлоза құрылыстарға пайдаланылады, одан түрлі ағаш шеберіне қажетті бұйымдар жасалынады. Талшықты материалдар есебінде одан (мақта, кендір, зығыр) жіптер, маталар, арқандар жасалынады. Ағаш сүрегінен бөліп шығарылған (бірге жүрген заттарынан арылған) целлюлоза қағаз жасауға жұмсалынады. Целлюлозаны гидролиздеп ашытқанда түзілген глюкозадан этил спирті алады. Целлюлозаның эфирлері нитролактар, кинопенкалар, медициналық коллодия, жасанды талшық жасауға жұмсалады.

Химиялық өңделінетін целлюлоза қосымша ағартылып және асылдандырылады. Целлюлоза натрий гипохлоридтері немесе кальций, хлор, хлордиоксиді, сутектің асқын тотығымен ағартылады. Ағартылған целлюлоза сұйытылған NaOH ертіндісімен асылдандырылады.

14.1.3 Сульфат әдісімен целлюлозаны өндіру

Ағаш жаңқалары сілтішемен пісіргіш қазанда өткір су буымен қыздырылып өңделінеді. Натрий гидросульфид және натрий гидроксидінің судағы ертіндісімен түзілген сілтіше құрамында 4,5%-ға дейін натрий гидроксиді,

натрий сульфиді болады. Ол сілтішені – ақ сілтіше деп те атайды.



Сілтілік пісіруді 165-175⁰С, 0,8-1,0 Мпа қысымда 4-6 сағат мезгілде жүргізеді. Пісіру нәтижесінде ағаш құрамындағы гемицеллюлоза, лигнин ертіндіге айналады (қара сілтіше). Целлюлозаны ертіндіден айыру операциялары сульфит әдісіндегідей.

Целлюлоза өндірісінің қалдығынан бағалы органикалық қосындылар өндіруге болады. 1 т сульфид целлюлозасы өндірілгенде 10-120 тонна сілтіше, құрамы күрделі –көпшілігі органикалық қосындылар алынады.

14.2 Химиялық талшықтарды өндіру

Киім-кешектер және әртүрлі үй бұйымдарын жасау үшін адам баласы табиғи талшықты материалдарды тіпті ерте заманнан кең қолдануда. Ол материалдардың кейбіреулері өсімдік текті және кендір мақта тәрізді целлюлозадан тұрады, ал екінші біреулері жануарлар текті, олар белоктардан тұрады, мысалы- жүн, жібек.

Маталар жөніндегі халық мұқтажының өсуі және техникалық дамуы талшықты материалдардың өте жетіспеушілігіне әкеліп соғады. Содан талшықтарды химиялық жолмен жасау қажеттігі туды.

Мұны екі түрлі жолмен іске асыруға болады.

Талшықтар сызықтық макромолекулалардың талшық осін бойлай бағыттталып, тәртіптелуімен сипатталатын болғандықтан, құрылымы тәртіпсіз орналасқан табиғи полимер алып, әр түрлі жолдармен өңдеу арқылы ондағы макромолекулаларды бір бағытқа келтіре отырып, қайтадан орналастыруға болады.

Басқа да жолы бар-синтез жолымен полимер алу, сонан кейін оның молекулаларын қажетті түрге келтіріп орналастыру.

Өнеркәсіпте талшықтарды осы екі әдіспен де алады. Табиғи полимер материалдарын қайта өңдеуден алынған талшықтарды жасанды талшықтар деп, ал синтезделген полимерден алынғандарын синтетикалық талшықтар деп атайды. Жасанды және синтетикалық талшықтар химиялық талшықтар деп аталынады. Олар бір топқа кіреді. Өйткені бұлардың екеуі де табиғи талшықтарындағыдай емес, химиялық әдістер қолдану арқылы алынады. Жасанды талшықтар алу үшін алғашқы табиғи полимер ретінде ағаш сүрегінен бөлініп шығарылған целлюлоза немесе мақтаны жинап алғаннан кейін, мақта тұқымының сыртында қалатын мақта мамығы қолданылады.

Полимердің сызықтық молекулаларын түзетін талшық өсін бойлай орналастыру үшін оларды ең алдымен бір-бірінен бөліп, жылжи алатындай қозғалғыш ету керек. Полимерді балқыту немесе еріту арқылы да болады. Бірақ, полимерді балқытуға болмайды, өйткені қыздырса, ол ыдырайды. Демек, оны еріту мүмкіншілігін қарастыру керек.

Еріту үшін целлюлозаны химиялық әдіспен өңдеуге болады.

Химиялық талшықтарды өндіру технологиясының сатылары: Балқыған немесе ерітінді күйіндегі иіретін полимерді дайындау; талшықты формаға келтіру (иіру) және оны өңдеу (әшекейлеу). Концентрациясы 7-25%-ды кермектілігі керекті мөлшердегі иірілетін ерітіндіні полимерді еріткіште ерітіп дайындайды.

Балқыған ыдырамайтын полиамидтер және полиэфирлердің балқыған иірілетін полимерді балқу температурасына дейін қыздыру арқылы дайындайды.

Балқыған немесе ерітінді күйіндегі иірілетін полимерді формаға келтіруден бұрын механикалық қоспалардан және ауа көпіршіктерінен сүзу әдісімен тазартады.

Талшықты бір формаға келтіру үшін иіретін массаны (ерітінді немесе балқыған) фильер-талшық созғыш арқылы сығып ығыстырады.

Талшықтар алу үшін полимердің ертіндісін металдан істелген көп тесікті кішкентай қалпақшалар тәрізді фильер арқылы өткізеді. Осыдан түзілген ертіндіден жіңішке ағыны 3 метр биіктіктегі тік шахтаға ағып құйылады, ал шахта арқылы қызған ауа жүріп тұрады.

Фильер қалпақ тәрізді металдан жасалған, түбіне көптеген диаметрлері 0,04-0,25 мм шамасындағы 25 000 тесігі бар аппарат.

Сорғалап аққан иірілетін масса қатайып элементар талшықтарға айналады.

Жылу әсерінен еріткіш буға айналып ұшып кетеді де, одан әрі ол талшықтар ширатылып, жіпке айналып, өңделеді, фильер арқылы өткенде полимердің макромоллекулалары, жіңішке өзеннің бойымен қалқыған бөренелерге ұқсап, ертінді ағынның бойымен сапқа тұра бастайды. Одан әрі өңдеу процесінде талшықтардың орналасу тәртібі тағы да күшейе түседі. Осының нәтижесінде талшықтар және одан алатын жіптер берік болады.

Иіру үш әдіспен орындалады: Ерітіндіден ылғал күйінде иіру, ертіндіден және балқыған массадан құрғақ иіру. Ерітіндіден ылғал күйінде иіргенде астаудағы сорғалап аққан иірілетін массаның қатаюы тұндырғыш электролиттердің полимерді коагуляциялау әсерінен болады.

Мысалы вискоза талшығы ылғал әдісімен белгілі бір формаға келтіріледі. Құрғақ иіру жылы ауа ағынында сорғалап аққан массаның еріткіштен құрғатылу

нәтижесінде қатаюына негізделген. Осы әдіспен ацетат және басқа синтетикалық талшықтарды өндіреді. Балқыған массадан құрғақ иіру салқын ауа немесе инертті газ ағындарында салқындап сорғалаған полимер қатаяды.

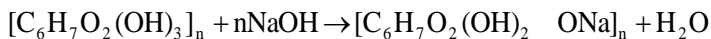
Қатайған сорғалап аққан полимерді келесі сатыда элементар талшықтар түрінде созып орайтын аспапқа (бобина, шығыршық, центрифуга) орайды. Созғанда макромоллекулалардың құрылысы өзгереді. Кез-келген түрде орналасқан моллекулалар ұзындық тізбекке айналады да, беріктілігі артады.

Талшықты өңдеу (әрлеу) сатылары: ұқыптылықпен қоспалардан жуып тазарту, ағарту, бояу, құрғату және кейбір тоқымалық дайындаулар (майлау, бұрау, есу, ширату, қайта орау).

14.2.1 Вискоза талшығын өндіру

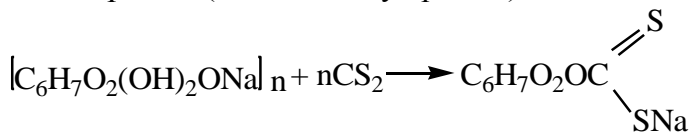
Вискоза талшығы-регенерацияланған целлюлоза, жасанды талшықтардың ең арзаны, оны өнеркәсіпте көп мөлшерде ағаш сульфит целлюлозасынан өндіреді. Вискоза талшығын өндіру сұлбасы 16- суретте көрсетілген.

Бастапқы целлюлозаны 18-20%-ды натрий гидроксидімен өңдеп, мерсеризациялайды, жаңа химиялық қосылыс -сілтілік целлюлоза (алкалицеллюлоза), мына тендеу бойынша түзіледі:



Ісінген сілтілік целлюлоза жапырақтарын сығып натрий гидроксидінің артық мөлшерінен босатады (сілті регенерацияланып, өндіріс цикліне қосылады) және ұсатады. Осыдан соң ұсатылған борпылдақ массаны 60⁰C температурада 3 сағат ұстайды (жетілу, пісу алдындағы процесс). Осы жағдайда ауа құрамындағы оттегімен целлюлоза тотығып полимеризациялау дәрежесін

төмендетеді (800-1000-нан 500-ге дейін). Целлюлозаның деполимеризациялануы дайындалатын иірілетін ерітіндінің кермектілігін жөнге келтіруге жағдай туғызады. «Жетілу алдындағы» процестен кейін 25-30⁰С температурада 2-3 сағат сілтілік целлюлозаны араластырғышта күкіртті көміртекпен өңдейді. Өңдеу нәтижесінде қызғылт - сары түсті ксантогенделген целлюлоза түзіледі (ксантогендеу процесі):



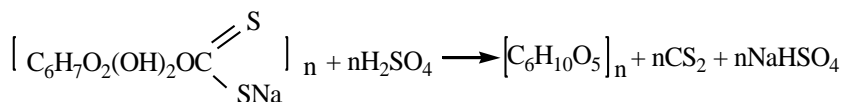
Ксантогендеген целлюлозаның, бастапқы және сілтілік целлюлозадан ерекшелігі 4-7%-ды натрий гидроксидінің ертіндісінде жақсы ериді, тұтқырлық ксантогендеген целлюлозаның сілтідегі ертіндісі вискоза деп аталынады.

Вискоза өндіретін зауыттарда- мерсеризациялау, алдыңғы жетілу, ксантогендеу және ксантогенденген целлюлозаны еріту – ВА (вискоза аппараты) – да орындалады (16-а сурет). Иірілетін ертінді формалау алдында 14-17⁰С температурада 16-20 сағат ұсталынады. Осы жетілу процесінде ксантогенаттың толық гидролизденбегенінен вискозаны, талшықты ылғал әдісімен формалағанда коагуляциялану қабілеті артады. Иірілетін ерітінді жетілу кезеңінде сүзгі-прессте сүзіліп және вакуум бактарында тұндырылып ауа көбікшелерінен және басқа қоспалардан тазартылады. Құрамы 6-9% целлюлоза, 6-7% натрий гидроксиді, 2,2-2,3% күкірт және 82-83% судан құралып дайындалған иірілетін ертінді иіргіш машинасына келеді. (Талшықты формалау процесі). 16 суретте иірілетін массадан бірастаулық тәсіл бойынша ВТ (вискозалық талшықтың) қалыптасу сатысының технологиялық сұлбасы көрсетілген.

Сүзгіден өткен және газсыздалған иірме ертінді (вискоза) жалпы вискозақұбырдан (1) тісті иірме сараптама мен (2) алынады, шамды сүзгі (3) арқылы қоспалардан толық тазарғанға дейін қысылады және имек-түтікше (4) арқылы тұнбалық астауға (5) батырылған фильрге (6) беріледі. Фильердің тесіктерінен шығатын вискозаның ағыны астауда ыдырайды. Түзілген талшықтар иірме дискілерімен (7) ілініп алынып, құйғыш (8) арқылы 6000-9000 айн./мин жылдамдықпен қалыптасқан жіп (9) айналып тұрған центрифугалық ыдысқа (10) түседі. Орталықтан тепкіш күш арқылы жіп ыдыстың ішкі қабырғаларына лақтырылады және «кулич» деп аталатын нәрсе түзеді. Иірме дискісінен құйғыштың төменгі шетіне дейінгі учаскеде элементарлық талшықтар өздігінен айналады да кешенді жіп түзеледі. «Кулич» оралымы біткеннен кейін алынып, өңдеуге түседі.

Фильерден сорғалап аққан вискоза коагуляциялайтын ертіндімен жанасады (күкірт қышқылы, натрий сульфаты, мырыш сульфаты ертінділері-коагулянт ертіндісі).

Тұндырғыш астауда электролиттердің әсерінен ксантогендеген целлюлоза ыдырап регенерацияланған целлюлозаға талшық-танады:

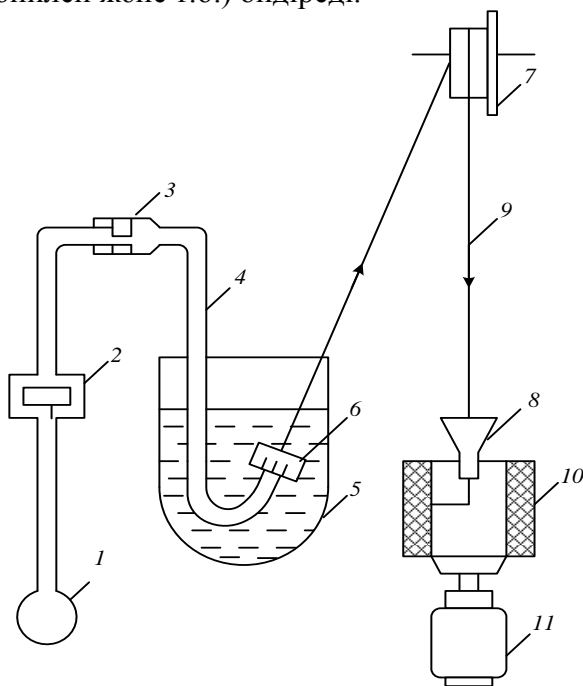


Вискоза өндірісі кәсіптерінде көптеген әр түрлі материалдар: жібек және штапель кездемелері, арқан есетін материалдар және маталар, жұқа целлофан, жасанды қаракөл және т.б. өндіріледі.

Вискоза талшықтары органикалық ертікіштерге және 100-120⁰С температураға дейін жылуға төзімді. Негізгі

кемшіліктері-сілтілерде және дымқыл күйінде беріктігін 40-50 %-ға төмендетеді.

Синтетикалық талшықтарды синтетикалық полимерлерден – гетеротізбекті (полимерлерден, полиэфирлерден, полиуретандардан және т.б.) және карботізбекті (полиакрилонитрил, политетрафтор- этилен, полипропилен және т.б.) өндіреді.

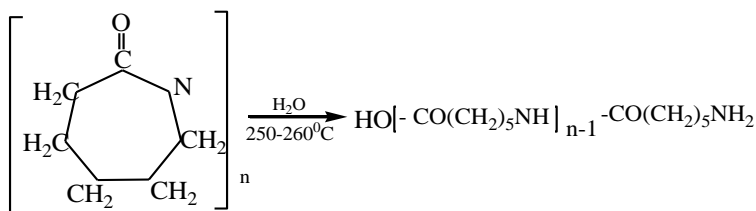


16-сурет. Вискозалық талшық жасаудың технологиялық сұлбасы

1-вискозақұбыр; 2- иірме сараптама; 3- шамды сүзгі; 4- ирек түтік; 5- тұндырғыш астау; 6- фильер; 7- иірме диск; 8- құйғыш; 9- қалыптасқан талшық(жіп); 10- центрифугалық ыдыс; 11- центрифуганың электрдігателі.

Полиамид шайырын (поликапроамид) балқыған күйінде формалау арқылы капрон талшығын алады, бастапқы шайырларды тұйық тізбекті капролактама мономерін (лактама Е-аминокапрон қышқылы) термиялық полимеризациялау әдісімен алады.

Процесс судың қатысуымен жүреді, су тұйықтың ашылуына және ұзын макромолекуласының түзілуіне, оның полимеризациялануына жағдай туғызады (иницирлейді).



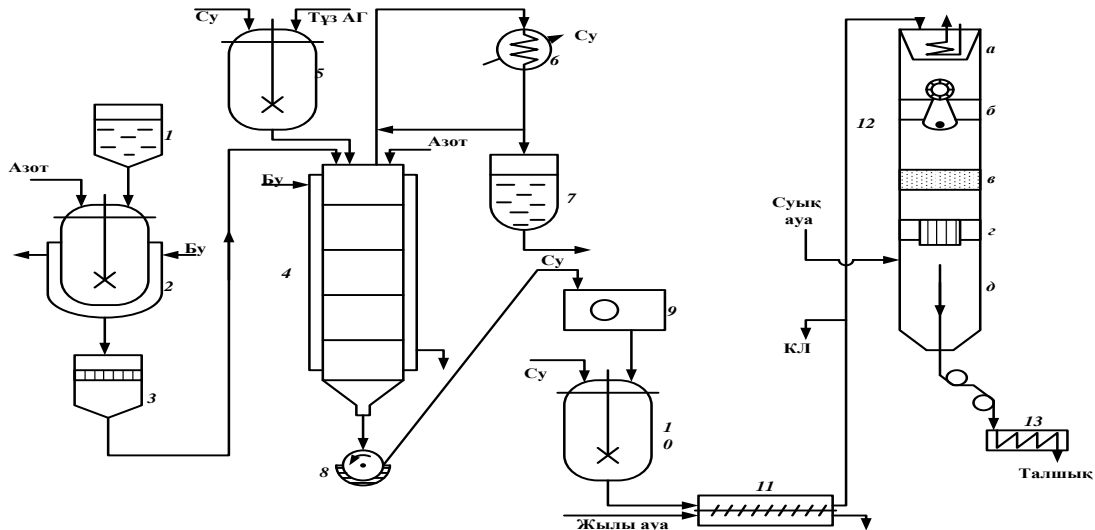
Полимеризация, болжаумен, сатылау механизмімен жүретін болғандықтан тізбектің ұзартылуы сірке қышқылымен реттеледі.

14.2.2 Капрон талшығын өндіру

Капрон талшығы периодтық (қысым астындағы автоклавтарда) немесе үздіксіз (атмосфералық қысымдағы колоннаның түрдегі реакторларда) сұлбалар бойынша өндіруге болады. 17- суретте капрон талшығын үздіксіз тәсілмен өндірудің технологиялық сұлбасы көрсетілген. Қатты капролактама бункерден (1) бу арқылы қыздырылатын балқытқышқа (2) түседі. Балқыған мономер сүзгіден (3) өтеді де, колонналық түрдегі полимерлеу реакторының (4) жоғары жағына беріледі. Онда АГ тұзының дық сулы ерітіндісі де аппараттан (5) дозаланып келеді (АГ бұл мономерді полимерлеу процесінің

катализаторы, адипин қышқыл мен гексаметилен-диаминнің тұзы $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2\text{-HOOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$). Су мен реакцияға енбеген капролактамының буларының қоспасы муздатқыш-конденсаторға (б) түседі. Он капролактамы конденсацияланады да, реакторға қайтадан ағады, ал су жинағышта (7) жиналады. Өнімдедің тотығуын болдырмау үшін балқытқышқа (2) және полимерлеу реакторына (4) азот енгізеді. Балқыған поликапроамид реактордан тесікті фильер арқылы ығыстырылып сумен салқындатылған барабанға (8) беріледі. Полимердің түзілген таспасы кесетін станокка (9) беріледі, онда ол ұсақ түйіршіктерге ұсақталады. Станоктан ұсақ түйіршіктер экстракторға (10) түседі. Онда полимерден суда еритін мономерлер мен олигомерлер жуылады. Жуылған поликапроамид кептіргіште (11) жылы ауамен кептіріледі де, тікелей иіргіш машинаға (12) талшық жасауға беріледі, немесе қоймаға түседі. Иіргіш машинаға түскен ұсақ түйіршіктер ирек түтікше арқылы қыздырылатын балқытқыш камерада (а) балқытылады, ал түзілген балқыма иіргіш сораптама-дозатор (б) көмегімен 250-290⁰С температурада 2-6 МПа қысыммен сүзгі арқылы фильерге (г) беріледі. Фильерден шығатын балқыған полимер ағыны суық ауамен машинаның шахтасында (д) салқындатады да талшықтар түзеледі. Олар бағыттағыш роликтер арқылы орағыш машинаға беріледі және одан кейін әрі қарай өңдеуге жіберіледі. Капрон талшықтарын жасаудың жылдамдығы оның қалыңдығына тәуелді болады және 500-1200 м/мин аралығында болады.

Капрон және басқа полиамид талшықтары берік, мықты, иілгіш эластикалық қасиеттері жоғары және сілтілерге, көмірсутектеріне спирттерге, кетондарға, микроорганизмдерге төзімді және көгермейді (зең, өңез пайда болмайды).



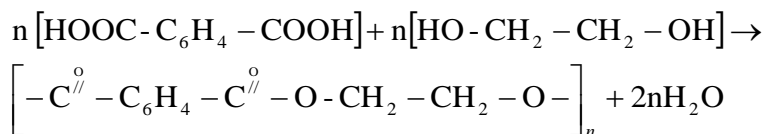
17-сурет. Капрон талшығын өндірудің үздіксіз тәсілінің технологиялық сұлбасы

1- капролактама бункері; 2- капролактамаді балқытқыш; 3- сүзгі; 4- полимерлеу реакторы; 5- катализатор ерітіндісін даярлайтын аппарат; 6- мұздатқыш-конденсатор; 7- су жинағыш; 8- суытқыш барабан; 9- ұсақ түйіршіктер түзкіш; 10-экстрактор; 11-барабанды кептіргіш; 12-иіргіш машина: а- балқытқыш камера, б- иіргіш сораптамаша, в- кварц құмнан жасалған сүзгі, г-фильер, д- суытқыш шахта, 13- орағыш машина

Капрон жоғары сапалы арқан, парашюттер, қозғалтқыш белдік және т.б. техникалық бұйымдар дайындауға қолданылады.

14.2.3 Лавсан полиэфир талшығын өндіру

Лавсан полиэфир талшығы- терефтал қышқылының диметил эфирін поликонденсациялау процесінен өндіріледі. Технологиялық процесс үш сатыда жүреді. 195⁰С температурада магний оксиді (катализатор) қатысуымен терефтал қышқылының диметил эфирі этилен гликолде еріп перэтерифракцияланып (қайта эфирлендіру) терефтал қышқылының дигликол эфирі түзіледі. 280⁰С температурада және үлкен вакуумде (1мм сн.б.) балқыған эфир сүзілгеннен соң поликонденсацияланады.



Поликонденсацияланған кезде этиленгликолдың қалдығы босанып айдалады. Полимеризациялау дәрежесі 80-120-ға жеткенде процесс аяқталынады. Алынған шайыр ленті түрінде су құйылған астауға азотпен ығыстырылып тез суытылады және қатайды. Талшықты формалау балқыған күйіндегі массадан капрон алу әдісіндей. Шайырдың балку температурасы 260⁰С және одан жоғары. Формаланған талшық 100⁰С температурадан жоғары температурада созылып, ұзындығы алғашқы ұзындығынан 4-6 есе ұзарады. Жылу өткізгіштігі және мыжылмауы жүнге жақын, құны 3 есе арзан. Талшықтың эластикалық қатынасы өте жоғары, күн сәулесіне, қышқылдарға микроорганизмдерге төзімді. Лавсаннан дайындалған

бұйым мыжылмайды және формасын сақтайды, физика-химиялық қасиеттері ылғалды күйінде де өзгермейді.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (1-2):

- 1.Целлюлозаның қандай өндіру әдістерін білесіңдер?
- 2.Сульфит әдісімен целлюлозаны өндірудің ерекшеліктері қандай?
- 3.Целлюлозаның қандай қолдану аймақтарын білесіңдер?
- 4.Сульфат әдісімен целлюлозаны қалай өндіреді?
- 5.Химиялық талшықтарды қалай өндіреді?
- 6.Химиялық талшықтарды өндіру технологиясының сатылары қандай?
- 7.Капронды қалай өндіреді?
- 8.Лавсан талшығын қалай өндіреді?

14.3 Пластикалық массаларды өндіру

Пластмассалар берілген бір сыртқы жағдайларда тиісті формаға оңай келтіріліп, сыртқы жағдай екінші әдеттегі күйіне айналғанда да, алған формасын жоймайтын материалдар. Осы уақытта неше алуан бұйымдар, құрал-саймандар жасалып жүрген практикада кездесетін пластмассалар үлкен молекулалы әр түрлі органикалық қосылыстар шайырлар негізінде өндіріледі. Пластмассалар- синтетикалық материалдар.

14.3.1 Пластикалық массалар құрамы

Пластмассалардың көпшілігі күрделі құрамды, құрамын байланыстырушы шайырдан басқа толтырғыштар, пластификаторлар, стабилизаторлар

(тұрақтандырғыштар), майлағыштар, пигменттер (өсімдік иә жануарлар организмдеріндегі бояйтын заттар), бояулар, қатайтушылардан құралған композициялық материалдар. Аталған компоненттердің әр қайсысы пластмассаға ерекше қасиет береді.

Байланыстырушы шайыр – аққыш және тұтқырлы қасиетіне тәуелді белгілі формаға келетін масса құрамындағы компоненттерді іліністіріп аз уақыт шамасында қатаятын зат. Қолданылатын байланыстырушы заттар табиғи және синтетикалық болып екі жікке бөлінеді. Көбінесе 90% жоғары қолданылатын байланыстырушы шайыр-синтетикалық өндіру әдісіне байланысты полимеризациялық және поликонденсациялық шайырға жіктелінеді. Қасиетіне және заттарды өңдеу әдісіне байланысты: термопластикалық және терморезистивті шайырларға бөлінеді. Композиция құрамындағы шайыр мөлшері 45-50% шамасында болады. Полимеризациялық пластмассаның көпшілігі тек қана шайырдан құралған, ешқандай толтырғыш қосылмайды.

Толтырғыштар қоспалардың маңызды компоненті болып есептелінеді, олар пластмассаның өндірісте пайдалану қасиеттерін: беріктілігін, ыстыққа төзімділігін жақсартады және осымен қатар пластмассадан өндірілген өнімдердің құнын төмендетеді. Толтырғыш ретінде көп таралған арзан органикалық және аноорганикалық ұнтақталған, талшық, қабат-қабатты күйінде қолданылатын заттар: ағаш ұны, қара күйе, целлюлоза, тоқыма қалдықтары, шыны талшықтары, қағаз, азбест, графит, слюда. Талшықты толтырғыштар (мақта, шыны талшықтары) пластмассаның беріктілігін арттырады, графит – антифрикциондық (үйкелу, қажалу төзімділіктерін) қасиетін, азбест және слюда термотөзімділігін арттырады. Толтырғыш жалпы массаның 60% шамасында болады.

Пластификатор – композицияның иілгіштігін, жұмсақтылығын арттыратын органикалық заттар. Композиция құрамында пластификатордың тым көбеюі полимерді созғанда және қысқандағы беріктілігін төмендетеді. Пластификатор ретінде қайнау температурасы жоғары сұйықтар қолданылады. (Кастор майы, фтал эфирлері немесе орта фосфор қышқылы). Қатта фталаттар, алкил және арилфосфаттары сирек қолданылады. Пластификаторларды тек қана кейбір полимерлерге ғана, мысалы, хлорлы винил полимерлерін және сополимерлерін целлюлоза эфирлерін, каучуктарды, полиамидтерді және т.б. полимерлі пластификаттауға қолданады.

Бояулар – пластмассаға қажетті түр беретін заттар. Бояу ретінде термотөзімді және жарық төзімді органикалық және минералдық заттар қолданылады.

Майлаушы заттар пресс-формадан дайын болған өнімдерді оңай босатып алу мақсатпен композицияға қосылатын органикалық қосындылар, олар көбінесе стирен қышқылының тұздары, балауыздар.

Қатайтушылар – сызықша тізбекті құрылысты макромолекуласының полимері, кеңістік торлы полимерге тігу (құрастыру) арқылы айналдыратын заттар. Қатайтушылар ретінде уротропин, дикарбонқышқылдарын, диаминдерді, қанықпаған маномерлерді және т.б. заттарды қолданады.

Пластмассалардың ерекше қасиеттері: тығыздықтары төмен $-900-1000 \text{ кг/м}^3$, (пенопласта тығыздығы 10 кг/м^3), механикалық беріктілігі жоғары, олар диэлектриктер, агрессивтік ортаға берік, жылу және дыбыс өткізгіштері төмен, жеңіл өңделінеді және т.б. Олармен қатар кемшіліктері бар, олар: термоберіктілігі төмен $60-150^\circ\text{C}$, күн сәулесінің тотықтырғыштары тигізетін әсерінен беріктіліктері төмендеп, ескіреді.

Маңызды полимерленген пластмассалар: полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, фторпласталар және т.б.

а) *Полиэтилен* этиленді тізбекті полимерлендіру әдісімен алынады: $n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ -парафин қатарындағы молекулалар массасы 18 000 –800 000 дейінгі қаныққан көмірсутек. Мүйіз тәрізді зат, түйіршік түрінде өндіріледі.

Шикізат ретінде құбыр пешінде 800°C температурада пропан және бутанды крекингтеу арқылы немесе мұнай өнімдерін жоғары температурада гидролиздеу арқылы өндірілетін этиленді қолданады.

Полимерлеуге қолданатын этиленнің тазалығы өте жоғары болуы қажет (99, 99% C_2H_4) қоспа қатынасса полимерлену тізбегі үзіліп моль массасы төмендейді.

Таза этиленді алу үшін газ қоспасын $+110-130^{\circ}\text{C}$ температурада және 0,5-5 Мпа қысымда тоңазытқыш арқылы өткізіледі.

Ацетилен және олефиндерден басқалары этиленнен жеке бөлінеді, ацетилен және олефиндер кобальтмолибден катализаторының қатысуымен 250°C температурада және 1,5 Мпа қысымда гидрленіп этилен құрамынан шығарылады.

Қазіргі кезде полиэтилен үш түрлі әдістермен алынады:

1. Этиленді төменгі қысымда (0,5-0,8 МПа) $70-80^{\circ}\text{C}$ температурада TiCl_2 және $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -тен құралған комплексті катализатордың қатысуымен полимерлендіреді.

2. $130-170^{\circ}\text{C}$ температурада және орта қысымда 3,5-4,0 Мпа айнымалы валенттілік металдар оксидінің (хром, ванадий және басқа оксидтер) қатысуымен еріткіште полимерленеді.

3. Үлкен қысымда (130-250 МПа) және $200-270^{\circ}\text{C}$ температурада оттектің қатысуымен (0,005-0,008%

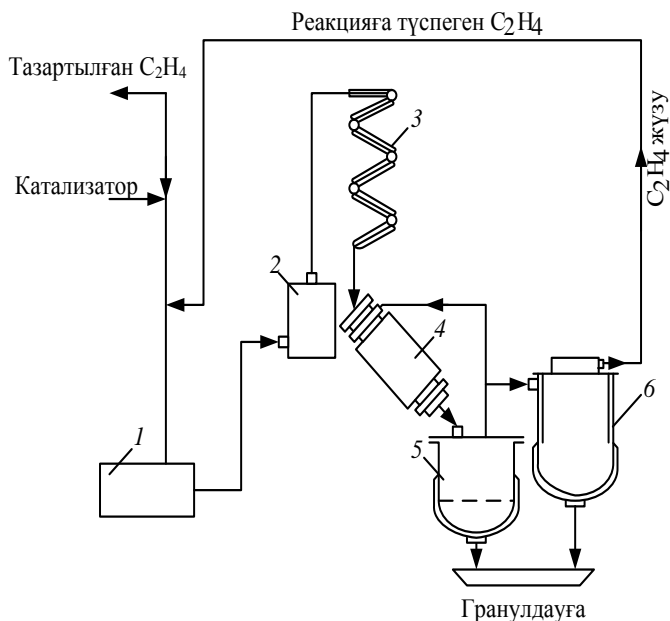
қоспада) полимерленеді. Полиэтиленнің қасиеттері алу әдістеріне тәуелді әр түрлі болады. Үлкен қысымда полиэтилен алудың технологиялық сұлбасы 18- суретте көрсетілген. Полимерлену процесі радикалдық механизммен жүреді.

Жоғары дәрежеде тазартылған жаңа этилен және қайта оралған этилен оттеппен араластыруға араластырғышқа жіберіледі, одан соң компрессорда (1) 25 Мпа қысымға дейін қысылады, майдан тазартылғаннан кейін 150 Мпа қысымға қысылады. Қысым неғұрлым үлкейген сайын сол құрлым полимерлену жылдамдығы жоғарылайды. Этилен тазартқыш жүйеден, майайырғыштан өтіп реакторға (3) келеді. Реактор еңкіш орнатылған диаметрі 25 мм ұзындығы 300 м құбыр, үш зонаға бөлінеді: этиленді 200°C -ке дейін қыздыратын, $200\text{--}225^{\circ}\text{C}$ температурада полимерлену жүретін зона, және $110\text{--}125^{\circ}\text{C}$ температурада реакция массасын салқындататын зона. Сумен қыздырылып, сумен салқындатылады. Полиэтилен реакцияласпаған этиленмен бірге редукторлар жүйесі арқылы сепаратордан (4) өтіп қабылдағышқа (5) келіп қысым төмендетіліп полиэтилен бөлінеді. Этилен тор (ловушка) (6) арқылы өтіп, шайқалынып (жуылып) қайтадан полимеризациялауға оралады. Қабылдағыштан этилен балқыған күйінде стабилизациялануға (тұрақтылануға), боялуға (егер қажет болса), және түйіршіктенуге жіберіледі.

Стабилизатор ретінде фенил-нафтиламиннен және дифенил-фенилендиамин қоспаларын және т.б. қоспаларды қолданады. Этиленнің конверсиялану дәрежесі бір айналғанда 8-12% бірнеше рет газ циркуляцияланғанда 95-97%-ға дейін жетеді.

Полиэтилен термопластикалық полимер, органикалық еріткіштерде ерімейді, бірақ ісінеді, 70°C температурадан бастап хлорланған көмірсутектерінде

ериді, концентрлі қышқылдар, сілтілер және тұздар ертінділерінің тигізетін әсеріне төзімді, бірақ тотықтырғыштарда, әсіресе қыздырғанда бұзылады. Полиэтилен ауасыз ортада 290⁰С-ға дейін қыздырғанда бұзылмайды да 350-400⁰С температурада ыдырап сұйық және газ қалпындағы заттарды түзеді.



18-сурет. Жоғарғы қысымда полиэтилен алатын қондырғы сұлбасы

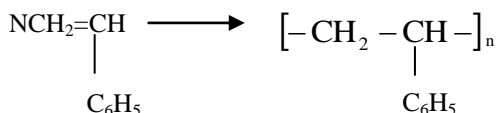
1-компрессор; 2-майдан ажыратқыш; 3-реактор; 4-сепаратор; 5- жинағыш; 6- ұстап қалғыш.

Полиэтиленді қажетті заттарға өндеудің негізгі әдістері: қысымда құю, экструзия (арнаулы машинамен қысып ығыстыру) және пресеу.

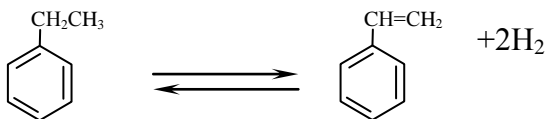
Полиэтиленнен өндірілген заттарды дәнекерлеуге болады.

Полиэтиленді жұқа қабықшақтар (пленка), жапырақ, құйылған бұйымдар, кубра, кабельді изоляциялауға және басқа бұйымдарды қоршауға қолданады. Металдардан жасалған бұйымдарды коррозиядан сақтауға қолданылуы полиэтиленге ерекше маңызды орын береді.

ә) *Полистирол* - өте көп таралған термопластикалық полимер. Өндірісте стиролды массада, эмульсияда және суспензияда полимерлеу әдісімен, мына реакциямен алады:



Полистирол молекулалық массасы 200 000 – 400 000 шамасындағы қатты аморфты өнім. Шикізат стирол катализаторының қатысуымен этилбензолды дегидрлеп алады:



Полистиролды блок әдісімен өндірудің технологиялық процесс сұлбасы 19- суретте көрсетілген. Химиялық таза сұйық стирол алдын ала полимерлеуге реакторға (1) беріледі, реакторда 80-82⁰С –да полимерлену процесі жарым-жартылай жүреді. Реактордағы полимер шамасы 30%-ға жеткен мезгілде сұйық қоспа алты секциядан құралған полимерлеу колоннаның жоғарғы шетіне құйылады.

Әр секцияда температура белгілі шамада сақталынады; Температура: 1-ші секцияда 100-110⁰С. 2-ші де-110-120⁰С,

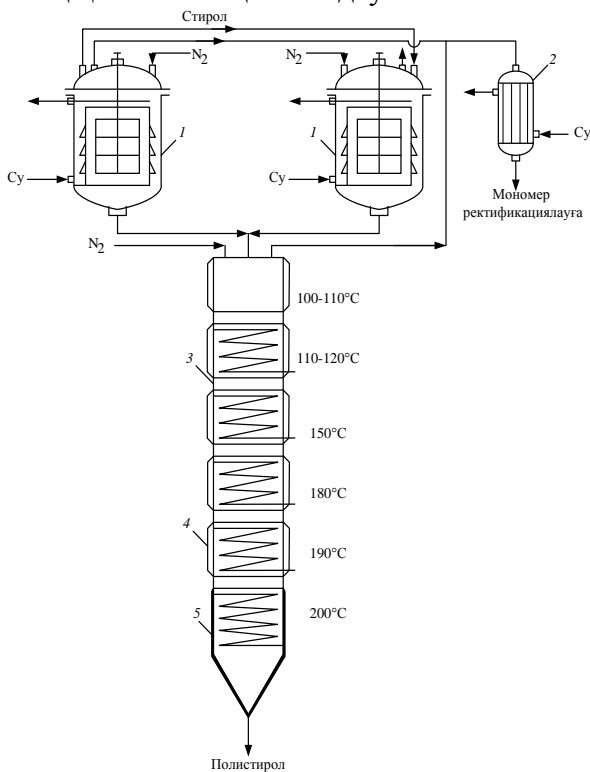
3-ші де-150⁰С, 4-ші де-180⁰С, 5-ші де-200⁰С болады. Колонна диаметрі 600-1500мм, биіктігі 5-11м. Жылу тасымалдағыш ретінде динил деп аталатын (26,5% дифенил және 73,5% дифенилоксид) қоспаны қолданады. Стирол колонна бойынша жоғарыдан төмен қарай жылжи-жылжи келіп, полимерлену соңғы секцияда аяқталады. Реактор және колоннадағы стирол бутоназытқышта (2) конденсацияланып, колоннаның жоғары шетіне құйылады. Ауа құрамындағы оттегі пен стирол тотықпау үшін полимерлену процесін азот ортасында жүргізеді. Балқыған полистирол колоннаның төменгі шетінен шнек-пресске түседі, шыбық түрінде салқындатылады, салқындаған калпында шыбық күйіндегі полистирол өңдеуге түседі. Полистирол- мөлдір, тығыздығы төмен (1,05г/см³), химиялық берік және диэлектрикалық оптикалық қасиеттері жоғары полимер, жақсы боялады. Полистиролдан әр түрлі бұйымдарды дайындауға жоғары қысымда құю және экструзия әдістерін қолданады.

б) Поливинилхлорид [-CH₂-CHCl-]_n үлкен молекулалы, құрамына хлор кірген көмірсутектеріне жатады. Поливинилхлоридті лак, эмульсия және блок әдісімен алады, осы аталған әдістермен полимерленеді. Хлорлы винилді радикал механизммен және ион типті механизммен де полимерлеуге болады.

Поливинилхлоридті көбінесе сулы ортада хлорлы винилді суспензиялық полимерлеу әдісімен алады.

Эмальданған көлемі 10-20м³ реакторға су, стабилизатордың ерітіндісі эмульсия (поливинил спирті, желатина және т.б.), инициатор ерітіндісі мысалы, бензол асқын тотығы және басқа суда ерімейтін компоненттер жіберіледі. Реакторға азот үрленіп ауа ығыстырылып сұйық винилхлорид құйылады. Реакцияласатын қоспа 40-50⁰С- қа қыздырылады. Полимерлену процесі 40-80⁰С температурада 0,5-1,4 мПа қысымда 20-30 сағатқа

созылады. Реакцияның аяқталу белгісі-полимерлену процесінің қысымының төмендеуі.



19-сурет. Блок әдісімен стиролды үздіксіз полимерлендіру сұлбасы

1-алдын-ала (шамалап) полимерлейтін реакторлар; 2-тоңазытқыш; 3-кұбыр; 4-қыздыратын қоршама; 5-электрлі жылытқыш (қыздырғыш).

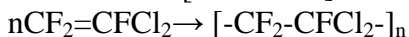
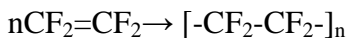
Реактордан суспензия басқа ыдысқа ауыстырып эмульгаторды, инициаторды және кіші молекулалы өнімдерді бұзу үшін, сілті қосады, массаны 94-96⁰С температурада өткір су буымен қыздырады.

Полимерді салқындатып, жуып ертіндіден бөлу үшін центрифугалайды. Алынған полимер ылғалды (25%) болғандықтан қайнау қабатында құрғатып, сонан соң еленіп қапталынады.

Техникалық поливинилхлорид молекулалық массасы 30000-150000 және полимерлену дәрежесі 100 ден 25000-ге дейін болатын ақ түсті полидисперсиялық ұнтақ. Ол тұтанбайды, жанбайды, суда, спиртте, бензинде және басқа көптеген еріткіштерде ерімейді, бірақ қыздырғанда хлорланған көмірсуектерінде, ацетонда, циклогександа және т.б., ериді, күшті және әлсіз қышқылдардың және сілтілердің, майдың тигізетін әсеріне берік.

Поливинилхлоридтен екі типті пластмасса алынады: полистификаторсыз қатаң винилпласт және жұмсақ құрамында пластификаторлар бар деп аталынатын поливинилхлоридтер.

в) *Фторпласт* - фторлы полимер. Фторпласт – 4 (политетрафторэтилен және фторпласт – 3 (политрифторхлорэтилен))- суэмульсиялық полимерлеу әдістерімен өздеріне сәйкес мономерлерден алынады:



Фторпласт - коррозиялық ортаға (қышқыл, сілті тотықтырғыштарға) өте төзімді, үйкеліс коэффициенті төмен, диэлектрик.

Фторпластан дайындалған заттар агрессивті ортада ұзақ мезгілде берік, $-190^{\circ}C$ -ан $+260^{\circ}C$ температураға төзімді болады.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (3):

1. Пластикалық массалар құрамы қандай болады?

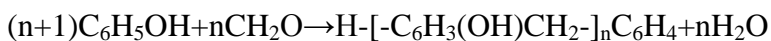
2. Полиэтиленді қалай алады?
3. Полистиролдың қандай алу әдістерін білесіңдер?
4. Поливинил хлорид қалай алынады?
5. Фторпластар қалай алынады ?

14.4 Поликонденсациялық пластмассалар

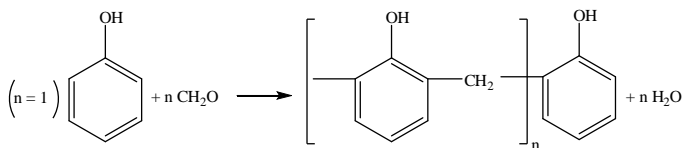
Өнеркәсіпте маңызды орын алатын полимерлер тобы – поликонденсациялық шайырлар, олар: фенолальдегид, полиамид, полиэфир, эпоксид және т.б. шайырлаар.

Фенолальдегид шайырлары, фенолпластардың негізгі фенолдарды (фенол, крезолдар, резерцин) және альдегидтерді (формальдегид, фурфурол) катализатор қатысуымен поликонденсациялау әдісімен алынады. Реакция процесінде шайырлардан басқа су бөлінеді. Полимердің құрылысы және қасиеті қолданылатын катализаторға және бастапқы реагенттердің молярлық ара қатынасына тәуелді, бастапқы бірдей шикізаттардан – фенол және формальдегидтен: новолок және резолдік деп аталатын әр түрлі шайырлар алынады.

Новолок (термопластикалық шайыр) сулы ортада қышқылдар (тұз, қымыздық, күкірт қышқылдары) қатысуымен мол мөлшердегі фенолдардың және формальдегидтердің конденсациялану нәтижесінде мынадай сұлбамен түзіледі:



немесе реакцияны былай көрсетуге болады:

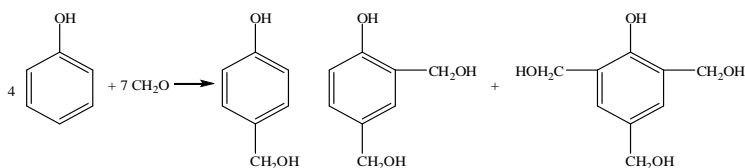


Фенол және формальдегидтердің ара қатынасы 7:6. Новолоктардың полимерзаиялану дәпежесі $n=4-8$, кіші молекулалық қосылыстар қыздырғанда химиялық өзгермей балқиды, суытса қайтадан қатаяды, спирттерде ериді. Новолок шайырын пресс-ұнтақтарды, абразивтік материалдар (ұсақ кристалды немесе ұнтақ түрде болатын өте қатты заттар), газтолтырылған материалдарды алуға қолданылады.

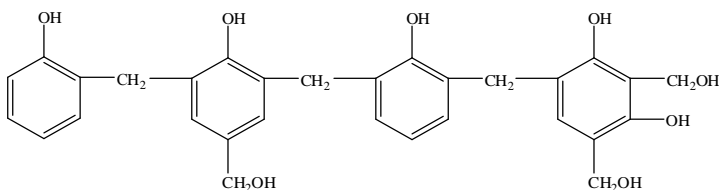
Новолок шайырларын термопластикалық күйінен термореактивтік күйіне айналдыруға уротропинді (қатайтатын компонент) қолданады.

Резолдік шайырлар – сілтілік катализатордың (NH_4OH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$) қатысуымен фенол және формальдегид (артық мөлшерде) поликонденсациялау әдісімен алады.

Резолдік шайырлардың түзілуі екі сатыда жүреді: фенол формальдегидпен реакцияласып фенолспирттерін түзеді және фенолспирттер конденсацияланып резоль түзеді (полифенол қоспалары).

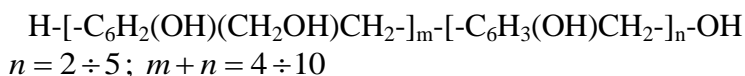


Фенолспирттері бір-бірімен реакцияласып резолдар түзеді.



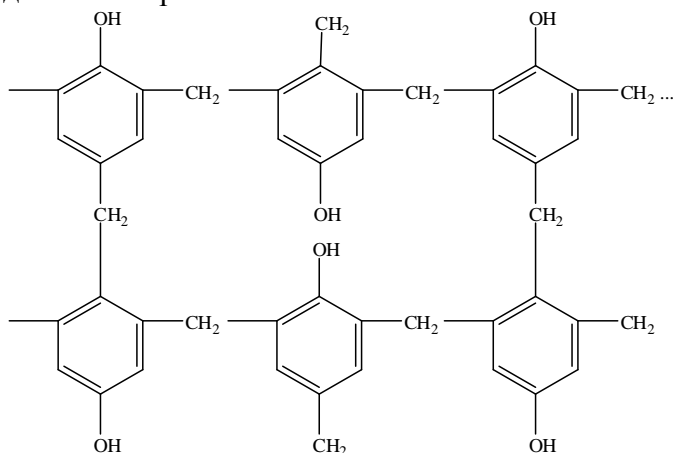
және т.б.

Резолдар-сызықтық (ұзын) және тармақты полимерлер қоспасы, жалпы формуласы:



Резолді шайыр кші молекулалық қосындылар қатарына жатады, (400-ден 1000 –ға дейін). Қыздырғанда макромолекулалар әрі қарай конденсацияланып резит түзеді.

Резит-балқымайтын және ерімейтін құрылысы мынадай полимер:



Новолок және резольдік шайырларды алу әдістері іс жүзінде бірдей, технологиялық процестің сұлбасы көрсетілген.

Реакторға (1) фенол, формальдегид, әр түрлі қосымша заттарды және катализаторды орналастырып қоспаны сыртынан су буымен 70-75⁰С-де қыздырады. Фенол және формальдегидтердің поликонденсациялануынан жылу бөлінеді, оңтайлы температура 80⁰С болғандықтан, су буын тоқтатып реакторды сумен

салқындатады. Түзілген шайыр балқыған сұйық күйінде реакторда құбыра арқылы шығарылып, «противень» аппаратында қатайтып және ұнтақталынады.

Фенолальдегидті шайырлар құрғақ, эмульсия және лак түрінде өндіріледі. Пресс ұнтағы, қабат-қабатты пластиктер, желімдер, ион-айырбастайтын материалдар, қорғау қабықшасын дайындауға қолданылады.

14.5 Каучуктарды және резинаны өндіру

Каучуктар жоғары эластикалық полимерлер, каучукті өсімдіктерден (табиға каучук) немесе химиялық синтез, жолымен синтетикалық каучук алынады.

Табиғи каучук кейбір өсімдіктердің көбінесе гевея деп аталатын өсімдіктердің сүтті шырынынан алынады. Гевея өсімдігінің отан-Бразилия.

Гевея ағашынан каучук алу үшін, оның қабығын тіледі. Сол тіліктер шығатын сүтті шырын – каучуктің коллоидтық ертіндісі, осы ертіндіні электролитпен (қышқыл ертіндісі) әсер етіп немесе қыздырып коагуляциялайды. Коагуляция нәтижесінде каучук бөлініп шығады.

Каучуктің аса маңызды қасиеті – оның созылғыштығы, суды және газды өткізбеуі және т.б. Каучуктан жасалған бұйымдар Еуропада ХІХ ғасырдың басында –ақ тарала бастады. Бұл бұйымдар орташа температура кезінде ғана жақсы да ыңғайлы болады, ал ыстық кезде жұмсарып, жабысқақ бола бастайды, аязда қаудырлап, қатайып морт келеді. Каучукты вулканизациялау (-күкірт қосып қыздыру) арқылы резіңкеге айналдыру әдісі ашылғаннан кейін ғана каучуктың қолайсыз қасиетін жоюға мүмкіндік болды.

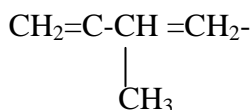
Каучук негізінен автомобильдер, самолеттер, велосипедтер покрывкаларын, камераларын жасауға

жұмсалынады. Сол сияқты каучук транспортер ленталарын, шланглер, электроизоляцияларын, аяк киімдер, су өтпейтін киім, ауруды күтуге қажетті т.б. нәрселер жасауға қажетті.

Өзінің маңызы жөнінде каучук болат, мұнай, тас көмір сияқты аса қажетті заттармен қатар тұрады.

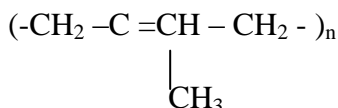
Жасалған сапалық талдау каучуктың екі элементтен - көміртек пен сутектен тұратынын, яғни көмірсутек класына жататынын көрсетті.

Сандық талдау каучуктың C_5H_8 - өте қарапайым формуладан тұратынын анықтады. Ал молекулалық массасын анықтаудың нәтижесі оның бірнеше жүздеген мың (150 000-500 000) екенін аңғартады. Демек, каучук табиғи полимер болып табылады. Оның макромолекулалық формуласы $(C_5H_8)_n$. Диен көмірсутектерінің өкілі – изопрен:



Каучуктың макромолекуласы изопрен молекулаларынан құралған деуге болады.

Каучуктың құрылысын формуламен былай бейнелеуге болады:



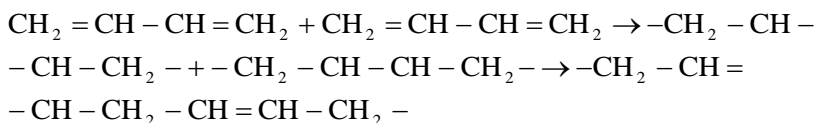
демек каучук макромолекулалары сызықты болып келеді. Каучук молекулаларының сызықтық құрылымы болғанымен олар түзу созылмай, түйіншек тәрізді оралып, бірнеше рет иіліп жатады.

14.5.1 Синтетикалық каучуктер

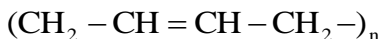
Көп жылға созылған (1928жылдан бастап) қажырлы еңбектің нәтижесінде академик С.В.Лебедев каучукты синтетикалық әдіспен алу жолын тапты, сөйтіп 1932 жылдан бастап бұрынғы Кеңес Одағында жасанды каучук шығарыла бастады. Кеңес Одағы - дүние жүзінде каучуктың ірі өндірісін алғаш ұйымдастырған ел. Германияда 1937 жылы, Америкада 1942 жылы синтетикалық каучук (СК) өндіре бастады.

Каучукты синтездеуде С.В.Лебедев табиғатқа еліктеді. Табиғи каучук – диен көмірсутектерінің полимері болғандықтан, С.В.Лебедев диен көмірсутекті, тек оның жай ғана оңай алуға болатын түрін – бутадиенді $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ пайдаланды. Бұл мақсат үшін бутадиен этил спиртінен алынады.

С.В.Лебедев әдісі бойынша бутадиенді полимерлеу катализатор металдық натрий қатысуымен жүргізіледі: механизмін ескермей, оңайлатылған түрде бұл процесті былай көрсетуге болады.

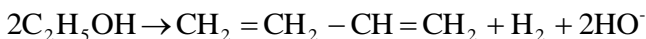


және т.б. Сонда бутадиен (полибутадиен) каучуктың құрылысы мына формуламен өрнектеледі.



Бұл әдіспен алынған бутадиен каучуктың суды және газды өткізбейтін жақсы қасиеті бар. Дегенмен оның созылғыштығы және беріктігі табиғи каучуктан кем.

Бутадиен С.В.Лебедев әдісімен этилспиртін дегидрлеу және дегидратациялау арқылы немесе бутанды дегидрлеумен де алуға болады.



Этил спиртінен алынған бутадиен шығымы 58,7% болады.

Технологиялық процесс катализаторлар орналасқан контакт пешінде 370-410⁰С температурада газ фазасында жүреді. Спирттің ыдырауынан 30 шақты қосылыстар түзіледі, олар салқындатылып дивинил этил спиртінде абсорбцияланып, абсорбцияланған күйінен айдау арқылы бөлінеді, дивинил тазартылып сұйық күйінде немесе газ күйінде полимерленеді. Полимерлену процесі автоклавта (2,7 м³ сыйымдылығы) 0,9- 1 МПа қысымда 30-40⁰С температурада жүреді. Катализатор металдық натрий болғандықтан полимер-натрий бутадиен каучугі деп аталады.

14.5.2 Бутадиен – стирол каучуктері (СКС, СКМС)

СКС-бутадиенстирол бутадиеннен және стиролдан (C₆H₅ОН = СН₂), СКМС- бутадиен метилстирол бутадиен және метилстиролдан үздіксіз сұлбамен эмульсия әдісімен аталған мономерлерді сополимерлеу арқылы алынады. Бутадиенстирол каучуктарының құрамындағы стирол пайызына байланысты каучуктер әр түрлі таңбаланады, мысалы каучук СКС-10, демек стирол 10% және бутадиен 90% каучук құрамындағы стирол немесе метилстирол көбейген сайын каучуктың желімдегіш қабілеті, эластикалық қасиеті, аязға төзімділігі нашарлайды, беріктілік көрсеткіштері жақсарады. Диэлектрикалық

қасиеттері табиғи каучуктарына жақын, молекулалық массалары 10 000-нан 100 000 –ға дейін артады.

Бутадиен стирол каучугін алу сұлбасы 20- суретте көрсетілген.

Бутадиен және стирол жинағыштардан (1 және 2) араластырғышқа (3) түседі, аппаратта (4) эмульгатор ертіндісі дайындалады (натрий олеаты, канифоль сабыны және т.б.), полимеризаторға (5) мономер қоспасы (3), эмульгатор ертіндісі (4) тағы инициаторлар (персульфаттар) және регулятор (реттегіштер) орналасады. Осы қоспа бастапқы шикізаттардың 60% шамасы реакцияласып латекс түзгенше орналастырылып, латекс және реакцияласпаған мономерлер қоспасы дросель (6) арқылы жинағышта мономерлердің көпшілік шамасы латекстен бөлінеді және вакуум-соратпасымен (7) және компрессормен (8) конденсациялауға жіберіледі. Латекс колоннаға (9) келіп су буымен үрленіп мономерлерден мүлдем тазартылады. Бутадиен және стирол конденсаторлардан (10 және 11) қайтадан процеске түседі.

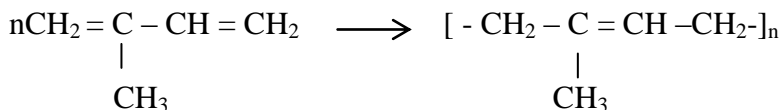
Латекс тұз ертіндісімен (NaCl) немесе қышқыл (CH_3COOH) ертіндісімен коагуляцияланып гель қалпындағы сумен жуылады, құрғатылады және лентакұратын машинаға беріледі. Латекс ленте күйінде ыстық ауамен кептіріліп талькпен пудраланып опалап рулонға оралады.

Бутадиенстирол каучугі СКС-30 универсалды каучук болып есептелінеді, транспертер ленталарын және басқа резінке бұйымдарын дайындауға қолданылады.

14.5.3 Синтетикалық изопрен каучугі

(СКИ) үздіксіз 15%-ды изопренді изопентан ертіндісінде немесе басқа еріткіште 18-25⁰С температурада комплекстік катализатордың қатысуымен (литий,

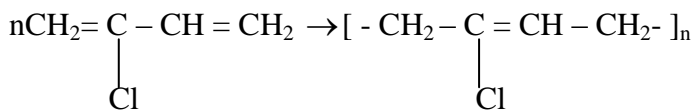
тетрахлорид, титан, триизобутилалюминий, триэтилалюминий және т.б.) полимерлеу әдісімен дайындайды:



«СКИ» беріктілігі және желімдеу қабілеті жоғары. 100⁰С –ға дейін қыздырғанда қасиетін сақтайды. Құрылысы, физикалық, технологиялық, эластикалық және эксплуатациялау қабілеттері табиғи каучукке жақын жақын болғандықтан резіңке дайындауға табиғи каучуктың орнына жұмсалынады.

СКИ-ден алынған резіңкелер майда, бензинде және басқа органикалық еріткіштерде ісініп, ауа оттегімен тотығады, аязға төзімді және газды өткізбейді.

Хлоропрен каучук (наирит) хлоропренді эмульциялық әдіспен полимерлеу әдісімен алынады:



Процесс су ортада эмульгатор (натрий олеаты) қатысуымен жүреді. Алынатын латекс қышқылдарымен және тұздарымен реакцияласып коагуляцияланып гель күйіне ауысады, жуылады, кептіріледі соңында жапырақ, шығыр, қайрақ күйінде алынады. Осындай каучуктың орташа молекулалық массасы –100 000.

Наирит өзінен-өзі желімдегіш болғандықтан, арнауы плавсификаторды қажет етпейді. Табиғи каучукпен салыстырғанда серпімді, бірақ қаттырақ болады. Беріктілік қасиеті табиғи каучукке жақын, парафинді көмірсутектерінде ерімейді де, хлорланған және ароматты

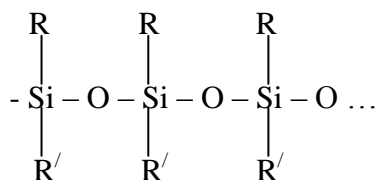
көмірсутектерінде ериді, күн сәулесінің озон, оттегі әсеріне берік, отқа жанбайды.

Резина алуға каучукты вулканизацияланғанда мырыш, сынап, және т.б. оксидтер қатысады.

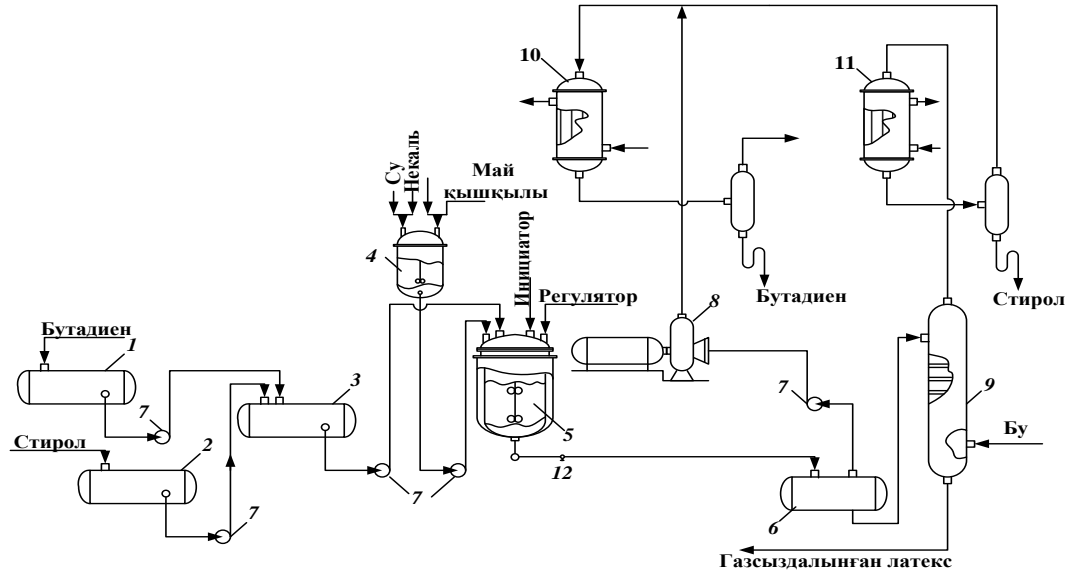
Наирит температура өзгергенде беріктілігін бұзады, қыздырғанда хлорлы сутек бөлінеді. Көбінесе транспорт лентасын, белдік, желім кабель дайындауға қолданады.

14.5.4 Кремний органикалық каучуктар

Кремний органикалық (силикон) каучуктар-тұйық силоксандарды немесе сызықтық силоксандиолдарды поликонденсациялау әдісімен алынады. Полимерлер құрылысы сызықтық түрде болады, мысалы,



мұнда R, R'-метил, этил, фенил, винил және басқа (топтар) радикалдар. Кремний органикалық каучуктар үлкен молекулалық (молекулалық массасы 500 000-ан 1000 000 дейін) және кіші молекулалы (20 000 –100 000) болып екі топқа бөлінеді. Каучуктер озон, аяз және ыстық әсеріне төзімді болғанымен механикалық қасиеттері, май және мұнай әсеріне беріктілігі басқа каучуктармен салыстырғанда төмен. Вулканизациялағанда басқа каучуктарды вулканизациялаудан ерекшелігі 200⁰С-ға дейін қыздырып органикалық асқын тотықтары (бензоил асқын тотығының) қатысуымен жүреді.



20-сурет. Бутадиен-стирол каучугін алатын қондырғы сұлбасы

1,2-жинағыш; 3-араластырғыш; 4-эмульгатор дайындайтын аппарат; 5-полимеризатор; 6-латекс жинақ; 7-вакуум сортпа; 8-компрессор; 9-колонна; 10, 11-конденсаторлар; 12-дрессель вентелі.

Силикон каучуктары аязға және ыстыққа төзімді, тағы да қысымда жұмыс істейтін жағдайдағы бұйымдарды дайындауға қолданылады.

Қазіргі уақытта каучуктың бірнеше түрін шығарады: диметилсилоксан СКТ, метилвинилсилоксан СКВТ, этилсилоксан СКТЭ, фенилсилоксан СКТФ, бор және фосфорсилоксан, кіші молекулалы каучуктар СКТН, СКТН-1 және т.б.

Силоксан каучуктарынан дайындалған резіңкелер 600-700⁰С температурада ыдырайды, сонымен қатар 3000⁰С температурада бірнеше секунд аралығында өзіне тән төзімділік қасиетін сақтайды.

14.5.5 Кучуктарды вулкандау

Табиғи каучуктар мен синтетикалық каучуктар көбінесе көбінесе резина түрінде пайдаланылады, өйткені резіңке берікте, төзімді, оның созылғыштығы жақсы және басқа бірқатар бағалы қасиетті болады. Резина алу үшін каучукты вулкандайды.

Каучук пен күкірт қоспасын тотықтырғыштар (күйе аса маңызды толықтырғыш қызметін атқарады, кремний қостотығы, титан қостотығы, мырыш оксиді және т.б. активсіз: бор, тальк, каолин және т.б.) және басқа заттармен қажетті бұйымдарды қалыптап, оларды қыздырады. Бұл кезде күкірт атомдары каучуктың сызықтық молекулаларымен өзара химиялық әрекеттеседі, сөйтіп кейбір қос байланыстардың орнына молекулалары бір-біріне "жөрмеп" байланыстырады. Сызықтық құрылымды молекулалардың орнына кеңістікте үш өлшемі бар (ұзындығы, ені және қалыңдығы) алып молекулалар түзеді. Сөйтіп, полимер кеңістік құрылымды болады.

Кеңістік құрылымды каучук (резина) вулканизацияланбаған каучуктан берік болады, өйткені

мұнда сызықтық молекулалар арасында кәдімгі молекулалық аралық күштен өзге, кейбір жерлерде әрі химиялық әрекеттесу күші болады. Мұндай молекулаларды бір-бірінен бөліп алу қиынырақ.

Егер каучукке күкіртті резінкеге қажетті мөлшерден көбірек қосса, онда вулкандау кезінде сызықтық молекулалар көптеген жерінен "жөрмеленеді де" материал созылғыш қасиетінен айырылады, қатайып эбонитке айналады.

Вулкандау процесін жылдамдату үшін полисульфидтерді резина дайындайтын қоспаға қосады, олар резинаның қосымша физика-механикалық қасиетін жақсартады.

Шикі резина өндіруді жеңілдету мақсатпен, қоспадағы ингредиенттер (каучук, регенерат және тағы басқа заттар қоспасы) біркелкі таралуға әсер ететін, эластикалық қасиетін жақсартатын жұмсартқыштар немесе пластификаторларды қоспа құрамына қосады.

Пластификаторлар ретінде көмірсутектерін (5-тен 30 масса бөлігіндей) органикалық май қышқылдарын (1-2 масса бөлігі), шайырлар (дибутифтолат) және синтетикалық шайырларды (фенолформальдегидіне) қолданады. Каучуктен және резинадан тағайындалған бұйымдар ауа құрамындағы оттегі әсерінен ескіреді, сынғыш болып осалданады. Осы процесті болдырмау, иә баяулату мақсатпен қоспаға ескіруге жол бермейтін заттарды қосады (фенолдар, ароматты аминдер және т.б.). Резинадан тағайындалған бұйымдарға тиісті түс беру мақсатпен толтырғыштарды – коллоид қалпындағы кремний қышқылы (ақ күйе) немесе мырыш оксиді бояуларды қолданады. Кеуекті резина алу мақсатпен қоспаға кеуек түзгіштер (көмірқышқыл аммоний, және т.б.), қыздырғанда газ бөліп ыдырайтын қосындылар қосылады. Жоғарыда келтірілген қоспалардан басқа

резіңке бұйымдарына желім, майлайтын май, еріткіштер, пудралар, (опалар – жартылай фабрикаттардың бір-біріне жабысуын төмендетуге) қосады.

Резина бұйымдарын өндіру бірнеше сатыдан құралады:

1. Ингредиенттерден шикі резина қоспасын дайындау.

2. Шикі резина қоспасынан формаланған (пішінделген) әзірлеме дайындау.

3. Бұйымды вулкандау

4. Бұйымды әдемілеу

Вулкандау 125-180⁰С температурада арнаулы аппаратта (қыздыратын қазан, пресс, автоклав-пресс) 0,3-0,6 мПа қысымында, қаныққан бу атмосферасында, ыстық ауада және т.б. жағдайларында жүреді.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар және есептер (4):

1.Фенолальдегид шайырларын қалай алады?

2.Новолак (термопластикалық шайыр) алу процесінде қандай реакциялар жүреді?

3.Резолдық шайырларды поликонденсациялық әдіспен қалай алады?

4.Каучуктерді және резінкені қалай өндіреді?

5.Бутадиен-стирол каучуктерін алу әдістері қандай?

6.Синтетикалық изопрен каучугін қалай алады?

7.Кремний органикалық каучуктерінің қандай алу жолдарын білесің?

8.Каучуктерді қалай вулкандайды?

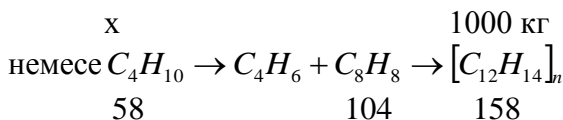
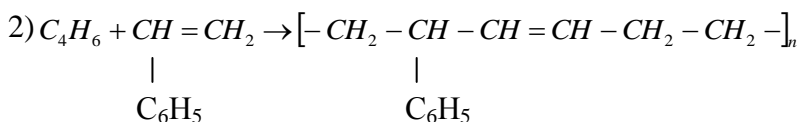
9.Сополимеризация арқылы бутадиен және стирол біркелкі мөлшерлерінен массасы 1000 кг бутадиен-стиролды каучук алу үшін қажетті бутанның көлемін (қ.ж.) және стиролдың массасын есептеңіз.

Есептеу:

Берілгені:

$$m_{\text{каучук}} = 1000 \text{ кг};$$

$$V(C_4H_{10}) - ? \quad m(\text{стирол}) - ?$$



$$m(C_4H_{10}) = \frac{58 \cdot 1000}{158} = 367 \text{ (кг)};$$

$$V(C_4H_{10}) = V_{\text{н.ж.}} \cdot \nu = V_{\text{н.ж.}} \cdot \frac{m}{M} = 22,4 \cdot \frac{367}{58} = 141,77 \text{ (л)};$$

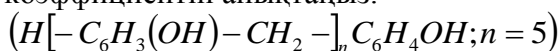
$$m(\text{стирол}) = \frac{104 \cdot 1000}{158} = 658,23 \text{ (кг)}$$

10. Егер дивинилдің шығымы теориялық шығымның 70% құраса, $0,250 \text{ м}^3$ 96%-тік этил спиртінен ($\rho = 800 \text{ кг/м}^3$) алынған дивинилдің (бутадиенның) массасын анықтаңыз.

11. Өндірістік көлемі жылына 100 000 тонна жаңа тығыздығы төмен полиэтилен өндірісі іске қосылды. Жыл барысында өндіріс көлемі жоспарланғаннан 27 %-ға, этилен шығымы 82 %-дан төмен болған жағдайда қажетті этилен массасын анықтаңыз.

12. Полиэтиленнің орташа молекула салмағы 400000-ға тең болса, онда оның полимерлену дәрежесі қандай болады?

13. Фенолдың тазалығы 99%, ал формалиннің құрамында тығыздығы $1,3 \cdot 10^3$ кг/м³ 40% формальдегид болатын болса, 1000 кг фенол-формальдегидтік шайыр өндіру үшін шикізаттың теориялық шығымдық коэффициентін анықтаңыз.



Екінші бөлім бойынша студенттердің өздік жұмыстарының (СӨЖ) тақырыптары

1. Су текті өндірудің технологиялық әдістері.
2. Азот қышқылын өндіру әдістері.
3. Күкірт қышқылын өндіру әдістері.
4. Фосфор тыңайтқыштарын өндіру әдістері.
5. Хлор мен күйдіргіш натрды өңдеу.
6. Химиялық өндірістегі органикалық синтез.
7. Үлкен молекулалық қосылыстарды (химиялық талшықтарды) өндіру технологиясы

ІІІ БӨЛІМ

**ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕСТЕРІН
МОДЕЛЬДЕУ**

1 Кіріспе

Математикалық модельдеу әдістерінің, яғни кез-келген масштабтағы аппараттардағы жүретін процестердің мәліметтерін алдын – ала мақсатымен оларды модельдерде зерделеудің химиялық технология үшін айтарлықтай маңызы зор.

Қолданбалы математиканың табыстары есептеу техникаларын жасауға, сондай-ақ әр түрлі жағдайларда (идеалдық араластыру, идеалдық ығыстыру және мүмкін болатын әртүрлі аралық режимдерде) жүзеге асатын өндірістік реакцияларды есептеу әдістерін әзірлеуде жетістіктерге әкеліп, химиялық реакторларды ғылыми есептеудің, автоматты түрде басқарудың және процестерді жүргізу жағдайларын оңтайландырудың жолдарын ашып берді. Математикалық модельдеу мәселенің қойылуы тұжырымдалған, яғни күрделі процесті негізінен дұрыс сипаттайтын теңдеу, шектелу жағдайлары және бастапқы мәліметтер берілген жағдайда зерттелетін процесті математикалық сипаттау мүмкіншілігіне негізделген. Мұндай жағдайда процестің оңтайлы режимін іздеу мәселесі электрондық есептеу машиналарының (ЭЕМ) көмегімен алдын ала шешілуі мүмкін. Электрондық есептеу машиналарын кең қолдану химиялық технология процестерін есептеу әдістерін өзгертіп, математикалық модельдеуді қазіргі талдау мен болжаудың негізі етті. Зертханалық жағдайларда процесті оңтайландыруды жүргізгеннен және технологиялық регламент әзірлегеннен кейін оны өндіріске өндіру қажет. Зертханалық және жартылай зауыттық қондырғылардаан зауыт агрегаттарына көшкенде өндіріс масштабтылығы жүздеген мыңдаған есе өзгереді. Сондықтан, зертханада табылған оңтайлы режимді тікелей жұмыс істеп жатқан өндіріске қолдануға болмайды. Мұндай жағдайда математикалық модельдеу

әдісі пайдаланылады. Бұл мәселені шешуді тездетуде процестің адекваттық математикалық моделін жасауға маңызды роль бөлінеді. Оның өзі ЭЕМ-мен біріккен жағдайда аздаған материалдық шығынының өзінде – ак процестің аппаратуралық рәсімдеудің әртүрлі варианттарын (нұсқаларын) және құрал-жабдықтардың оңтайлы режимдерін есептеуге мүмкіндік береді. Бұл жобаның сапасын және оңтайлы режимдерді айтарлықтай жақсартуға жағдай тудырады.

2 Модельдеу процестерінің негіздері

Модельдеу қазіргі ғылымда кең қолданылатын прогрессивтік әдіс, ол материалдық шығынды айтарлықтай азайтуға, әзірлеу мерзімдерін жылдамдатуға және қазіргі химиялық өндірістерді меңгеруге мүмкіндік берді. Ғылыми-техникалық зерттеулерде зерделеу объектісі (нысаны) «оригинал» («түпнұсқа») басқа нысанмен «модельмен» ауыстырылады, ал «модельді» зерттеу нәтижелері «түпнұсқаға» экстраполяцияланады. Модельді жасау, оны зерделеу және мәліметтерді түпнұсқаға экстраполяциялайтын бұл процесті модельдеу деп атайды.

2.1 Модельдердің типтері (түрлері)

Модельдер материалдық болуы мүмкін, ол кезде зерттеу жүргізетін модель түпнұсқаны ауыстыратын нысан болады. Түпнұсқалардың олардың негізгі жақтарын (қасиеттерін) сипаттайтын ойша сұлбалары ой модельдері деп аталынады. Зерттеу нысанын математикалық сипаттау – ол математикалық модель болады.

2.2 Модельдеу процестеріне қойылатын талаптар

1. Экономдылығы – модельдердегі зерттеу түпнұсқадағы зерттеулерге қарағанда экономды (тиімді) болуы керек.

2. Традуктілігі – модельдердегі алынған мәліметтерді түпнұсқаға экстраполяциялау мүмкіндігі. Сандық традукция және зерттелетін процесті оңтайландыру мен есептеу мүмкіндігі өте маңызды.

Мысалы, зертханалық қондырғыда берілген температурадағы реакцияның оңтайлы жағдайлары анықталған болсын. Пилоттық қондырғыға (жартылай өндірістік сынау) көшкенде реакцияның экзотермиялығынан реакцияның температуралық параметрлері бұзылады екен. Ендеше «традуктивтілік» принципі бұзылды және модельдеу дұрыс жүргізілмеген-өйткені ол процесті өндірістік түпнұсқаға дейін көшуді және оңтайландыруды есептеуге мүмкіндік жасамады.

2.3 Модельдеу тәсілдері

1. Ұқсастық әдісі: модель мен түпнұсқаның ұқсастығы традукция ережесін береді: модель мен түпнұсқаның бірдей нүктелерінде ұқсастық критериялары (көрсеткіштері) тең (бірдей) болады.

Ұқсастықтың әрбір көрсеткіші процеске әсер ететін әр түрлі факторлардың шамаларының қатынасының өлшемін береді. Ұқсастықты анықтайтын көрсеткіштер саны көп болса, модельді жасау қиындап, тіпті жасау мүмкіншілігі болмайды. Өткен ғасырдың 30-40 жж. Дьяконов және т.б. реакторлық процестердің ұқсастық критерияларын тұжырымдады. Алайда, олардың күрделілігінің салдарынан ұқсастықтың көптеген көрсеткіштерінің бірдейлігін (идентичность) қамтамасыз етуге болмайды. Кей жағдайда

көптеген факторлардың әсерлерін елемеуге болады, өйткені лимиттеуші (шектеуші, анықтаушы) сатыны (стадияны) олардың біреуі ғана анықтайды. Ол кезде ұқсастық жағдайлары жеңілденеді де, ұқсастық теориясы негізінде модельді жасауға болатын болады.

2. Аналогия. Табиғаттың әртүрлі құбылыстарының арасындағы аналогияны (ұқсастықты) пайдалану танымдық процестің маңызды этапы болып табылады. Мысалы, атомның Резерфорд жасаған моделі планеталар жүйесінің аналогиясы бойынша жасалған. Шын мәнінде аналогия болса, ол түпнұсқа үшін де дұрыс сандық тұжырымдар (қорытындылар) жасауға мүмкіншілік береді. Физиканың көп салаларында жалпы түрі төмендегідей теңдеумен сипатталатын процестер болады:

$$\vec{q} = -\alpha \overrightarrow{grad} x \quad (1)$$

мұндағы, \vec{q} – векторлық шама, x – скалярлық шама, α - коэффициент, grad-градиент, векторлық оператор. Кеуек орта арқылы сұйықтықты сүзу Дирен-Вейсбах заңына бағынады:

$$\vec{w} = -k \overrightarrow{grad} p \quad (2)$$

мұндағы, w - сүзу жылдамдығы, k - сүзу коэффициенті, p - қысым.

Үш өлшемді өткізгіштегі электр тогы Ом заңына бағынады:

$$\vec{i} = -\phi \overrightarrow{grad} u \quad (3)$$

мұндағы, i - токтың тығыздығы, ϕ - меншікті электр өткізгіштік, u - потенциал.

2.4 Математикалық модельдеу

Есептеу техникасын талдау және процестерді есептеу үшін қолдану математикалық модельдеу деп аталынады. Модель мен түпнұсқасы бірдей болатын физикалық модельдеуден өзгешелігі, математикалық модельдеудегі модель – математикалық сипаттау негізінде процесті есептеу. Математикалық модельдеу үшін екі модельдеуге қойылатын талаптар сақталады. Математикалық модельдеу әдетте түпнұсқадағы экспериментке қарағанда арзан болады. Алайда әрбір этапта тиімдірек болатын әдісті (физикалық немесе математикалық модельдеу) қолдану керек. Жаңа технологиялық процесті әзірлеу сұлбасы мынадай этаптардан тұрады:

1). Екі бөлімнен:

а) тепе-теңдікті және реакция энергиясын зерттеу;

б) реакция кинетикасын зерттеуден тұратын физика-химиялық зерттеу.

2). Алынған нәтижелерді ЭЕМ-нан өңдеу. Мұндай жағдайда кері байланыстар пайда болады: өңдеу алынған нәтижелердің толықтығын және дұрыстығын көрсетеді;

3). Химиялық процестің ой моделін құру, оның негізінде технологиялық сұлба мен аппаратураларды тандайды;

4). Аппаратураның әсерлерін еске алып, процестің біртұтас математикалық моделін алу үшін стендтерде аппаратура жұмысын модельдеу;

5). Математикалық модель негізінде пилоттық қондырғының оңтайлы параметрлерін есептеу;

6). Пилоттық қондырғыда процесті зерттеу нәтижелері бойынша математикалық модельді толықтыру және тәжірибелік - өндірістік қондырғыны есептеу.

Математикалық модельдеу бірнеше этаптардан тұрады:

1. Модельдеу нысанын бірдейлендіру – ол түпнұсқаны математикалық сипаттауды жасау;

2. Математикалық өңдеу қалай жүргізілетінін көрсететін модельдеу алгоритмін таңдау. Алгоритм негізінде ЭЕМ-на бағдарлама жазылады;

3. ЭЕМ-ында математикалық модельді есептеу;

4. Модельдің адекваттылығын тексеру. Бұл этапта ЭЕМ-нда алынған шешімнің нысан сипаттамасына сәйкестілігін тексереді. Адекваттылық болмаған жағдайда модельге түзетпе жүргізіп, барлық этаптар қайталанады;

5. Модельдеу нәтижелерін интер-претациялап (түсіндіріп), оның негізінде өндірістік жобалау үшін немесе зерттеуді жалғастыру үшін ұсыныстар беру туралы шешім қабылданады.

2.5 ХТЖ-дің (химиялық- технологиялық жүйелердің) математикалық моделін жасаудағы құрылымдық тәсіл

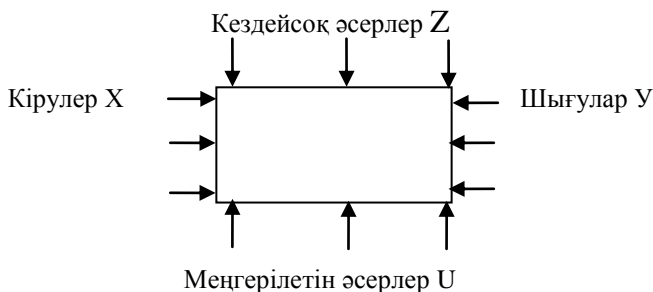
Жүйенің математикалық моделін жасау үшін оның құрылымы: жүйені құрайтын элементтер және олардың өзара әсерлерінің сипаты – зерттеледі. Технологиялық процестер үшін ол оның механизмінің – химиялық реакция маршрутын, ағындардың қозғалу сипатын, жылу мен зат тасымалдау процестерін және химизм, гидравлика, жылу – және масса тасымалдаудың өзара әсерлерінің – шифрларын ашу болып табылады. Бұл этапта теңдеулер жалпы түрде алынады – оларға белгісіз коэффициенттер (реакция жылдамдықтарының коэффициенттері, жылу және масса тасымалдау коэффициенттері және т.б.) кіреді. Ол коэффициенттерді модельдің параметрлері деп атайды. Ол параметрлерді анықтау үшін эксперименттік зерттеулер жүргізіледі.

2.6 Математикалық модельді жасаудың эмпирикалық әдісі («қара жәшік» әдісі)

Бұл жағдайда жүйенің құрылымы белгісіз, қара жәшікте жасырылған деп есептелінеді. Оны тек жүйенің кіруі мен шығуы жүйеге кіргізілетін әсерлерге оның жауап беруі бойынша ғана білуге болады. Кірудің осындай өзгерісі мен жауап беруді анықтау эксперимент болып табылады. Алынған нәтижелер эмпирикалық теңдеулер жүйесімен сипатталады. Бұл теңдеулер жүйенің математикалық моделі болып табылады. Эмпирикалық әдістің артықшылығы – оның қарапайымдылығы, кемшілігі – зерделеген факторлардың және жүйенің жауап беру шектерінен тыс жерде экстраполяциялаудың сенімсіздігі. X , Y және U –жүйеге берілетін әсерлер, оларды «факторлар» деп атайды. Y –жүйенің қоршаған әлемге әсері, оның функциялануының (жұмыс істеуінің) нәтижесі (жүйенің лебізі шығуы немесе «шығымы, жауап беруі»). Жүйенің «лебізі» өндірілген өнім, оның сапасы, өзіндік құны, мекеменің табысы, түзілетін зиянды шығындылардың мөлшері және т.б. болуы мүмкін. X және U -олар бақыланатын факторлар, яғни жүйе жұмыс істеу барысында берілетін немесе өлшенетін әсерлер. X - ол бақыланатын, бірақ реттелмейтін факторлар. Мысалы, шикізат құрамы, өндірістік аппарат өлшемі (размері) және т.б. U - жүйені меңгеру (басқару) үшін белгілі бір бағытын өзгертіп, жүйеге әсер ететін факторлар («меңгерілетін факторлар»). Бақыланбайтын факторлардың негізгі үш себебі болады:

1. Берілген факторлардың жүйеге айтарлықтай әсері туралы ақпараттардың жетіспеушілігі;
2. «Адам факторы» – ол жеке адам, оны осы жүйемеен жұмыс істегендегі көңіл-күй жағдайы.

3. Әсердің кездейсоқ сипаты-экспериментте ол тәжірибелердің кездейсоқ қателері, өндірісте режимнің кездейсоқ әсерлері («шулары»).



2.7 Жүйелік талдау

Жүйелік талдау – ол күрделі жүйелерді зерделеудің стратегиясы. Күрделі жүйелерге химиялық технологияның да, химиялық өндірістің де процестері жатады. Оның зерттеу әдісі ретінде математикалық модельдеу пайдаланылады, ал оның негізгі принципі - күрделі жүйені қарапайым жүйешелерге декомпозициялау (жүйе иерархиясының принципі). Бұл кезде жүйенің математикалық моделі блоктық принциптен құралады: жалпы модель блоктарға бөлінеді, олардың математикалық сипаттамалары айтарлықтай қарапайым болады. Барлық жүйешелер өзара қарым-қатынаста болады да, бір математикалық модель құрайды.

Жүйелік талдау негізіне келесі ережелер жатады:

1. Зерттеу мақсатын нақты тұжырымдау;
2. Қойылған мақсатты жүзеге асыру үшін мәселелер қойып, мәселелерді шешудің тиімділік көрсеткіштерін (критерияларын) анықтау;

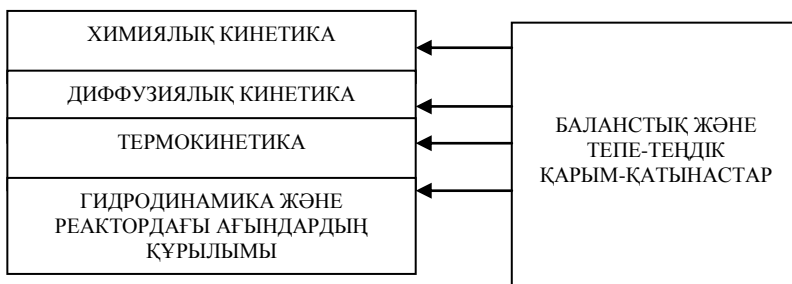
3. Негізгі этаптарды және мәселелердің шешу бағыттарын көрсете отырып, зерттеудің жайма жоспарларын әзірлеу;

4. Өзара байланысты этаптардың барлық кешені бойынша пропорционалды-тізбектелген түрде алға жылжу;

5. Жеке этаптарда зерттеудің тізбектелген жуықтаулары мен қайталанатын циклдерді ұйымдастыру.

6. Құрамды жеке мәселелерді шешудегі синтездің төмендейтін иерархия принципі.

Реакторда жүретін химиялық процесті жүйелік талдау көмегімен зерттегенде бес блокты бөліп көрсетуге болады:



Алдымен процестің гидродинамикасы мен ағындардың құрылымын, содан соң жылу мен заттың тасымалдануының әсерін, одан кейін химиялық кинетиканы зерделейді де, материалдық және жылулық баланстарды жасайды. Жүйенің функциялануы (жұмыс істеуінің) математикалық сипаттау жалпы түрде тендеулердің жүйесі түрінде болады:

$$y_i = \Phi_i(X, Y, Z) \quad (4)$$

Φ функциясының түрін анықтау мүмкін емес, өйткені ол функцияның аргументтері (Z факторы кездейсоқ

«шығымдар») белгісіздер. Алайда (4) теңдеуді мынадай түрде жазуға болады:

$$y_i = F_i(X, U) + \Psi_i(Z) \quad (5)$$

Енді процестің математикалық моделін жасау мәселесі F функциясының түрін анықтау және шумды Ψ бағалаудан тұрады. Математикалық модель деп әдетте теңдеулер жүйесін айтады:

$$y_i = F(X, U) \quad (6)$$

мұндағы шуды бағалауды бөліп жеке мәселе етеді. (6)- функцияның түрін құрылымдық тәсіл немесе эмпирикалық әдіспен табады.

2.8 Құрылымдық тәсілдегі математикалық сипаттаудың құрылымы

Математикалық модельдер негізделетін заңдар ол сақталу заңы, оның өрнегі баланстың теңдеулері болып табылады. Материалдық баланстың жалпыланған теңдеуі:

$$\text{Заттың келуі} - \text{Заттың шығыны} = \text{Заттың жинақталуы} \quad (7)$$

Егер келу шығыннан көп болса, онда оң жинақталу байқалады. Стационарлық режимде (7) материалдық баланстың кәдімгі түріне көшеді.

$$\text{Заттың келуі} = \text{заттың шығыны} \quad (8)$$

(7) және (8) теңдеулерді әрбір затқа және заттардың жиынтығына қолдануға болады. Жылу энергиясы үшін

жылулық баланстың жалпыланған теңдеуі былай жазылады:

Жылудың келуі – жылудың шығыны = жылудың жинақталуы (9)

Стационарлық режимде ол жылулық баланстың кәдімгі теңдеуіне айналады.

Жылудың келуі = Жылудың шығыны (10)

(9) және (10)- теңдеулердегі терминдер дұрыс емес, өйткені көбейетін және азаятын жылудың емес, энтальпияның мөлшері.

Химия-технологиялық процестің құрылымының күрделі болатындығы оның құрайтын элементарлық процестердің әртүрлі деңгейде: төменнен (молекула деңгейі) жоғарыға дейін (цех немесе зауыт деңгейі) жүретіндігінен.

Процестің деңгейліктілігін сипаттау әдістері – ол математикалық модельдің иерархиялық құрылымы.

1. Молекулалық деңгей – молекулалар арасындағы қашықтық масштабында жүретін процестерді сипаттау. Бұл деңгейде химиялық кинетиканың (микрокинетика) заңдылықтары орындалады.

2. Кіші көлемдік деңгей – ол катализатордың бір түйірінде, немесе реакциялық көлемге барботирленентін газдың бір көпіршігінде жүретін процестер. Бірінші деңгейдегі заңдылықтар осы масштабтағы болатын жылу және массатасымалдау процестерінің заңдылықтарымен толығыады. Бұл жағдайдағы кинетикалық заңдылықтарды талдау – макрокинетиканың мәселесі.

3. Аппараттық жұмыстың аймағының (зонасының) деңгейі (катализатор қабаты, барботаждық қабат және т.б.)

– ағындардың қозғалыстарының заңдылықтарымен анықталады.

4. Аппарат деңгейі – жұмыс аймақтарының (зоналарының) саны, конфигурациясы, өзара байланысты және өзара орналасуы еске алынады. Мысалы, аппарат катализатордың бірнеше қабаттарынан тұруы мүмкін, олардың араларында аралық жылу алмастырғыштар орналасады.

5. Агрегат деңгейі – аппараттардың өзара байланыстары еске алынады.

Әрбір жоғары деңгейдің моделі төменгі деңгейлердің модельдерінен және бір деңгейдеен басқа деңгейге көшуді сипаттайтын қарым-қатынастардан тұрады. Бірінші деңгейдегі иерархиялық құрылымда модельдеу стехиометрия, химиялық тепе-теңдік және кинетиканы сипаттаудан құралады .

3 Стехиометрлік баланс теңдеуі

Химиялық реакцияның стехиометрлік теңдеуі реакцияның материалдық балансының қысқаша өрнегі болып табылады:



мұндағы заттың мөлшері, моль арқылы өрнектеледі. (1)- реакцияның кез-келген уақыт үшін стехиометрлік балансының теңдеулері:

$$g_A + g_C = g_{A_0} + g_{C_0} \quad (2)$$

$$2g_B + g_C = 2g_{B_0} + g_{C_0} \quad (3)$$

$$2g_B - g_A = 2g_{B_0} - g_{A_0} \quad (4)$$

мұндағы A_0 , B_0 , C_0 – A, B, C заттарының бастапқы мөлшері.

Стехиометрлік баланс теңдеуі реакцияланатын заттардың стехиометрлік эквиваленттілігін көрсетеді. (1)-реакция үшін эквиваленттілік мына қарым-қатынаспен анықталады.

$$A \sim B \sim 2C \quad (5)$$

Бір сатылы реакция үшін эквиваленттілік қарым – қатынастары (5) коэффициенттер өзара тең немесе баланс теңдеулеріндегі (2-4) коэффициенттерге пропорционал болады. (2-4) теңдеулерінің сол жақтары реакция барысында өзгермейді, сондықтан оларды реакцияның инварианттары, ал көп сатылы реакциялар үшін реакция жүйесінің инварианттары деп атайды. Стехиометрлік баланс теңдеулері (немесе инварианттар) материалдық баланс теңдеулеріне кіретін белгісіздердің саны азайғандағы есептеу мәселелері шешуге мүмкіндік береді. Мысалы, (2-4) теңдеулерінен мыналар шығады:

$$g_C = g_{A_0} + g_{C_0} - g_A \quad (6)$$

$$g_B = g_{B_0} - \frac{1}{2}(g_{A_0} - g_A) \quad (7)$$

(6) және (7) – теңдеулер есептеулерден g_B мен g_C - ны шығарып тастайды да, оларды g_A және бастапқы жағдайлармен өрнектейді. Мәселені шешкенде реакцияның қайтымдылығы еске алынбайды, өйткені стехиометрлік баланстар қайтымдылыққа тәуелсіз болады.

3.1 Реакцияның тәуелсіз сатыларын анықтаудағы стехиометрлік коэффициенттерінің матрицасы

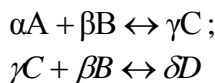
Аралық заттар жиынтық стехиометрлік теңдеуде болмас үшін мынадай жағдай орындалуы керек:

$$f = \sum_1^N \beta_c n_c = 0 \quad (8)$$

мұндағы: N -сатылар саны, β_c -сатылардағы стехиометрлік коэффициенттер, n_c - сатылардың стехиометрлік саны. Сатылардың жалпы санының мынадай аралық реакциялары тәуелсіз болып есептеледі:

$$\sum_1^N \beta_c \neq 0 \quad (9)$$

Тәуелсіз реакциялар саны аралық заттарға сәйкес стехиометрлік матрицаның рангісімен анықталады. Мысалы, күрделі реакция үшін:



жиынтығын теңдеулер жүйесінің түрі мынандай болады:

1. $\alpha_1 A + \beta_1 B = \gamma_1 C$
2. $\gamma_1 C = \alpha_1 A + \beta_1 B$

(10)

мұндағы:

3. $\gamma_2 C + \beta_2 B = \delta D$
4. $\delta D = \gamma_2 C + \beta_2 B$

1-4 – олар маршруттардың нөмірлері. Кез-келген компоненттің түзілу жылдамдығы таңба ережесін еске алсақ былай өрнектеледі:

$$\begin{aligned} w_A &= -\beta_1 r_1 + \alpha_1 r_2; \\ w_B &= -\beta_1 r_1 + \beta_1 r_2 - \beta_2 r_3 + \beta_2 r_4; \end{aligned} \quad (11)$$

мұндағы:

$$\begin{aligned} w_C &= \gamma_1 r_1 - \gamma_1 r_2 - \gamma_2 r_3 + \gamma_2 r_4; \\ w_D &= \delta r_3 - \delta r_4 \end{aligned}$$

r_1, r_2, r_3 және r_4 – маршруттар жылдамдығы; $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \beta_2$ және γ_2 – стехиометрлік коэффициенттер.

Жиынтық теңдеулердің (10) стехиометрлік коэффициенттерінің матрицасы мынандай болады:

$$\begin{array}{cccc} -\alpha_1 & -\beta_1 & \gamma_1 & 0 \\ \alpha_1 & \beta_1 & -\gamma_1 & 0 \\ 0 & -\beta_2 & -\gamma_2 & \delta \\ 0 & \beta_2 & \gamma_2 & -\delta \end{array} \quad (12)$$

Матрицалар теориясы бойынша егер матрицаның қатарлары немесе бағаналары сызықты түрде тәуелсіз болса, онда ондай матрицаның рангі i және k сандарының ең азынан да аз болады, мұндағы: i -матрицаның қатар саны, ал k - оның бағаналарының саны. Бірінші реттілік анықтаушы матрицаның нөлге тең емес кез-келген элементтерінен құралады. Матрицаның бірінші және екінші қатарларының элементтерінен құралған екінші реттіліктің анықтаушы нөлге тең болады. Ол олардың арасында сызықтық байланыс болатынын көрсетеді, өйткені екінші қатар бірінші қатарды -1 -ге көбейтіп алынады. Үшінші және төртінші қатарлар үшін де сондай

болады. Ендеше, матрица рангі 2- ден аспайды. Екінші және үшінші қатарлардың элементтерінен құрылған екінші реттілік анықтауыштары 0-ге тең болмайды. Бұл матрицаның рангі 2-ге тең. Гиббс ережесіне сәйкес сызықты тәуелсіз реакциялардың ең үлкен (максимальді) саны мынаған тең: $L_n = N_r - R$ (13) мұндағы N_r -химиялық жүйедегі реагенттер саны, R - стехиометрлік матрица рангі.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (1-3):

1. (2)-(-4) теңдеулерін пайдаланып A, B, C үшін матрица құраңдар.

2. (10)- формуласын пайдаланып матрица рангісін табыңдар

3. (11)-теңдеу бойынша материалдың баланс теңдеуін құрыңдар?

4. Матрица рангісі 0 болса, ол нені білдіреді?

5. Матрица рангісі $M \neq 0$ болу үшін қандай жағдай қажет болады?

4 Эксперименттік-статистикалық әдістермен математикалық модельдер жасау (құру).

Бұл әдістің негізіне қара жәшік принципін пайдалану жатады. Процесс эксперименттік-статистикалық әдістермен зерттеледі:

1. пассивті эксперимент-әрбір айнымалыларды кезекпен өзгерте отырып тәжірибелердің көп сериясын жасайды. Математикалық модельді алу үшін тәжірибелік мәліметтерді өңдеуді регрессиялық және корреляциялық талдаулар әдістерімен жүргізеді.

2. активті эксперимент (экспериментті жоспарлау)- жасалған жоспар бойынша процеске әсер ететін барлық

параметрлер бірденнен өзгертіледі. Ол параметрлердің өзара ықпалын анықтауға және тәжірибелердің жалпы санын қысқартуға мүмкіндік береді.

Екі әдіс үшін де лебіз (жауап беру) функциясы математикалық модельдеу болады, ол оңтайландыру параметрлерінің процесті жүргізу жағдайларын (факторлардың) өзгертуге тәуелділігін көрсетеді:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (1)$$

мұндағы: x_1, x_2, \dots, x_k - факторлар; координаттары x_1, x_2, \dots, x_k – координаттық кеңістік – факторлық кеңістік; факторлық кеңістікте лебіз функциясын геометриялық (кескіндеу) бейнелеу – лебіз беті. Мысалы, өнімдердің шығымының (%) температура мен концентрацияға тәуелділігі. Максимальды шығым беттің кіші учаскесінде болады. Массивті экспериментте өтірік оптимумге түсудің ықтималдылығы көп болады. Экспериментті жоспарлау оптималды (оңтайлы) аймаққа шығуға мүмкіндік береді.

4.1 Экспериментті жоспарлау

Экспериментті жоспарын жасау (құру) процеске әсер ететін барлық факторлардың өзгеруін қарастырады. Мұндай процесс көп факторлы процесс деп аталады, ал оның жоспары жоспарлаудың матрицасы түрінде беріледі. Ол матрицаның әрбір қатары белгілі-бір тәжірибенің жағдайларына, ал әрбір бағанасы әртүрлі тәжірибелердегі белгілі бір тәуелсіз айнымалының мәндеріне жауапты.

Эксперимент жоспарын жасау тәртібі:

1. Процесс параметрлерінің оңтайлы мәндері алдын ала таңдалынады (x_1, x_2, \dots, x_k факторлары), олар

технологиялық процестің зерттеу аймағының орталығы (жоспарлау орталығы $-x_{01}, x_{02}, \dots, x_{0k}$) болады.

2. Әрбір фактор ($\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_k$) бойынша өзгерту интервалдары (аралықтары) таңдалынады. Өзгерту интервалы экспериментшінің зерттейтін нысанды білетін білім негізінде анықталады. Әрбір фактор екі деңгейде өзгертіледі. Жоғарғы деңгей – фактордың ең үлкен: $x = x_0 + \Delta x$ және төменгі деңгей фактордың ең кіші мәні:

$$x = x_0 - \Delta x$$

3. Айнымалыларды кодтау – айнымалылардың натуралдық мәндерінен $\ll x \gg$ кодталған мәндеріне көшу:

$$x_i = \frac{x \pm x_0}{\Delta x}$$

Егер $\ll x \gg$ төменгі деңгейде болса, онда $x_i = -1$, егер $\ll x \gg$ жоғарғы деңгейде болса, онда $x_i = +1$.

4. Эксперимент жоспарын әрбір фактор екі деңгейде де өзгертілетіндей етіп жасайды.

Тәжірибелерде факторлардың екі деңгейдегі мүмкін болатындай барлық комбинациялары қарастырылады. Осындай жоспар екі деңгейгі толық факторлық эксперимент жоспары деп аталады.

4.2 Регрессия теңдеуі, регрессия теңдеуінің коэффициенттері

Статистикалық әдістерді пайдаланғанда математикалық модель полином (Тейлор қатарының кесіндісі) ретінде болады:

$$y = \beta_0 + \sum_1^n \beta_i x_i + \sum_1^n \beta_u x_u + \sum_1^n \beta_{iu} x_i x_u + \dots \quad (2)$$

мұндағы

$$\beta_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}, \quad \beta_{ui} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_u \partial x_i}, \quad \beta_{ii} = \frac{\partial^2 f}{2 \partial x_i^2}.$$

Реалдық процесте әрқашанда бақыланбайтын айнымалылар болатындықтан эксперимент нәтижесінде кездейсоқ шамалар болуы мүмкін. Сондықтан эксперименттік мәліметтерді өндегенде регрессияның тандалған коэффициенттері b_0, b_i, b_{iu}, b_{ii} алынады, олар теориялық коэффициенттердің $\beta_0, \beta_i, \beta_{iu}, \beta_{ii}$ бағалары болып табылады. b_0 коэффициенті – регрессия теңдеуіндегі бос мүше, b_i –сызықтық эффектер, b_{ii} -квадраттылық эффектері, b_{iu} -әрекеттесу (өзара әсерлесу) эффектері. Бұл коэффициенттер мына жағдай бойынша ең аз квадраттар әдісімен анықталады:

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2 = \min \quad (3)$$

мұндағы: n - тандалма көлемі. Тандалма көлемінің n және осы тандалмаға түсетін байланыстар санының L айырмасы тандалманың еркіндік дәрежесінің саны деп аталады:

$$\varphi = n - L \quad (4)$$

Регрессия теңдеулерін іздестіргенде байланыстар саны анықталатын коэффициенттер санына тең.

4.3 Экспериментті жоспарлағандағы гипотезаларды тексеру

Келесі гипотезалар тексеріледі:

1. Жоспарлау матрицасының әртүрлі қатарлары үшін алынған дисперсияның бағаларының біртектілігі туралы.

2. Регрессия коэффициенттерінің мәнділігі (маңыздылығы) туралы.

3. Теңдеулердің адекваттылығы туралы.

а) Жоспар матрицасының әрбір қатарына параллель тәжірибелердің бірдей саны сәйкес келетіндіктен қайта өндірілу дисперсиясы орташаландырып табылады:

$$S^2 = \frac{\sum_{j=1}^n S_j^2}{n} \quad (5)$$

ал еркіндік дәрежесінің саны мынадай болады:

$$f = n(m - 1) \quad (6)$$

мұндағы: m -қатардағы параллель тәжірибелердің саны.

n -жоспар матрицасындағы қатарлар саны.

ә) Регрессия коэффициенттерінің мәнділігі (маңыздылығы) туралы гипотеза келесідей етіп тексеріледі.

Регрессия коэффициентінің дисперсиясы (шашырандысы) есептеледі:

$$S^2(b_i) = \frac{S^2(\bar{y})}{n} \quad (7)$$

Коэффициент үшін сенімділік аралығы (интервал) табылады:

$$\Delta b_i = t \sqrt{S^2(b_i)} \quad (8)$$

мұндағы t таңдалған (алынған) маңыздылық деңгейі үшін Стъюдент критерия (көрсеткіші) кестелері бойынша табылады. Егер қандай да – бір коэффициент үшін мынадай болса:

$$|b_i| < \Delta b_i \quad (9)$$

онда берілген мүше маңызды емес және оны регрессия теңдеуінен шығарып тастауға болады.

б) Теңдеудің адекваттылығы туралы гипотезаны тексеру. Жоспар матрицасының әрбір j -шы қатары үшін (әрбір тәжірибеге) регрессия теңдеуі:

$$y_j^p = f(x_{1j}, x_{2j}, \dots, x_{kj}, b_0, b_1, b_2, \dots, b_p) \quad (10)$$

бойынша y_j^p -ның есептелген мәнін табады. Регрессия теңдеуінен маңызды емес мүшелерін алдын ала алып тастайды. Содан соң қалдықтар деп аталатын $\overline{y_j} - y_j^p$ айырмасын және қалдық дисперсияны табады.

$$S_{\text{қалд}}^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (\overline{y_j} - y_j^p)}{f} \quad (11)$$

$$f = n - p$$

мұндағы: n - жоспар матрицасының қатарлар саны, p - регрессияның маңызды коэффициенттері. Адекваттылықты Фишер критериясы (көрсеткіші) бойынша жүргізеді:

$$F = \frac{S_{\text{калд}}^2}{S^2(\bar{y})}; \quad (12)$$

4.4 Регрессия теңдеуін интерпретациялау

Регрессия теңдеуін интерпретациялауға (түсіндіруге) жеке факторлардың әсерелерін және оларды өзара әсерлесуін талдау, сондай-ақ факторлық кеңістіктегі әртүрлі аймақтарындағы лебіз функциясының сипаты кіреді. Эксперименті жоспарлауда факторлар өлшемсіз кодталған түрмен келтірілген және олардың әрқайсысы бірдей аралықта -1 -ден $+1$ -ге дейін өзгереді. Сондықтан $b_1 > b_2$ -нің абсолюттік шамаларының айырмашылығы берілген шектерде x_1 факторының өзгеруін өзгерту x_2 факторының өзгеруінен гөрі "у" лебізіне күштірек әсер етеді.

Мына теңдеуді қарастырайық:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \quad (13)$$

Егер факторлардың біреуіне (мысалы, x_2) белгілі бір мән беретін болсақ, онда (13)-теңдеу бір факторлы « x_1 » теңдеуге көшеді. $x_2 = -1$ болғандықтан:

$$y = b_0 + b_1x_1 - b_2 - b_{12}x_1 \quad (14)$$

Егер $x_2 = 0$ болса, онда:

$$y = b_0 + b_1x_1 \quad (15)$$

Егер $x_2 = +1$ болса, онда:

$$y = (b_0 + b_2) + (b_1 + b_{12})x_1 \quad (16)$$

x_1 факторының әсерлік күші осы фактордағы коэффициент маңыздылығымен сипатталады. Егер $b_{12}=0$ болса онда « x_1 » факторында 14-16- теңдеулердегі коэффициенттер бірдей болады, яғни оның әсерлік күші x_2 -нің мәніне тәуелсіз болады. Егер b_1 мен b_2 –нің таңбалары бірдей болса, онда x_1 -дің әсері x_2 -нің мәні көп болған сайын күшейеді. Егер олардың таңбалары қарама-қарсы болса x_2 -нің артуымен x_1 -дің әсері азаяды. Егер b_1 және b_2 коэффициенттерінің таңбалары бірдей, ал b_{12} таңбасы қарама-қарсы болса, онда әрбір фактор жекеленген олардың бірден әсер еткендегі екінші факторға қарағанда әсері күштірек болады.

Оптимумды (оңтайлы) эксперименттік түрде іздеу. Күрт жоғарылау немесе төмендеуді есептеу.

Экспериментті жоспарлау теориясы оптимумды іздестіру әдістерін өзінің негізгі бөлігі ретінде қарастырады. Өткен ғасырдың 50-ші жылдары Бокс-Уилсонның оптимизациялау (оңтайландыру) әдісі жасалды. Бұл әдіс бойынша тәжірибелік мәліметтер негізінде оңтайландыру функциясының градиенті анықталады. Экспериментті жоспарлауда оптимумге градиенттік әдіспен қозғалу күрт жоғарылау деп аталады. 2^k факторлық эксперименті құрылады да, лебіздің факторларға тәуелділігі мынадай болады:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k \quad (17)$$

Оның дербес туындылары:

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = b_1, \frac{\partial y}{\partial x_2} = b_2, \dots, \frac{\partial y}{\partial x_k} = b_k \quad (18)$$

болады. Сонымен, дербес туындылар онтайландыру градиенті болып табылады. Әрбір ось u_j бағытында жеке кадам ретінде өзгерту интервалы Δx_j алынады. Сонда:

$$\Delta u_j = b_j \Delta x_j m \text{ (пнр } j = 1, 2, \dots, k) \quad (19)$$

мұндағы: m -қадам ұзындығын реттейтін көбейткіш. Қадам өте аз болмауы керек - әйтпесе қозғалыс баяу болады, өте көп те болмауы керек - әйтпесе градиенттің басқа бағытымен басқа аймаққа кетіп қалуы мүмкін. Күрт жоғарылау бағытымен қозғалуды y -дың артуы (немесе төмендеуі) тоқтағанша жалғастырады.

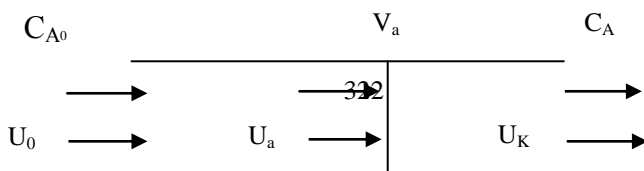
Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (4):

1. Пассивті эксперимент дегеніміз не?
2. Активті эксперимент дегеніміз не?
3. Регрессия теңдеуіндегі коэффициенті қалай анықтауға болады?
4. Экспериментті жоспарлау гипотезасын қалай тексеруге болады?

5 Идеалдық ығыстыру және араластыру реакторының математикалық моделі

Идеалдық ығыстыру аппаратында ағын абсолютті бірқалыпты қозғалады. Кез-келген көлденең қимада барлық бөлшектердің жылдамдықтары бірдей болады:

$$u_0 = u_a = u_k;$$



Идеалдық ығыстыру аппаратында барлық бөлшектердің болу уақыты бірдей болады:

$$\tau = \frac{V_a}{u} \quad (1)$$

мұндағы V_a -аппарат көлемі, u -сұйықтықтың көлемдік шығыны. Реакция кинетикасы мына теңдеумен сипатталады:

$$r = -\frac{dc}{d\tau} \quad (2)$$

Кинетикалық теңдеуді (2) шешу $t=0$ –деп (реагенттердің реакторға кіруі) $t = \tau$ -ға (сұйықтықтың аппараттан шығуы) дейінгі аралықта жүргізіледі. Есептеу үшін (2)-теңдеуге концентрацияның қажетті мәндері қойылып, концентрация мәндері және $t = \tau$ анықталады. Содан соң (1) теңдеу бойынша аппараттың көлемі V_a анықталады.

A → B реакциясы үшін:

1) бірінші реттілікті реакция ($n=1$)

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} \text{ және } r = kC_{A_0}, \text{ бұдан}$$

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -kC_{A_0}, \text{ оны интегралдасақ:}$$

$$C_A = C_{A_0} e^{-k\tau} \quad (3)$$

немесе түрлену дәрежесі "x" үшін:

$$x = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}} = 1 - e^{-k\tau} \quad (4)$$

Егер C_A берілсе және τ -ды анықтау керек болса, онда (3)-теңдеу логарифмделеді:

$$\ln C_A = \frac{1}{k\tau} \ln C_{A_0} \quad (5),$$

бұдан:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} \quad (6)$$

немесе түрлену дәрежесі үшін:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x} \quad (7)$$

2) екінші реттілікті реакция ($n=2$)

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -kC_{A_0}^2, \text{ бұдан:}$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A_0}} + k\tau \quad (8)$$

(8)-теңдеуден:

$$C_A = \frac{1}{\frac{1}{C_{A_0}} + k\tau} = \frac{C_{A_0}}{1 + k\tau C_{A_0}} \quad (9)$$

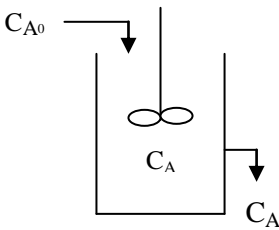
немесе түрлену дәрежесі үшін:

$$x = 1 - \frac{1}{1 + k\tau C_{A_0}} \quad (10)$$

(8)-тендеуден τ -ды анықтау үшін

$$k\tau = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}}, \text{ немесе } \tau = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}}}{k} \quad (11)$$

Идеалдық араластыру аппаратында барлық заттардың концентрациялары мен температура аппарат көлемі бойынша бірқалыпты таралған. Аппаратқа кірерде концентрациялар мен температура күрт өзгеруі мүмкін. Аппараттан шығарда концентрациялар мен температура аппарат көлемдегісіндей болады.



Идеалдық араластыру аппаратында болу уақыты бірқалыпты таралмаған, өйткені араластырғыш кейбір бөлшектерді бірденнен шығатын жерге жібереді, ал басқалары аппаратта ұсталып қалады. Сондықтан (1) – тендеуді бұл аппаратта қолдануға болмайды, өйткені концентрациялар мен температура аппарат көлемінің барлық нүктелерінде бірдей болатындықтан барлық көлемде реакция жылдамдығы бірдей болады. Ендеше, кинетикалық теңдеудің орнына материалдық баланс теңдеуін жасауға болады:

Заттың келуі – заттың шығыны = заттың жинақталуы (12)

Стационарлық жағдайда:

Заттың келуі = заттың шығыны (13)

А заты үшін бірлік уақыт та көлемге концентрациясы $A = C_{A_0}$ сұйықтық кіреді. Ендеше А-ның келуі uC_{A_0} болады. А-ның кететін ағынмен шығыны uC_A болады, мұндағы C_A -А-ның кететін ағындағы концентрациясы.

Реакция жылдамдығының анықтамасынан:

$$r_A = \frac{dC}{V_a \cdot d\tau}$$

мұндағы, V_a -аппараттың көлемі, ендеше бірлік уақытта пайда болатын А-ның мөлшері $r_A \cdot V_a$ болады. Ендеше баланс теңдеуі (13) бойынша:

$$uC_{A_0} - uC_A \pm V_a r_A = 0 \quad (14)$$

мұндағы uC_{A_0} -келуі, uC_A -шығыны, $r_A V_a$ -таңбасына байланысты келуі, иә шығыны болуы мүмкін. (14)-теңдеудің оң жағына А-ның жинақталуын көрсететін мүше енгізіп (12)- теңдеуге көшуге болады.

$$uC_{A_0} - uC_A \pm V_a r_A = V_a \frac{dC_A}{dt} \quad (15)$$

(14) және (15) теңдеулердің әр мүшелерін (u)-ге

$$C_{A_0} - C_A \pm \tau r_A = 0 \quad (16)$$

$$C_{A_0} - C_A \pm \tau r_A = \tau \frac{dC_A}{dt} \quad (17)$$

(16) – теңдеу- стационарлық жағдайы (17) – теңдеу- стационарлық емес жағдайы. Осы теңдеулер негізінде C_A мен τ -ды шешеді.

A→B реакциясы үшін:

1) бірінші реттілік (n=1)

(16)-теңдеу A үшін былай болады:

$$C_{A_0} - C_A - k\tau C_{A_0} = 0 \quad (18),$$

бұдан:

$$C_{A_0} = C_A(1 + k\tau) \text{ және } C_A = \frac{C_{A_0}}{1 + k\tau} \quad (19)$$

немесе түрлену дәрежесі «x» үшін:

$$x = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}$$
$$x = \frac{k\tau}{1 + k\tau} \quad (20)$$

(18)-теңдеуден τ -ды есептеу үшін:

$$k\tau C_A = C_{A_0} - C_A$$
$$\tau = \frac{C_{A_0} - C_A}{kC_A} \quad (21)$$

және (20)- теңдеуден: $x(1 + k\tau) = k\tau$; $x = k\tau(1 - x)$

$$\tau = \frac{x}{k(1 - x)} \quad (22)$$

2) екінші реттілік (n=2)

$$C_{A_0} - C_A - k\tau C_A^2 \quad (23),$$

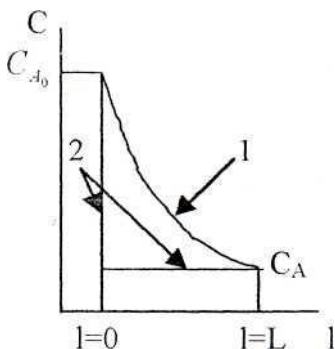
бұдан

$$C_A = \sqrt{\frac{C_{A_0} - C_A}{k\tau}} \quad (24)$$

$$\tau = \frac{C_{A_0} - C_A}{kC_A^2} \quad (25)$$

5.1 Идеалдық ығыстыру және идеалдық араластыру реакторларының модельдерін реакция жылдамдықтары бойынша салыстыру

А реагентінің концентрациясының l аппарат ұзындығы бойынша өзгеру графигі идеалдық ығыстыру (1) және идеалдық араластыру (2) аппараттары үшін суретте көрсетілген [2, 3].



$l=0$ -аппаратқа ену (кіру)

$l=L$ -аппараттан шығу

$l < 0$ және $l > L$ мәндері сұйықтықты аппаратқа апаратын және реакцияласқан қоспаны шығаратын түтіктерге сәйкес

келеді. C_{A_0} -А-ның бастапқы концентрациясы, C_A -соңғы концентрациясы. Идеалдық ығыстыру реакторында бөлшектің жүрген жолы осы бөлшектің реакция жүргізу уақытына байланысты болады.

$$\tau = \frac{l}{v}$$

мұндағы v - сызықтық жылдамдық; $C_A = C_{A_0} e^{-k\tau}$ теңдеуі

$C_A = C_{A_0} e^{-\frac{kl}{v}}$ түріне, яғни экспонентке (1-қисық) көшеді.

Идеалдық араластыру реакторында концентрациясы C_{A_0} -ден C_A -ға дейін артады да, агрегаттың барлық ұзындығы бойынша тұрақты болып қалады, яғни реакция жылдамдығы $r = k \cdot C_{A_0}$ идеалдық ығыстыру аппаратының соңғысынан басқа барлық қимасында r идеалдық араластыру аппаратынан артық болады. Ендеше, ығыстыру аппараты процестің тиімділігін көбірек қамтамасыз етеді. Реакция кинетикасына тек химизм ғана емес, сонымен қатар ағын сипаты да әсер етеді. Берілген түрлену дәрежесінде "х" идеалдық ығыстыру және араластыру аппараттарының көлемдері мына формулалармен есептеледі:

$$\tau = \frac{V_a}{u}$$

$$V_a = \tau u$$

Идеалдық ағыстыру үшін:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x}$$

Идеалдық араластыру үшін:

$$\tau = \frac{x}{k(1-x)}$$

Тізбектелген және параллельдік реакциялар үшін реакторлардың модельдерін селективтілігі (талғамдылығы) бойынша салыстыру.

1) Тізбектелген қосымша сатысы бар: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ реакциясы үшін, мұндағы В- мақсатты өнім, $n=1$ $k_1=k_2=k$ болсын. Ендеше идеалдық ығыстыру аппараты үшін:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{d\tau} = -kC_{A_0} \\ \frac{dC_B}{d\tau} = kC_{A_0} - kC_B \end{array} \right. \quad (26),$$

$$\text{бұдан: } C_C = C_{A_0} - C_A - C_B$$

$$C_A = C_{A_0} e^{-k\tau}$$

$$C_B = C_{A_0} k\tau e^{-k\tau} \quad (27)$$

$$C_C = C_{A_0} - [1 - (1 + k\tau)e^{-k\tau}]$$

сонда А-ның түрлену дәрежесі $x = 1 - e^{-k\tau}$ (27), және селективтілігі (талғампаздылығы):

$$S = \frac{C_B}{C_B + C_C} = \frac{k\tau}{e^{k\tau} - 1} \quad (28)$$

болады.

Идеалдық араластыру үшін А және В бойынша материалдық баланс теңдеуі (С үшін 2б-теңдеуі бойынша болады). Мынадай болады:

$$\begin{cases} C_{A_0} - C_A - k\tau C_A = 0 \\ -C_B + k\tau(C_A - C_B) = 0 \end{cases}, \text{ бұдан}$$

$$C_B = \frac{C_{A_0} k\tau}{(1 + k\tau)^2}, \text{ бұдан}$$

$$C_C = \frac{C_{A_0} (k\tau)^2}{(1 + k\tau)^2}$$

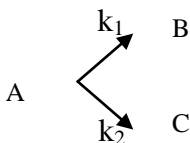
$$x = \frac{k\tau}{1 + k\tau} \quad (29)$$

және

$$S = \frac{1}{1 + k\tau} = 1 - x \quad (30)$$

(28)-(30)-теңдеулерін салыстырсақ, "X"- тің бірдей мәндерінде идеалдық ығыстыру аппаратындағы S-тің шамасы идеалдық араластыру аппаратындағыдан көп болатынын байқаймыз.

2) Параллельдік реакция үшін:



Селективтілік (талғамдылық) негізгі және қосымша сатылардың (стадиялардың) реттіліктерінің қарым-қатынастарына тәуелді болады. Егер екі сатының да реттілігі бірдей болса, онда мақсатты және қосымша заттардың (өнімдердің) түзілу жылдамдықтарының қарым-

қатынасы тек тек олардың жылдамдық константаларының қарым-қатынастарына тәуелді болады да:

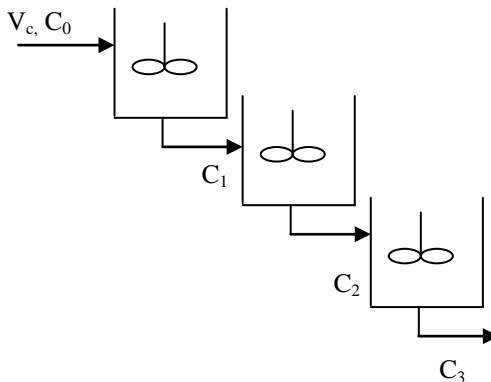
$$\frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1 C_{A_0}^n}{k_2 C_{A_0}^n} = \frac{k_1}{k_2}$$

Талғамдылық ағынының түріне (типіне) тәуелді болады. Егер мақсатты реакция бірінші реттілікте, ал қосымша реакция екінші реттілікте болса $\frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 C_{A_0}^2} = \frac{k_1}{k_2 C_{A_0}}$, онда

ол кезде C_A -ның азаюына байланысты r_B мен S көбейеді, яғни идеалдық араластыру аппаратында S көп болады. Керісінше, егер мақсатты реакция екінші реттілікті, ал қосымша реакция бірінші реттілікті болса, онда талғамдылық (S) идеалдық ығыстыру аппаратында көп болады [3,10].

5.2 Идеалдық араластыру реакторларының каскадасының математикалық моделі

Есептеудің алгебралық және итерациялық әдістері.



Химиялық реакцияларды жүргізу практикасында идеалдық араластыру реакторының бір сатысында процесті бітіру толық болмайтындықтан идеалдық араластыру реакторының тізбегін немесе каскадасын пайдаланады. Реакторлар каскадасында концентрациялардың өзгеруі идеалдық ығыстыру реакторындағы концентрациялардың өзгеруіндей болады. Каскадағы реакторлар неғұрлым көп болса, яғни концентрациялар өзгеру сатылары көп болса, соғұрлым ол идеалдық ығыстыру реакторына жақын болады. Идеалдық араластыру реакторларының каскадасының есептеудің бірнеше әдістері бар:

1). Алгебралық әдіс. Идеалдық араластырудың жекеше реакторы үшін:

$$\tau = \frac{C_{A_0} - C_A}{r} \quad (1)$$

Соңғы аппараттан шығатын реагенттің концентрациясын C_{A_m} деп белгілейік, мұндағы m -реакторлар саны. Сонда көлемдері бірдей реакторлардың каскадасы үшін:

$$\tau_m = \frac{C_{A_0} - C_{A_m}}{-r} \quad \text{немесе} \quad C_{\phi_0}(-\tau) = C_{A_{m-1}} \quad (2)$$

Бірінші реттілікті реакция үшін $-r = k \cdot C_{A_m}$, ендеше

$$C_{A_m} + \tau_m k C_{A_m} = C_{A_m} (1 + k \tau_m) = C_{A_{m-1}}, \text{ бұдан}$$

$$C_{A_m} = \frac{C_{A_{m-1}}}{1+k\tau_m}, \quad C_{A_1} = \frac{C_{A_0}}{1+k\tau}, \quad C_{A_2} = \frac{C_{A_1}}{1+k\tau_2} = \frac{C_{A_0}}{(1+k\tau_1)(1+k\tau_2)}$$

Егер барлық реакторларда болу уақыты бірдей болатын болса, онда:

$$C_{A_m} = \frac{C_{A_0}}{(1+k\tau)^m} \quad (3)$$

(18)-теңдеуді логарифмдеп, реактор санын аламыз:

$$m = \frac{\lg \frac{C_{A_0}}{C_{A_m}}}{\lg(1+k\tau)} \quad (4)$$

Жоғары реттілікті реакциялар үшін C_{A_m} өрнегін C_{A_0} арқылы өрнектеу өте қиын болады, сондықтан алгебралық әдісті қолдануда өте қиын.

2). Итерациялық әдіс модель алып, оны кез-келген реттіліктегі (n) реакциялар үшін және реакторлардың кез-келген саны мен көлемдерінде шешуге мүмкіндік береді. Идеалдық араластыру үшін:

$$C_0 - C_m = k \left(\frac{V}{u} \right) C_m^n \quad (5)$$

Оны түрлендіріп мынаны аламыз:

$$1 - \frac{C_m}{C_0} = \frac{2k}{2} \left(\frac{V}{u} \right) C_0^{n-1} \left(\frac{C_m}{C_0} \right)^n \quad (6)$$

Мынадай белгілер енгіземіз:

$$R = 2k \left(\frac{V}{u} C_0^{n-1} \right) \quad (7)$$

$$v = \frac{C_m}{C_0} \quad (8)$$

Сонда, $f(v) = \frac{R}{2} v^n + v - 1 = 0$ (9)

Реакторлардағы түрлену дәрежесін анықтау 0 мен 1 арасында орналасқан (9) теңдеудің түбірін табу деген сөз. Оны шешуді итерациялық әдіспен орындауға

болады. $f'(v) = \frac{n}{2} v^{n-1} + 1$ болғандықтан Ньютон

итерациясының формуласы мынадай түрде жазылады:

$$v_{\alpha+1} = v_{\alpha} - \frac{\frac{R}{2} v_{\alpha}^n + v_{\alpha} - 1}{\frac{nR}{2} v_{\alpha}^{n-1} + 1} \quad (10)$$

мұндағы α -итерация нөмірі, n-реакция реттілігі. (10)-формула (9)-теңдеуді кез-келген реттіліктегі реакциялар үшін шешуге мүмкіндік береді. (7-9)-теңдеулер кез-келген і-ші реактор үшін былайша жазылуы мүмкін:

$$\frac{R_i}{2} v_i^n + v_i - 1 = 0, \quad v_i = \frac{C_i}{C_{i-1}}, \quad R_i = 2k_i \left(\frac{V_i}{u} \right) C_{i-1}^{n-1}$$

мұндағы $i=1, 2, \dots, m-1, m$

Реагенттердің соңғы концентрациясы немесе шығатын ағымдағы реакцияға қатыспаған заттың үлесі мынадай болады: $(u = \frac{C_m}{C_0})$; $v = v_1 v_2 v_3 \dots v_{m-1} v_m$ (11)

6 Құрылымдық талдау әдістері

Құрылымдық талдау күрделі сұлбалардың статикалық режимдерінің есептеу бірліктерін азайту, олардың тұрақтылығы зерттеу және оңайландыру үшін қолданылады. Сұлбаның статикалық режимін есептеу сызықтық емес теңдеулер жүйесін $f_i(z_1, z_2, \dots, z_n) = 0, i = 1, 2, \dots, n$ (1) шешуге әкеп соғады.

(1)- теңдеулер жүйесінің реттілігі үзілген ағымдардың айырымдарының қосындысына тең. Бұл жүйенің ерекшелігі сол, оның реттілігі үлкен болуы мүмкін, ал сол жақтары үшін өте көп еңбек жұмсалатын есептеулер қажет. Сондықтан теңдеулер жүйесін (1) ең аз бірлікке әкелу қажет. Оған құрылымдық талдау екі түрлі жолмен жетуге мүмкіндік береді:

1. Сұлбада кері байланыспен қамтылған аппараттардың жиынтығын (кешендерді) бөліп алу. Кешен деп екі қасиеті бар аппараттар жиынтығының сұлбасын айтады:

-кешеннің әрбір аппараты қандай да бір циклге кіреді.

-егер А кешеніне j-ші аппарат кірсе, онда j-ші аппарат жататын циклдердің барлық аппараттары А-кешеніне кіреді. Егер сұлбада кешендер бөлінген болса, онда сұлбаның есептеуі жеке кешендердің және оларға кірмейтін блоктарды біртіндеп есептеу болып табылады. Ол математикалық түрде былай өрнектеледі: (1)-теңдеулер жүйесі өлшемдігі төмен бірқатар тәуелсіз жүйешелерге бөлінеді, олардың әрқайсысын тәуелсіз есептеуге болады.

2. (1)- теңдеулер жүйесін жеңілдету жолы - әрбір кешенде бөлінетін ағымдардың оңтайлы жиынтығын анықтау. n арқылы бөлінетін ағымдардың өлшемдігін белгілейміз:

$$n = \sum_{i=1}^m n_i \quad (2)$$

мұндағы n_i - бөлінген ағымның өлшемдігі; m - бөлінген ағымдардың саны. Бұдан шығатыны – « n » саны минималді болуы керек. Егер ағымдардың өлшемдері бірдей болса, онда « m » минималді болуы керек. Бұл критерияның мынадай оң (дұрыс) жақтары бар:

1) Бейсызықты теңдеулер жүйелерін шешу үшін Вульф әдісін қолданғанда « n » неғұрлым аз болған сайын соғұрлым бастапқы жуықтауларды да аз қажет етеді.

2). Ньютон әдісін қолданғанда « n » неғұрлым аз болған сайын дербес туындылардың матрицасын анықтау үшін, соғұрлым аз есептеулер қажет болады.

3) Бейсызықты теңдеулер жүйесінің барлық шешімдерін табу қажет болғанда түбірлердің шамамен орналасуын анықтау үшін дөрекі сканирлеу қолданылады. Бұл күрделі есептеу саны « n »-ге пропорционалды болады.

4) Егер жақсы бастапқы жуықтау белгісіз болса, онда жүйенің реттілігі неғұрлым аз болса, соғұрлым бастапқы жуықтауды берудегі өз бетімен қарау да аз болады.

Критерияның кемшіліктері:

1). Итерациялық процесс параметрлері үшін бірдейлігі нашар немесе әр түрлі болатын бөлінетін ағымдар жиынтығын алуға болады, ал бөлінетін ағымдардың басқа жиынтығы үшін бірдейлігі жақсы болуы да мүмкін.

2). «n»-ді минималдау негізінде алынған бөлінетін ағымдар жиынтығы жақсы бастапқы жуықтауы белгісіз болатын ағымдар беруі мүмкін.

6.1 Бөлінетін ағымдардың оңтайлы жиынтығын анықтауға арналған циклдер матрицасы

$$\text{Кешенде: } (a_i, b_i), i = 1, 2, \dots, m \quad (3)$$

ағымдар жиынтығы болсын, олардың бөлінуі (үзілуі) кешенді ажыратылған сұлбаға айналдырады, ондағы айнымалы ағымдар үшін жақсы бастапқы жуықтаулар белгілі болады. “n” шамасының минимумдік көз қарасы бойынша ағымдары бөлінген (үзілген) болсын. Бөлінген ағымдардың оңтайлы жиынтығын анықтау мәселесі (есепі) дискреттік бағдарламалау мәселесіне (есепіне) әкеп соғады. Кешендегі барлық циклдер бөлінген және нөмірленген болсын. Циклдердің матрицасы келесідей етіп құрылады: қатарлар циклдің нөмірлеріне, ал бағаналар ағымның нөмірлеріне сәйкес келеді. Циклдің матрица элементтерін a_{ij} арқылы белгілейміз. Егер j-ші ағым i-ші циклге кірсе, онда a_{ij} элементі 1-ге тең, ал кірмесе, $a_{ij}=0$ болады. Циклдердің матрицасының “n” қатары және “m” бағанасы болсын. ($m > n$). Екілік айнымалыларды ($i = 1, 2, \dots, m$) келесідей етіп енгіземіз: i-ші екілік айнымалы i-ші ағымға сәйкес келеді және мынадай мәндері болады:

$$x_i = \begin{cases} 1, & \text{егер } i - \text{ші ағын бөлінсе} \\ 0, & \text{егер } i - \text{ші ағын бөлінбесе} \end{cases} \quad (4)$$

Кешендегі ағымдар бөлінгенде барлық циклдер үзілетіндіктен x_i айнымалылары мыналарды қанағаттандыру керек:

$$\sum a_{ij} x_j \geq 1, i = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

Басқа жағынан $n = \sum_{i=1}^m n_i x_i$ критериясын (көрсеткішін)

ең аз (минималді) мән алатындай етіп x_i айнымалысын таңдап алу керек. Екілік айнымалылар x_i арқылы критерия былайша жазылады:

$$n = \sum_{i=1}^m n_i x_i \quad (6)$$

Сонда екілік айнымалылардың x_i (5)- жағдайларын қанағаттандыратын, критерия (6) ең аз (минималді) мән алатын «m» –дерін табу керек болады. Мұндай мәселелерді (есептерді) шешудің универсалдық (эмбебап) әдісі жоқ: әртүрлі авторлар олардың әр түрлі жолмен шешуді көрсетті.

6.2 Ақпараттық блок-сұлба және процесс матрицасы

Ақпараттық блок-сұлба ол есептегіш блоктар аралығында ағымдармен берілетін ақпараттардың ағымдары болып табылады. Ақпараттық блок-сұлбаны сандық түрде дөптейді. Дөптеу әдістерінің бірі – процестің матрицасы. Ақпараттық блок-сұлбаның әрбір блогі процесс матрицасының бір қатарымен беріледі. Бұл қатардың мазмұны жеке аппарат нөмірі, аппараттың өнімі болып табылатын есептегіш блоктың аталуы кірудегі ағымдардың нөмірі (оң) және шығудағы ағымдардың нөмірлерінен (теріс) тұрады. Қатардағы кіру және шығу ағымдарының реті (реттілігі) ақпараттарды есептегіш блокқа беру үшін маңызды болады. Процесс матрицасы ақпараттық блок-сұлбаның ішкі құрылымын дөптейді:

А) қандай ағым қай аппаратпен байланысқаны;

Б) әрбір аппараттың өкілі болып табылатын есептегіш блоктың аталуы;

В) кіру және шығу ағымдарының орналасуы.

6.3 Ағымдар, инцидентиялар және аралас матрицаларды анықтау

Ағымдардың матрицасы – ол әрбір қатардағы үш бүтін сандардың тізбегі: бірінші сан – ағым нөмірі, екіншісі – ақпарат шығатын аппарат нөмірі. Қоректенетін ағымдар №0-ші блоктан келетін деп, ал өнім ағымы №0-ші блокқа келетін деп көрсетілді. Ағымдар матрицасында есептегі блоктың типін (түрін) және блок ағымдарының кіру және шығу реттілігін көрсететін көрсетулер болмайды.

Инцидентиялар матрицасының сол бағанасында аппарат нөмірі, ал қалған бағаналарында ағымдардың нөмірлері болады. +1 осы бағанада нөмірі берілген ағымның нөмірі қатарда берілген аппаратқа кіретінін (енетінін), ал –1 ағымның аппараттан шығатынын көрсетеді. Егер бағаналардың қосындысы 0-ге тең болса, онда ағым екі блокпен байланысқан болады. Егер олардың қосындысы +1-ге тең болса, онда блок қоректенегін блок, ал қосынды –1-ге тең болса, ол өнімнің ағымы болады. Процесте рециркуляциялық ағымның болуы инцидентиялық матрицасы бойынша анықталады. Егер қатарларды ауыстырғанда әрбір бағнада +1-ден –1 аспаса, қосындысы 0 болады.

Аралас матрица – ол қатарлардың нөмірі мен бағаналардың нөмірі белгілі бір блокқа сәйкес келетін квадраттық матрица. “1” қатар нөмірі берілген блок пен бағана нөмірі берілген блоктың байланысын көрсетеді. «0» олардың арасында байланыстың жоқ екені көрсетеді. Аралас матрица рециклдерді табуда пайдалы, бірақ онда

ақпараттардың көлемі аз болады, яғни онда қоректенетін ағымдар, өнімдер ағымдары және ағымдардың нөмірлері көрсетілмеген.

6.4 Тұйықтылығы үзілген тұйық сұлбалар, рециркуляциялық тізбектіліктер

Тұйықтылығы үзілген сұлба – ол рецикли жоқ сұлба. Рецикли жоқ процестің бөлігін тізбектілігі (тұйықтыға) үзілген деп атайды. Мұндай сұлбаның блоктарын кіретін белгілі қоректенетін ағымдары бар блоктан бастап, біртіндеп бірінен кейін бірін есептейді. Бұл блоктың шығулары келесі блокқа енетін белгілі енулер болып табылады.

Тұйық сұлбалар – блоктан шығатын ағым оған кіретін ағымдардың кем дегенде біреуіне әсер ететін сұлбалар. Сұлбаның тұйық бөлігінен ағымдар келетін сұлбаның тұйықтығы үзілген бөлігі де болуы мүмкін. Бір-бірімен тізбектеліп байланысқан тұйық сұлбалар рециркуляциялық тізбектілік деп аталады. Бұл жағдайда процесті есептеу жоспары мыналардан тұрады:

1) Тұйықтылы үзілген және рециркуляциялық тізбектіліктерді және олардың есептеуге лайықты мүмкіндіктегі тізбектілікте орналасуын анықтау.

2) Әрбір рециркуляциялық тізбекті-лікті есептеу әдісін табу.

Аралас матрица дәрежесін анықтау жолымен рециркуляциялық тізбектілерді анықтау.

Нөлдік қатарлар мен бағаналарды жойғаннан кейін алынған қысқартылған аралас матрицаны А рециркуляциялық тізбектілерді, сондай-ақ әрбір тізбектіліктегі контурларды идентификациялау үшін пайдаланады. Бұл әдіс аралас матрицаларды көбейту жолымен аралас матрица дәрежесін анықтауға негізделген.

Екі А және В матрицаның көбейтіндісінің элементі (i,j)
 $\sum_{k=1}^m a_{ik}, b_{kj}$ болады, мұндағы a_{kj}, b_{kj} А және В
 матрицаларына сәйкес (i,k) -элементтері. Бірақ бұл
 жағдайда Бульев арифметикасы болады, яғни:

	$0 + 0 = 0$
Бульев қосындысы	$0 + 1 = 1$
	$1 + 1 = 2$
	$0 * 0 = 0$
Бульев көбейтіндісі	$0 * 1 = 0$
	$1 * 1 = 1$

яғни, ол барлық оң бүтін сандарды – мен ауыстырғандағы
 кәдімгі арифметикаға эквивалентті болады.

А-ны өзіне өзін тізбектеп көбейтіп А-матрицасының
 n-дік дәрежесі алынғанда, A^n кез-келген блоктың кез-
 келген блокқа "n" ағымдары арқылы өтетін байланыстарды
 көрсетеді. Егер матрица үшін $a_{ij}=1$ болса, A^n "n" ағымдары
 арқылы қатарына сәйкес i – блогінен j –бағанасына
 сәйкес блокқа өтетін ең болмағанда бір жол бар
 болатынын көрсетеді. Егер $a_{ij}=0$ болса, онда ондай
 байланыс жоқ болғаны.

Егер $A^n(n=2,3,...)$ тұйық сұлба тұйық сұлба үшін
 алынған болса, онда оның кейбір диагнольдік элементтері
 ең ақырында бірліктерге айналады. Алайда, диагнольдік
 бірлікке сәйкес келетін кезкелі i-ші блок "n" ағымдарының
 i блогіндегі өздерінің байланысы болады, яғни контур
 алынады. Б қондырғысы үшін А матрицасының дәрежелері
 кестеде беріледі.

Блоктардың рецеркуляциялық тізбектілерін
 идентификациялау – жетісушілік матрицасы.

Егер A матрицасының дәрежелерінің Бульевтік қосындысы түзілсе, онда матрица дәрежесінің қандай да бір элементіне сәйкес тек бір ғана элементі бірге (1) тең болса, онда оның элементі 1-ге тең болады.

$$\text{Шешуші матрицада } R_n = \sum_{j=1}^n A^j \quad (1)$$

саны $\leq n$ ағымдары арқылы i -блогінен j -блогіне өтетін байланыстар болады. Сонда R_n матрицасының r_{ij} элементі егер ең кем дегенде осындай бір байланыс болғанда ғана 1-ге тең болады. $n \rightarrow \infty$, $R_n \rightarrow R_\infty$ шегінде жетістік матрицасы i -блогінен j -блогіне ағымдардың кез-келген (шектік) саны арқылы өтетін қандай да бір байланыс бар жоқтығын жазады. Сонымен, егер i - j -дің қандай да бір байланысы болғанда ғана $r_{\infty ij} = 1$ болады екен.

A немесе R_m -ді тасымалдайық, яғни A^T немесе R_n^T $i \rightarrow j$ барлық байланыстарының бағыттарын өзгертеді, өйткені қатарлар бағаналарға айналады және керісінше болады. Рециркуляциялық тізбектілікте тек ғана $i \rightarrow j$ байланыстары емес, сонымен қатар оның тасымалданған түрімен R_∞^T жанасса, онда бірлік R_∞ және R_∞^T - да болған жерлерде ғана сақталады. Қилысу нәтижесі былай жазылады:

$$W = R_\infty \prod R_\infty^T \quad (2)$$

Енді егер блок-сұлбада $i \rightarrow j$ байланысы болғанда ғана $r_{\infty,ji}^T = r_{\infty ji} = 1$ болады. Ендеше тек егер $r_{\infty,ij} = 1$ және $r_{\infty,ji} = 1$, яғни $i \leftrightarrow j$ болғанда ғана $W_{ij} = 1$ болады. Бұл рециркуляциялық тізбектілердің ең болмағанда біреуіне кірмейтін блокты шығарады (кетіреді), өйткені ол блоктан екі бағыттағы да ешқандай кез-келген блокқа байланыс

болмайды. Блоктардан рециркуляциялық тізбектілігінің анықтамасы бойынша оны барлық мүшелері өзара байланысты. Рециркуляциялық тізбектілікке кірмеген және W-да нольдік емес қатары бар кезкелген блок блоктардың рециркуляциялық тізбектілігінің бар екенін көрсетеді. Рециркуляциялық тізбектілердің біреуіне кірмейтін және кіретін, иә шығатын емес кезкелген блок екі рециркуляциялық тізбектілердің арасындағы блоктардың тұйықтағы үзілген тізбектілігіне кіреді. Оны оның алдындағы рециркуляциялық тізбектілік есептелгеннен соң есептейді.

Рециркуляциялық тізбектілікті идентификацияланғаннан кейін оны есептеу мәселесі тұрады. Оны шешудің 2 әдісі бар:

1. Тізбектеп есептеу, яғни бір блокты басқадан кейін бір итерациядағы кез-келген айнымалы ағымдағы өзгеріс бұрынғы бекітілген рұқсат етілген ауытқудан аз болғанға дейін қайталап есептеу.
2. Бірденнен есептеу, яғни тізбектіліктің барлық блоктары бірденнен сандық әдістермен шешіледі. Әдетте процестер бейсызықты болғандықтан итерацияны өндіру қажет болады.

6.5 Параметрлік сезімталдық және процестердің тұрақтылығы

Параметрлік сезімталдық – ол i -ші шығатын шамадан i -інші кіретін параметр бойынша туынды:

$$P_i = \frac{\partial y_i}{\partial x_i}$$

P_i неғұрлым көп болса, соғұрлым берілген фактор шығуға күштірек әсер етеді. Егер P_i өте аз болса, онда сәйкес X_i факторы процеске іс жүзінде әсер етпейді, егер керісінше

болса онда процесті басқару қиындыққа соғады. Шекті жағдай: $P \rightarrow \infty$ ол процестер тұрақсыз болғанда болады.

ХТЖ сезімталдығы – ол жүйенің өзінің параметрлерінің (элементтерінің параметрлері және технологиялық режим параметрлері) өзгерістерінің және сыртқы өрескел әсерлердің әсерінен жүйенің қызмет ету сипаттамаларын өзгерту қасиеті. ХТЖ параметрлерінің өзгеруі (вариациясы) деп оның бастапқы қабылданған мәнінен кезкелген ауытқуды айтады. ХТЖ параметрлерінің өзгеруінің үш негізгі түрі болады:

1) α -вариациялар, яғни жүйенің реттілігін (құрылымын) және бастапқы жағдайда өзгертпейтін параметрлердің вариациялары;

2) β -вариациялар-ол бастапқы жағдайларды өзгертетін параметрлердің вариациялары;

3) λ -вариациялар, яғни жүйенің реттілігін өзгертетін параметрлердің вариациялары.

ХТЖ сезімталдығын жобалау және эксплуатациялау (пайдалану) сатыларында ХТЖ-нің сипаттамаларын жақсарту үшін пайдалануға болады, өйткені бұл сезімталдық өте дәл мәндерді және құрал-жабдықтар үшін запас коэффициентінің оңтайлы мәндерді қажет ететін ХТЖ параметрлерін анықтауға мүмкіндік береді.

6.6 ХТЖ-нің басқарымдылығы және сенімділігі

ХТЖ-нің басқарымдылығы –ол жүйенің басқарудың қажетті мақсаттарына (өнімдердің қажетті құрамы, қажетті өнімділік, өнімдердің қажетті сапасы және т.б.) берілген жүйе пайдаланудың реалды жағдайында өзінде бар басқарудың шектелген кезінде (ресурсында) жету қасиеті.

ХТЖ-нің сенімділігі- ол жүйенің берілген жағдайлардағы және белгілі бір қарқындылық

сипаттамаларында оның кейбір жеке элементтерінің жұмыс істемей қалуына қарамастан қажетті шектерде өзінің эксплуатациялық сипаттамаларын белгілі бір уақыт аралығында немесе әзірлеуде сақтап қалу қасиеті. ХТЖ-нің сенімсіздігі әдетте жүйенің тиімділігін төмендетуге (ХТЖ-нің элементтерінің жиі жұмыс істемей тұрып қалуы, оның салдарынан қажетті өнімді алуға кететін материалдық шығындар күрт артады), сондай-ақ апаттардың пайда болу мүмкіндігіне әкеп соғады.

ХТЖ-нің кедергі қорғағыштығы – ол жүйенің ішкі және сыртқы кедергілер әсер ету жағдайларында да тиімді қызмет ету қасиеті.

ХТЖ – нің тұрақтылығы – ол ХТЖ–нің өрескел әсер ету жағдайларында да қажетті сипаттамалық қасиеттерін сақтап қалу қабілеттігі. ХТЖ-нің әрбір сипаттамалық қасиеті тұрғысынан бір өрескел қатысты да тұрақтылығы, басқа өрескел қатысты оның тұрақсыздығы да байқалуы мүмкін. ХТЖ- нің күрделілігі –ол 1-ден n-ге дейін тұратын, және элементтердің әрқайсысының күрделілігі l_i болатын жүйенің ХТЖ-ні сипаттаушы шамасында барлық жүйенің күрделілігі:

$$L = \sum_{i=1}^n l_i k_i$$

мұндағы: L -ХТЖ-нің күрделігін бағалайтын шама.

k_i -ХТЖ-ге кіретін i -типті элементтердің саны.

6.7 ХТЖ-нің эмергенттілігі және интерәкттілігі

ХТЖ-нің эмергенттілігі – ол жүйенің осы жүйені түзетін жеке элементтерінің қасиеттеріне өзгеше жаңа қасиеттерді ие болу қабілеттілігі.

ХТЖ-нің интерәкттілігі – ол жүйені түзетін элементтердің жүйе қызмет ету кезінде бір-бірімен әрекеттесу қабілеттілігі.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (6):

1. Процестердің параметрлік сезімталдығы деген нені білдіреді?
2. ХТЖ-ның сезімталдығы деген нені білдіреді?
3. ХТЖ-ның басқарымдылығы мен сенімділігі туралы не айтуға болады?
4. ХТЖ-ның тұрақтылығы дегеніміз не?
5. ХТЖ-ның күнделігі дегеніміз не?

7 ХТЖ-нің символикалық математикалық моделі

ХТЖ-нің символикалық математикалық моделі - ол формулалар, теңдеулер, операторлар, логикалық жағдайлар және теңсіздіктер түріндегі математикалық қарым-қатынастардың жиынтығы. Олар ХТЖ-нің күйінің сипаттамаларын (жүйенің шығуындағы технологиялық ағымдардың күйінің физикалық параметрлері) жүйенің кіретін технологиялық ағымдарының параметрлеріне байланысты анықтайды.

Егер ХТЖ-ні оны түзетін жеке элементтердің жиынтығы ретінде қарастырсақ, онда ХТЖ-нің символикалық математикалық моделін жеке элементтердің символикалық моделдерінің және осы элементтер арасындағы технологиялық байланыстар теңдеулерінің жиынтығы ретінде көрсетуге болады:

$$\left. \begin{aligned} \bar{Y}_i &= \bar{F}_i(\bar{X}_i, \bar{K}_i, \bar{V}_i) \\ \bar{H}_i(\bar{X}_i, \bar{Y}_i, \bar{K}_i) &\geq 0 \\ \bar{Y}_k &= \bar{X}_n \end{aligned} \right\}$$

мұндағы: $\bar{X}_i(\bar{Y}_i)$ -кіретін (шығатын) технологиялық ағымдардың күйінің параметрлерінің векторлары; \bar{k}_i -ХТЖ –нің i -ші элементінің параметрлерінің векторы; $i = 1, N$ - ХТЖ-нің элементтерінің саны; k және n - бір технологиялық ағыммен өзара байланысты элементтердің нөмірлері; H_i –ХТЖ-нің элементтері мен ағымдарының күйлерінің технологиялық шектеулерінің вектор функциясы. \bar{V}_i -сыртқы ортаның параметрлерінің векторы.

7.1 ХТЖ-нің иконографтық математикалық моделдері

ХТЖ-нің иконографтық математикалық моделдері- ол иә жүйенің сандық сипаттамаларын анықтауға болатын ХТЖ-нің технологиялық немесе ақпараттық топологиясының сапалық қасиеттерінің графикалық көрінісі; иә өзінің мәні жағынан таза математикалық болатын ХТЖ-нің параметрлері мен айнымалыларының арасындағы функционалдық қарым-қатынастардың графикалық көрінісі; иә ХТЖ-нің символикалық математикалық моделінің теңдеулері мен ақпараттың айнымалыларының арасындағы логика ақпараттық байланыстардың графикалық көрінісі. Иконографтың математикалық модельдерді пайдалану, талдаудың синтездің және күрделі ХТЖ-лерді оңтайландырудың

қиын мәселелерін шешуді принциптік түрде жеңілдетуге мүмкіндік береді.

Топологиялық модельдер: ағымдық граф, параметрлік ағымдық граф, ХТЖ-нің материалдық графтары (ЖПАГ, КМПГ, ЭМПГ), циклдік ағымдардық граф, құрылымдық граф.

Ағымдық граф – ол берілген ХТЖ-нің бір типті біріктірілген ағымдарының немесе физикалық ағымдарының топологиялық моделі. ХТЖ-нің ағымдық графтарының үш тобын көрсетуге болады: параметрлік ағымдық граф (ПАГ), материалдық ағымдық графтар (МАГ) және жылулық ағымдық графтар (ЖАГ).

ХТЖ-нің параметрлік ағымдық графы. ХТЖ-нің физикалық ағымдарының параметрлер жүйесінің элементтерінің түзелетінін көрсететін топологиялық моделі болып табылады. ПАГ-тің төбелері сапалық және (немесе) сандық түрде физикалық ағымдардың параметрлерін түзетін технологиялық операторлары болып табылатын элементтерге сондай-ақ ХТЖ-нің физикалық ағымдарының көздері науаларына сәйкес келеді. Графтың доғалары жүйенің физикалық ағымдарына сәйкес келеді. ПАГ-тің әрбір доғасымен кейбір теріс еммес сан π_i -осы доғаның параметрлерлігін салыстырады. Граф доғасының параметрлігі сәйкесті ХТЖ-нің физикалық ағымының параметрлігіне тең. Жалпы жағдайда күрделі ХТЖ-нің ПАГ-тің барлық доғалары бірдей параметрлі болады.

ХТЖ-нің материалдық ағымдық графтары физикалық ағымдардың жалпы массалық шығыны бойынша графтар (ЖПАГ), қандай да бір химиялық компоненттің жалпы массалық шығыны бойынша графтар (КПАГ) және қандайда бір химиялық элементтердің графтары (ЭПАГ) болып бөлінеді.

ЖПАГ-тің төбелері физикалық ағымдардың жалпы массалық шығынын трансформалайтын жүйенің элементтеріне, физикалық ағымдардың көздерімен науаларына сәйкес келеді. ЖПАГ-доғалары бірінші типтегі біріктірілген материалдың ағымдарына сәйкес келеді. КПАГ-ың төбелері химиялық компоненттің массалық шығынын трансформалайтын ХТЖ-нің элементтеріне, жүйенің осы химиялық компонентінің сыртқы және ішкі көздері мен ағындарына сәйкес келеді. КПАГ-тің доғалары екінші типтегі біріктірілген материалдарын ағымдарға сәйкес келеді.

Жылулық ағымдық графтың (ЖАГ) төбелері физикалық ағымдардың жылулық шығындарын өзгертетін ХТЖ-нің элементтеріне, ХТЖ-нің жылулық энергиясының сыртқы, ішкі көздеріне және ағындарына сәйкес келеді. ЖАГ-тің доғалары жүйенің біріктірілген жылулық ағымдарына сәйкес келеді. ЖАГ-тің доғалары жүйенің біріктірілген жылулық ағымдарына сәйкес келеді.

ХТЖ-нің циклдік ағымдық графы (дұрысырақ айтқанда циклдік МАГ немесе циклдік ЖАГ) – ол ЖПАГ, КПАГ және ЭПАГ сәйкес МАГ-теен алынатын немесе көздердің төбелерін және стоктардың төбелерін бір жалпы (нөлдік) төбеге біріктіретін ЖАГ-теен алынатын байланысқан граф.

ХТЖ-нің құрылымдық графы (ҚАГ)-гидравликалық және жылулық процестерді, талдағанда жүйенің кейбір қарапайым компоненталарының (потенциалдық және кинетикалық энергияның көздері, ХТЖ-нің энергиясын шашырататын регисторлар немесе кедергілер және т.б.) өзара байланысын көрсететін топологиялық модель.

Жалпы жағдайда параметрлері жинақталған жүйенің қарапайым идеалдік компонентінің полюстік теңдеуі мына түрде болады:

$$Y(s) = K(s)X(s) \quad (1)$$

мұндағы: s - Лаплас түрленуінің кешендік айнымалысы; $k(s)$ –компоненттер қасиетін сипаттайтын беріп жіберу коэффициенті (кешендік өтімділік); $Y(s)$ және $X(s)$ тізбектелген $y(f)$ және параллельдік $x(f)$ айнымалылар үшін Лаплас бойынша көрсетулер (көріністер). ХТЖ-нің әрбір қарапайым идеалдық компонентіне құрылымдық графтың бұтағы – осы компонентаның полюстік графы жауапты болады.

Құрылымдық графтың төбелері параллельдік айнымалылардың тораптық мәндеріне, яғни графтың базалық төбесіне қатысты өлшенген параллельдік айнымалылар мәндеріне жауапты болады. Графтың базалық төбесі ХТЖ-нің параллельдік өлшеулердің қандай да бір базалық нүктесіне (мысалы, атмосфералық қысым, абсолюттік моль температурасы) сәйкес келеді. ХТЖ-нің құрылымдық графының әрбір j -ші бұтағына немесе компонентаның полюстік графына қандай да біртізбектілік айнымалы $y_i(t)$ және ХТЖ-нің берілген қарапайым идеалдық компонентаның қандай да бір параллельдік айнымалысы сәйкес келеді. Осы параллельдік компонентаның $x_j(t)$ шамасы берілген сы мен графтық паралелдік айнымалы төбесінің "тораптық" мәндерінің айырмасына тең.

Графтың әрбір i -ші төбесінің (базалықтан басқасы) өзіндік өткізгіштігі болады, ал графтың екі аралас төбелерінің өзаралық өткізгіштігі болады.

ХТЖ компоненттерінің жүйесінің тізбектелген және параллельдік айнымалы полюстік теңдеулер үшін жүйенің құрылымдық графында жылулық және термодинамикалық процестерін зерттегенде осы айнымалылардың негізгі қасиеттерін көрсететін теңдеулердің 2 түрі дұрыс болады – жүйелердің тізбектелген айнымалылары үшін төбелердің

теңдеулері және параллельдік айнымалылары үшін циклдердің немесе контурлардың теңдеулері. ХТЖ-нің құрылымдық графының әрбір k -шы төбесінде жүйенің тізбектелген айнымалылары үшін келесі төбелердің теңдеуі дұрыс болады:

$$\sum_{j=1}^n a_{kj} y_j(t) = 0 \quad (2)$$

мұндағы, $y_i(t)$ -графының j -шы бұтағына сәйкес тізбектелген айнымалы; \bar{j}, n -құрылымдық граф бұтақтарының саны; a_{kj} -құрылымдық граф инциденциясы матрицасының элементі.

ХТЖ-нің құрылымдық графының k -шы циклы (контур) үшін ХТЖ-нің параллельдік айнымалыларына циклдердің немесе контурлардың теңдеуін жазған дұрыс:

$$\sum_{j=1}^n m_{jk} x_j(t) = 0 \quad (3)$$

мұндағы, $y_i(t)$ графтың j -шы бұтағына сәйкес тізбектелген айнымалы; $j = 1, n$ - граф бұтақтарының саны; m_{jk} -құрылымдық граф циклдер матрицасының құрылымдық графтағы төбелердің теңдеуі (2) мен контурлардың теңдеуі (3) ХТЖ-нің жүйелік компоненттерінің полюстік айнымалылар арасындағы өзара байланысты көрсетеді. ХТЖ-нің символикалық математикалық моделі құрылымдық графтың төбелерінің (2) және контурларының (3) және жүйелік

компоненталардың полюстік тәуелсіз теңдеулерінің (1) жиынтығы болып табылады.

Ақпараттық – ағымдық мультиграф (ЛАМГ), ақпараттық-граф (ациклдік, циклдік, екі дольдік).

ХТЖ-нің ақпараттық – ағымдық мультиграфы (ААМГ) –жүйенің жеке элементтерінің символикалық математикалық модельдерінің арасындағы ақпараттық өзара әрекеттесуді көрсететін топологиялық модель. ААМГ-нің төбелері элементтердің символикалық математикалық модельдеріне немесе элементтердің ақпараттық операторларына, ХТЖ-нің ақпараттық айнымалыларының көздері мен қабылдағыштарына сәйкес келеді. ААМГ-нің бұтақтары ХТЖ-нің бос (еркін) және базистік ақпараттық айнымалыларының бағытталған ақпараттық ағымдарын көрсетеді.

ААМГ-нің топологиясы бойынша жүйенің символикалық математикалық моделін анық түрде жасамай-ақ ХТЖ-нің еркіндік дәрежесінің санын анықтауға болады. ХТЖ-нің еркіндік дәрежесінің саны мультиграфтың ақпараттық айнымалыларының инциденттік көздерінің ақпараттық ағымдарының санына тең.

Ақпараттық граф ХТЖ-нің моделінің теңдеулерінің шығатын (шығу) айнымалыларының қандай да-бір белгілі жиынтығында ХТЖ-нің моделінің теңдеулерінің жүйесін шешу алгоритмін көрсетеді. Ақпараттық граф бағыттылған граф болады. Ақпараттың графтың төбелері ХТЖ-нің математикалық моделінің теңдеулеріне, ақпараттардың көздері мен қабылдағыштарына, ал графтың бұтақтары (тармақтары) – ХТЖ-нің ақпараттық айнымалыларына сәйкес келеді. ХТЖ-нің математикалық моделінің теңдеулер жүйелерінің ақпараттық графтары ациклдік те, циклдік те болуы мүмкін.

ХТЖ-нің математикалық моделінің теңдеулер жүйесінің ациклдік ақпараттық графында бірде-бір тұйық контур болмайды және жүйенің өзара бағынған теңдеулеріне декомпозицияланатыны болатын шешудің стратегиясына сәйкес келеді.

ХТЖ-нің математикалық моделінің теңдеулер жүйесінің циклдік ақпараттық графында ең болмағанда бір тұйық контур болады және теңдеулердің ең болмағанда бір өзара тұйық жүйесі болатын шешудің стратегиясына сәйкес келеді.

Екідольдік ақпараттық граф (ЕАГ) ақпараттық айнымалылар мен теңдеулердің өзара байланысын сипаттайтын символикалық математикалық моделдің ақпараттық құрылымын көрсетеді.

7.2 ХТЖ-нің сигналдық графы

ХТЖ-нің сигналдық графы – ХТЖ-нің математикалық моделінің теңдеулерінің сызықтық немесе сызықтандырылған жүйелеріне және жүйенің айнымалылар (сигналдар) арасындағы себеп-салдарын көрсететін, бағытталған граф. Сигналдық граф төбелері ХТЖ-нің сигналдарына (ақпараттық айнымалыларына), ал тармақтары осы сигналдардың арасындағы байланысты сипаттайтын коэффициенттерге немесе берілу функцияларына сәйкес келеді. Сигналдық граф төбелері-көздері тәуелсіз (еркін) ақпараттық айнымалыларды, төбелері-жинағыштары ХТЖ-нің тәуелді (базистік) ақпараттық айнымалыларын көрсетеді.

Кіретін де, шығатын да тармақтары инцидентті болатын сигналдық графтың төбелері аралас төбелер деп аталады. Аралас төбелер, төбелер- жинағыштар сияқты

ХТЖ-нің тәуелді айнымалыларына сәйкес келеді және тәуелді төбелер деп аталады.

Сигналдық графтың тәуелді төбелері үшін негізгі теңдеу мынадай болады:

$$X_k = \sum_{i=1}^N a_{ki}$$

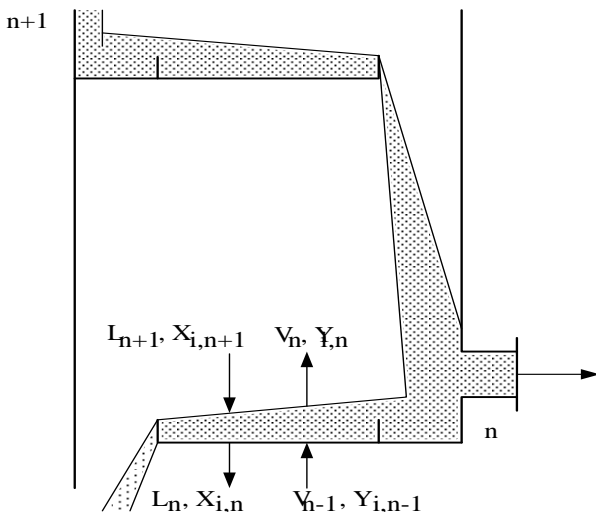
мұндағы: x_k -графтың k төбесіндегі сигналдың мәні; $i = 1, n - k$ төбесімен араласқан граф төбелерінің саны; a_{ki} – k төбесіне кіретін тармақтың берілу коэффициенті.

Ректификациялық колоннаның моделі: ректификаципроцесін анықтау, ректификациялық колонна тәрелкесіндегі сұйықтықтар және бұлардың ағымдарының сұлбасы. Ректификация процесі деп бірнеше реттік булау және конденсациялау жолымен қоспаларды бөлудің термиялық тәсілін айтады. Бұл процесс кезінде жылу және масса алмасулары болады. N тәрелкесі бар, және оларды M компоненттерден тұратын қоспаның бөлінуі болатын тәрелкалық ректификациялық колоннаны қарастырайық. Құрамы Z_{in} мөлшері F_n бастапқы ағым колоннаның n -ші тәрелкесіне беріледі. Колоннаның жоғары жағынан құрамы X_{D_i} дистилляттың D , ал колоннаның төменгі жағынан құрамы X_{W_i} кубтың қалдық W мөлшерінде алынады. Ректификациялық колонна моделі келесі тұжырымдарға негізделген.

1. Бу фазасы идеалді болады.

2. Тәрелкедегі сұйықтық толық араласқан болады.

Колонна тәрелкесіндегі ағымдар сұлбасы суретте көрсетілген(сурет 21).



21-сурет. Колонна тәрелкесіндегі ағымдар сұлбасы

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (7):

1. ХТЖ-ның эмирженттілігі және интерэктілігі туралы не айта аласыз?
2. ХТЖ-ның символикалық математикалық моделін қарастырыңдар.
3. Топологиялық модельдердің ағындық графтарын айтыңдар, қарастырыңдыр.

8 Ректификациялық колоннаны математикалық түрде сипаттау (жазу)

Математикалық түрде жазу келесі теңдеулерден тұрады:

1. Колонна тәрелкесіндегі жалпы лекториалдық баланс теңдеуі:

$$V_{n-1} + L_{n+1} + F_n - L_n - S_n = 0 \quad (1)$$

2. Компонент бойынша материалдық баланс теңдеуі:

$$V_{n-1}Y_{i,n-1} + L_{n+1}x_{i,n+1} + F_n z_{in} - V_n Y_{in} - L_n x_{in} = 0 \quad (2)$$

3. Жылу балансының теңдеуі:

$$V_{n-1}H_{n-1} + L_{n+1}h_{n+1} + F_n h_n^F - V_n H_n - L_n h_n - S_n h_n^S = 0 \quad (3)$$

4. Фазалық тепе-теңдік теңдеуі:

$$Y_{in}^* = K_{in} x_{in} \quad (4)$$

5. Стехиометрлік қарым-қатынастар теңдеуі:

$$\sum_{i=1}^M Y_{in} = 1, \quad \sum_{i=1}^M x_{in} = 1 \quad (5)$$

мұндағы: X, Y, Z- сұйықтық, бу және сыртқы ағым құрамдары.

Егер колоннаның тәрелкелерінде тепе-теңдік орнықпаса, онда тәрелкеден кететін будың құрамы тәрелкенің тиімділігі арқылы былайша анықталады:

$$(Y) = (Y_{n-1}) + [E_T](Y^* - Y_{n-1}) \quad (6)$$

мұндағы (Y_{n-1}) - тәрелкеге түсетін құраманың векторы, Y^* - ші тәрелке үстіндегі будың тепе-теңдік құрамының

векторы, $[E_T]$ тәрелке тиімділігінің матрицасы, оның түрі тәрелкедегі сұйықтың ағымының құрылымына тәуелді болады және идеалді ығыстыру үшін мынаған тең:

$$[E_T] = \frac{L}{V} \left(\exp \left\{ \frac{V}{L} [E_1][m] \right\} - [I][m]^{-1} \right) \quad (7)$$

мұндағы: $[E_1]$ - локальдік тиімділік матрицасы, $[m]$ - тепе-теңдік тәуелділіктің сызықты аппроксимациясының матрицасы.

$$Y(x) - Y(x^0) = [m(x^0)](x - x^0)$$

(3) –теңдеудегі H және h бұ мен сұйықтың сәйкесті энтальпиялары, олар мынадай өрнектермен анықталады:

$$H = \sum_{j=1}^M Y_j H_j^0 \quad (8), \quad h = \sum_{j=1}^M x_j H_j^0 \quad (9)$$

(4)-теңдеудегі тепе-теңдік константасын K_{in} ашсақ мынадай болады:

$$Y_i = \frac{\gamma_i x_i P_i^0(T)}{P} \quad (10)$$

мұндағы: γ - құрам мен температураның функциясы ретінде анықталатын активтілік коэффициенті, $P_i^0(T)$ - таза i -ші компоненттің буларының температураға тәуелді қысымы, ол мына теңдеумен анықталады:

$$\ln P_i^0(T) = A_1 + \frac{A_2}{T} + A_3 T + A_4 \ln(T) \quad (11)$$

мұндағы P_i^0 -атм. бойынша, алТ-Кельвин бойынша өрнектелген.
(1)-(11)-теңдеулерінің жүйесі тәрелкелік колоннадағы ректификация процесінің математикалық сипаттамасы болып табылады. Ол бейсызықты, сондықтан оны шешу үшін итерациялық әдістер пайдаланады.

8.1 Берілген сыртқы жағдайларда модельдеу процесі

Модельдеу процесі теңдеулер жүйесін берілген сыртқы жағдайларда шешу болып табылады. Сыртқы жағдайлардың 2 түрі (типi) болады:

1. Тексеру есептерін (берілген конструкциядағы колонка жұмысының режимдерін есептеу) шешу үшін сыртқы жағдайлар. Сыртқы жағдайлар мыналар болады:

- Қоректендіретін ағымның құрамы мен мөлшері;
- Конструкциялық параметрлер - колонка диаметрі,

тәрелкелер саны, тәрелкеаралық қашықтық.

Тексеру есебін шешкенде оңтайлы флегма саны, қоректендіретін ағымның кіру орны, бөлу өнімдерінің құрамы, колонка бойынша концентрация және температуралардың профильдері анықталады.

2. Жобалық есептерді шешкенде колонканың тәрелкелер саны, минимумдік шығынға және қажетті сападағы мақсаттың алуға сәйкесті флегма саны мен қоректендіретін ағымның кіру тәрелкесі, колонка диаметрі, тәрелкеаралық қашықтық, тәрелкелердің түрі және олардың жұмыс істеу қабілеттері, колонка қабырғасының қалыңдығы, бу мен сұйықтың шығыны, қыздырғыш және колонна дефлегматорының жылулық жүктемесі, бөліну өнімдерінің құрамы анықталады.

8.2 Колонна диаметрін және тәрелкеаралық қашықтықты есептеу

Колонка диаметрін мына формуламен анықтайды:

$$D = \sqrt{\frac{4V}{\pi w_{\max}}} \quad (12)$$

$$\text{мұндағы: } w_{\max} = c_{\max} \sqrt{\frac{\rho_{\text{жс}} - \rho_n}{\rho_n}} \quad (13)$$

$$c_{\max} = 8,47 * 10^{-5} [K_1 C_1 - C_2 (\lambda - 35)] \quad (14)$$

$$\lambda = \frac{0,65L}{\rho_{\text{жс}}} \sqrt{\frac{K_1 C_1}{V}} \sqrt{\frac{\rho_{\text{жс}} - \rho_n}{\rho_n}} \quad (15)$$

Есептелген диаметрге байланысты тәрелкеаралық қашықтық анықталады:

D	ΔН, м
D ≤ 0.8	0.2
0.8 ≤ D ≤ 1.6	0.35
1.6 ≤ D ≤ 2.0	0.4
2.0 < D ≤ 2.4	0.5
2.4 < D ≤ 3.0	0.75
3.0 < D	0.75

8.3 Тәрелкелердің жұмыс істеу қабілеттілігін есептеу

Алынған тәрелкелердің типі (түрі) үшін есептелген диаметр мен тәрелкеаралық қашықтықта олардың жұмыс істеу қабілеттілігін тексереді, яғни сұйықтықтың бұмен кететін мөлшерін анықтайды:

$$e = \frac{A(0.052h_0 - 1,72)}{H\beta\psi^2} \left(\frac{w}{\varepsilon_{эф}m} \right)^{3,7} \quad (16)$$

мұндағы: h_0 - барботаж тереңдігі, m -коэффициент, $\psi=0,9$, β және A коэффициенттер, w -будың жылдамдығы, H -тәрелкеаралық қашықтық, $\varepsilon_{эф}$ - тәрелкенің тиімді (эффektivті) жұмыстық ауданы.

Сұйықтық құятын құрылғыда болатын уақыты мынадай болады:

$$\tau = \frac{3600V_{пер}}{BL_V}, \quad \tau_{дон} = 8 - 6 \frac{h'}{H} \quad (17)$$

ал сұйықтың құятын құрылғыдағы ағысының шамасы мынадай болады:

$$Y = \left(4.5 \frac{L}{\Delta h} - 0.36 \right) \sqrt{\frac{2}{g} (H + h_n + 1.7\Delta h - h')} \quad (18)$$

(17) және (18) –теңдеулердегі B -төгетін тақтайшаның ұзындығы, L_V - төгетін тақтайшаның бірлік ұзындығындағы сұйықтықтың шығыны, $V_{пер}$ -төгілудің көлемі, h' - төгетін құрылғыдағы сұйықтың биіктігі. h_n - төгетін тақтайша биіктігі, Δh - төгілімнің үстіндегі сұйықтықтың биіктігі.

Колонна қабырғасының қалыңдығын S колонналар диаметріне D , колоннадағы қысымға P және кубтың максималдық температурасына байланысты есептейді:

$$S = \frac{DP}{(296.8 - 0.1866(T_{куб} - 273,2))} \quad (19)$$

Дистилляттың, кубтық қалдықтың, сондай-ақ колоннаның жоғары жағынан және кубтың алынған бу ағымдарының құрамдары бойынша қайнатқыштың Q_k және Q_d дефлегматордың жылулық жүктемелері анықталады:

$$Q_k = \left(\sum_{i=1}^M r_{ucn,i}^0 x_{wi} \right) V_1 \quad (20),$$

$$Q_d = \left(\sum_{i=1}^M r_i^0 Y_{Ni} \right) V_N, \quad (21)$$

мұндағы: r_i^0 -і-ші компоненттің булану жылуы, x_N – кубтық қалдықтың құрамы, Y_N - колоннаның жоғары жағындағы бұдың құрамы.

8.4 Қайнатқыштарды математикалық түрде жазу (сипаттау)

Колоннаның қайнатқышының гидродинамикалық моделі ретінде идеалдық араластыру моделін алады. Бұды алу тәсіліне байланысты қайнатқыштарды: парциалдық, толық буландырғыш, аралық типті, өткір буы бар деп бөледі.

Парциалдық қайнатқыштардың математикалық сипаттамасы – бөлінетін қоспаның әрбір компоненті үшін баланстық теңдеулердің жүйесі:

$$L_1 x_j^{(1)} - L_0 x_j^{(0)} - V_0 Y_j^{(0)} = 0; \quad j = 1, 2, \dots, k$$

Жылулық баланс теңдеуі:

$$L_1 h^{(1)} - L_0 h_0 - V_0 H_0 + Q = 0 \quad (22)$$

Жалпы материалдық баланс теңдеуі:

$$L_1 - L_0 - V_0 = 0 \quad (23)$$

Кететін будың құрамы қайнатқыштағы сұйықтықтың құрамына тепе-теңдік ретінде анықталады.

$$Y_j^{(0)} = K_j^{(0)}(x_j^{(0)}, \dots, T)x_j^{(0)}; \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (24)$$

Толық буландырғыш қайнатқыштың математикалық моделі парциалдық қайнатқыштың математикалық моделінен тек ғана бу құрамын анықтау тәсілі бойынша өзгеше болады. Толық буландырғыш қайнатқыш үшін будың құрамы сұйықтың құрамымен бірдей:

$$Y_j^{(0)} = x_j^{(0)} \quad (25)$$

Аралық типтегі қайнатқыш үшін будың құрамы мына теңдеумен анықталады:

$$Y_j^{(0)} = \eta^0 Y_{pj}^{(0)} + (1 - \eta^0)x_j^{(0)}; \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (26)$$

мұндағы: η^0 - қайнатқыштың бөлінуінің тиімділігі. Парциалдық қайнатқыш үшін ол 1-ге жақын, ал толық буландырғыш қайнатқыш үшін ол 0-ге жақын.

Өткір буы бар қайнатқышта барботажаз тереңдігін кететін бу сұйықтықпен тепе-теңдікте болатындай етіп тандайды. Оның математикалық моделінен бөлінетін қоспаның әрбір компоненті үшін баланстық теңдеулер жүйесі болады:

$$L_1 x_j^{(1)} - L_0 x_j^{(0)} - V_0 Y_j^{(0)} = 0; \quad j = 1, 2, \dots, k; \quad j \neq 1 \quad (27)$$

$$L_1 x_l^{(1)} - L_0 x_l^{(0)} - V_0 Y_l^{(0)} + V_S Y_{Sl} = 0; \quad (Y_{Sl} = 1) \quad (28)$$

мұндағы: (28) - өткір бұл кубты қыздыруға пайдаланатын l компоненті бойынша балансты анықтайды. Оған қоса математикалық моделге жалпы жылулық баланстың теңдеуі:

$$L_1 h_1 - L_0 h_0 - V_0 H_0 + V_S H_S = 0 \quad (29)$$

және жалпы материалдық баланс теңдеуі:

$$L_1 - L_0 - V_0 + V_S = 0 \quad (30)$$

сондай-ақ кететін будың құрамын анықтайтын теңдеулер кіреді. Ондай теңдеулер ретінде тепе-теңдік бу үшін (24) – теңдеу алынады.

8.5 Конденсаторлар

Конденсатор тағайындалуы: колоннаны суландыру үшін флегма алу, сондай-ақ өнімнің (дистилляттың) буларын конденсациялау. Бұл фракцияларды бөлу парциалдық конденсаторларда (дефлегматорларда) болады. Оларда колоннаның үстіңгі жағында кетіретін булардың толық емес конденсациясы және өнімді жеңіл компоненттермен қосымша байытуға болады. Дистилляттың конденсациясы қосымша конденсаторда жүргізіледі.

Толық конденсаторлардың математикалық моделінде компоненттер бойынша баланстардың теңдеулерінің орнына концентрациялардың теңдік жағдайлары болады:

$$Y_j^{(N)} = x_j^{(N+1)} = Y_j^{(N+1)}; \quad j=1,2,\dots,k \quad (31)$$

мұндай конденсаторда алынатын *флегма* температурасы оның булану температурасынан төмен болады, яғни толық конденсациялау үшін флегманы қанықтыра суытады. Сондықтан толық конденсаторды есептегенде колоннаны суландыруға берілетін *флегманың* жылу мөлшерін анықтау мәселесі тұрады. Оны шешу үшін конденсатордың жылулық балансының теңдеуі пайдаланылады:

$$V_N H_N - (L_{N+1} + V_{N+1}) h_{N+1} - Q_{N+1} = 0 \quad (32)$$

Конденсатордың жалпы материалдік балансының теңдеуі:

$$V_N - L_{N+1} = 0 \quad (33)$$

Парциалдік конденсатордың математикалық моделінде барлық компоненттер үшін баланстық теңдеулер болады:

$$V_N Y_j^{(N)} - L_{N+1} x_j^{(N+1)} - V_{N+1} Y_j^{(N+1)} = 0; \quad j=1,2,\dots,k \quad (34)$$

Жылулық баланс теңдеуі:

$$V_N H_N - L_{N+1} h_{N+1} - V_{N+1} H_{N+1} - Q_{N+1} = 0 \quad (35)$$

Жалпы материалдік баланс теңдеуі:

$$V_N - L_{N+1} - V_{N+1} = 0 \quad (36)$$

және тепе-теңдік жағдайлары:

$$Y_j^{(N+1)} = Y_j^{(N)} \quad (37)$$

Парциалдық конденсатор үшін колоннаны суаруға беретін флегманың температурасы оның қайнау температурасына тең. Сондықтан оның жылу мөлшері конденсирленген сұйықтың құрамымен анықталды.

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (8):

1. Ректификациялық колоннаның тәрелкелеріндегі тиімділікті бағалауды қалай анықтауға болады?

2. Ректификациялық колоннаның тепе-теңдік коэффициентін қалай анықтауға болады?

3. Химиялық реакцияның берілген сыртқы жағдайлары бойынша процесті модельдеу туралы айтыңдар.

4. Колонка диаметрі мен тәрелкеаралық қашықтарын қалай есептейді?

9 Ректификациялық колонналардың тәрелкелеріндегі масса тасымалдаудың тиімділігін бағалау

Оны анықтау үшін тәрелкенің тиімділігі деген ұғым (Мэрфи бойынша тәрелкенің п.э.к.) енгізіледі, ол мынаған тең:

$$\eta_T = \frac{Y^{(i)} - Y^{(i-1)}}{Y_p - Y^{(i-1)}} \quad (1)$$

мұндағы: $Y^{(i)}$ - i -ші тәрелкеден кететін будың орташа құрамы; $Y^{(i-1)}$ - i -ші тәрелкеге түсетін будың құрамы; Y_p - будың тепе-теңдік құрамы.

η_T шамасы тәрелкедегі тепе-теңдікке жету дәрежесін сипаттайды. Ол тек ғана массатасымалдау коэффициентіне емес, сонымен қатар масса алмасатын кеңістіктегі сұйықтың (L) және бу (V) ағымдарының құрылымына да тәуелді болады. Ағымдардың құрылымынан сұйықтың әртүрлі локалдік (жергілікті) құрамдары болады және оларға сәйкес будың да $y^{(i)}$ $n_y^{(i)}$ құрамдары болады. Оларға сәйкес тәрелкеден кететін будың құрамы да өзгереді. Ол кезде тәрелке тиімділігі η_T масса тасымалдау коэффициентінің және тәрелкедегі бу мен сұйықтықтың ағынының әртүрлі құрылымы үшін фазалардың шығынының функциясы ретінде анықталады.

Идеалдық ығыстыру режиміндегі бу ағымының қозғалысы үшін:

$$\frac{\delta V}{\delta S_T} \frac{dY_j^{(i)}}{dh} - g_{lj}^{(i)} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, M-1 \quad (2)$$

мұндағы: $\delta v / \delta s_T$ -тәрелкенің масса алмасу кеңістігі жағдайын қанағаттандыратын бойынша бу ағымының таралуы, ол мына шартты қанағаттандырады:

$$\int_0^{l_T} \int_0^{b_T} \frac{\delta V}{\delta S_T} db dl = V \quad (3)$$

ал $\vec{g}^{(i)}$ - масса тасымалдаудың локальдік жылдамдықтарының векторы. Ол массатасымалдаудың көлемдік коэффициенттерінің матрицасымен байланысты болады:

$$\vec{g}_i = [K_{0ya}] (\vec{Y}_p - Y^{(i)}) \quad (4)$$

(4) – теңдеу мынадай шектік жағдайларда $Y_j^{(i)}(0) = Y_j^{(i-1)}$, $j=1,2,\dots,m-1$ және мынадай қарым-қатынас алынады:

$$\delta V / \delta St (Y_j^i - Y_j^{(i-1)}) = h r_0 \{ \quad (5)$$

бұл тәрелкенің элементарлық ауданы δSt болатын массаалмасу кеңістігінің кететін будың локалдік құрамын анықтайды.

Тәрелкеде сұйықтықты идеалдік араластыру режимінде ректификациялық колоннаның i -ші тәрелкесінде материалдік баланс теңдеуі маныдай болады:

$$L(x^{(i+1)} - x^{(i)}) = V(Y^{(i)} - Y^{(i-1)}) \quad (6)$$

мұндағы: $x^{(i+1)}$ – $(i+1)$ - тәрелкесінде ағатын сұйықтықтың құрамы; $y^{(i-1)}$ – i -ші тәрелкеге келетін (түсетін) будың құрамы; $y^{(i)}$ – i -ші-тәрелкеден кететін будың орташа құрамы.

Тәрелкенің тиімділігі шамасын еңгізіп, мынаны жазуға болады:

$$L(x^{(i+1)} - x^{(i)}) = V\eta(Y_p - Y^{(i-1)}) \quad (7)$$

Идеалдік араластыру моделіне сәйкес массаалмасатын кеңістіктің барлық нүктесіндегі сұйықтың құрамы бірдей, ендеше будың орташа құрамы $y^{(i)}$ локалдікке тең болады.

$$Y^{(i)} = Y^{(i)} \quad (8)$$

Сонда (6) – (8)-теңдеулерден:

$$\eta = Y^{(i)} - Y^{(i-1)} / Y_p - Y^{(i-1)} \quad (9)$$

яғни тәрелкеде сұйықтықты идеалдік араластырғанды тәрелке тиімділігі (Мерфи бойынша п.э.к.) массатасымалдау тиімділіктігіне тең:

$$\eta_T = \eta_m \quad (10)$$

Тәрелкедегі сұйықтықты идеалдік ығыстыру режимінде:

$$Ldx^{(i)}/dl = V/L_t(Y^{(i)} - Y^{(i-1)}) = -V/L_t * \eta_n(Y_p - Y^{(i-1)}) \quad (11)$$

мұндағы l – сұйықтың ағымы бойындағы ағындық координаты;

l – тәрелкедегі сұйықтықтың жолының ұзындығы; η_n – тәрелкенің локалдік тиімділігі.

Сұйықтықтың i -ші-тәрелкеден шығытын құрамы $x^{(i)}$, ал тәрелке шектеулеріндегі будың тепе-теңдік құрамысыздықты тәуелділікте болсын:

$$Y_p = mx + b \quad (12)$$

Сонда (11)-теңдеу мынадай түр алады:

$$Ldx^{(i)}/dl = -V/L_t \eta_n (Y_p(x^{(i)} + m(x^{(i)} - x^{(i)})) - Y^{(i-1)}) \quad (13)$$

немесе:

$$d(x^{(i)} - x^{(i)})/dl + V\eta_n m/L_t (x^{(i)} - x^{(i)}) + V\eta_n/L_t (Y_p(x^{(i)} - Y^{(i-1)})) = 0 \quad (14)$$

Белгілеулер енгізейік:

$$A = V\eta_n m/L_t \quad (15)$$

$$B = V\eta_n m/L_t (Y_p(x^{(i)} - Y^{(i-1)})) \quad (16)$$

Сонда (14) – теңдеу мынадай болады:

$$d(x^{(i)}-x^{(i)})/dl+A(x^{(i)}-x^{(i)})+B=0 \quad (17)$$

Сызықты біртекті емес (18)-ші теңдеуді бастапқы (: $\bar{x}^{(i)}-x^{(i)}$) айнымалысы бойынша шешу қажет. Ол үшін алдынала оған сәйкес біртекті теңдеуді шешу керек.

$$(x^{(i)}-x^{(i)})=U(l)e^{-Al} \quad (18)$$

және, оны бастапқы (17)-біртекті емес теңдеуге қойып, көбейткіш И (1) түрін анықтау керек:

$$U(l)=-B/Ae^{Al} \quad (19)$$

Сонда (17) – теңдеудің шешуі мынадай болады:

$$(x^{(i)}-x^{(i)})=[-B/A * e^{Al}/1+C_1]e^{-Al}=C_1e^{-Al}-B/A \quad (20)$$

Сұйықтықтың тәрелкеге кірердегі аралық жағдайда:

$$(x^{(i)}-x^{(i)}) \text{ при } l=0 \quad (21)$$

пайдалана отырып, C_1 константасын табамыз:

$$C_1=x^{(i+1)}-x^{(i)}+B/A \quad (22)$$

Сонда (17)-теңдеудің шешімі мынадай болады:

$$x^{(i)}-x^{(i)}=(x^{(i+1)}-x^{(i)}+B/A)e^{-Al}-B/A \quad (23)$$

(23)-шешімді $l=1$ - $(x^{(i)}=x^{(i)})$ нүктесінде қарастырайық:

$$(x^{(i+1)}-x^{(i)}+B/A)e^{-Al}-B/A=0 \quad (24)$$

Одан тәрелкедегі сұйықтықтың клинцентрациясының өзгеруі мынадай болады:

$$(x^{(i+1)} - x^{(i)}) = B/A(e^{Alr} - 1) \quad (25)$$

Ректификациялық колонна тәрелкесіндегі материалдық баланс теңдеуіне:

$$L(x^{(i+1)} - x^{(i)}) = V(Y^{(i)} - Y^{(i-1)}) \quad (26)$$

(25) - өрнекті қоямыз, сонда мынадай теңдеу аламыз:

$$(Y^{(i)} - Y^{(i-1)}) = L/V(e^{Alr} - 1)B/A = L/V(e^{Vmnt/L} - 1)1/m \quad (27)$$

(27) –теңдеу екікомпоненті қоспаға дұрыс. Көпкомпоненті қоспаларға ол мынадай болады:

$$\eta_t = L/V(\exp(V/L[\eta_l m]) - [L])[m] \quad (28)$$

мұндағы: η_t -тәуелді тиімділігінің матрицасы, $[\eta_a]$ -локалдік тиімділіктер матрицасы, $[m]$ -тепе-теңдік тәуелділіктердің қисық бұрышының тангенсінің матрицасы, $[l]$ -бірлік матрица.

10. Ректификация процесін есептеу әдістері

Ректификациялық колоннаның математикалық моделіндегі сызықты емес теңдеулер жүйесі мыналардан тұрады: Колонна тәрелкелеріндегі жалпы материалдық баланс:

$$V_{n-1} + L_{n+1} + F_n - V_n - L_n - S_n = 0 \quad (1)$$

Компонентер бойынша материалдік баланс:

$$V_{n-1} Y_{i,n-1} + L_{n+1} x_{i,n+1} + F_n z_{in} - V_n + Y_{in} - L_n x_{in} - S_n x_{in} = 0 \quad (2)$$

Жылулық баланс:

$$V_{n+1}H_{n-1} + L_{n+1}h_{n+1} + F_n h_n^F - V_n H_n - L_n h_n - S_n h_n^S = 0 \quad (3)$$

$$\text{Фазалық тепе-теңдік: } Y_{in}^* = K_{in} x_{in} \quad (4)$$

Ньютон әдісінде осы жүйені сызықтандырады және тәуелсіз айнымалылардың өсуінің Δx векторына қатысты итерациялық түрде шешеді. Тәрелкедегі сұйықтың құрамдарының жаңа мәндері мына өрнектен анықталады:

$$x_n^{S+1} = x_n^S + \alpha \Delta x_n \quad (5)$$

мұндағы: x_n^S -п-ші тәрелкедегі сұйықтың құрамының векторы; Δx -құрамдар бойынша өсулердің векторы.

Компонентер бойынша материалдық баланс теңдеудің (2) сызықтандыру мына теңдеуге әкеледі:

$$r_{i,n} = V_{n-1} Y_{i,n-1} + L_{n+1} x_{i,n+1} + F_n z_{in} - V_n Y_{in} - L_n x_{in} - S_n x_{in} \quad (6)$$

Ол сызықты емес функцияның байланыспаған $r_{i,n}(x)$ байланысының Тейлор қатарына ыдырауы арқылы жүргізіледі [6]:

$$r_{in}^{(k+1)} = r_{in}^{(k)} + \sum_{m=n-1}^{n+1} \sum_{j=1}^M \frac{\partial r_{in}^{(r)}}{\partial x_{jm}} \Delta x_{jm} \quad (7)$$

Қайталауға және өздік бақылауға арналған сұрақтар (9-10):

1. Бинарлы сұйық қоспаларды бөлу үшін ректификациялық колонаның тәрелке сандарын қалай есептеуге болады?

2. Ректификациялық колонаның жұмыстық жолдарын құраңдар.

3. Теориялық тәрелкелер санын қалай табады?

4. Колонаның жұмыстық жолдарының қилысу нүктелесінің абциссасын табыңдыр.

5. Ректификациялық колонаның жұмыстық тәрелке санын графликтік әдіспен қалай анықтауға болады?

Үшінші бөлім бойынша студенттердің өздік жұмыстарының (СӨЖ) тақырыптары

1. Математикалық модельдеудегі ұғымдар мен және олардың химиялық өндірістегі маңызы.

2. ХТЖ-ның математикалық модельін жасаудағы құрылымдық және эмпирикалық тәсілдер.

3. Жүйелік талдау.

4. Математикалық модельдерді эксперименттік-статистикалық әістермен жасау.

5. Регрессия тендеуі, оны түсіндіру, регрессия тендеуіндегі коэффициенттерді анықтау.

6. Идеалдық ығыстыру және араластыру реакторларының математикалық модельдері.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

Негізгі

1. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. М.: Химия, 1999.-472с.
2. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. М.: Высш.шк., 1990.-520с.
3. Соколов Р.С. Химическая технология. М.: Владос, т.1-2. 2000.
4. Кафаров В.В, Писаренко В.Н. Современное состояние проблемы идентификации кинетических моделей.// Успехи химии, 1980, т.10, №2. -193с.
5. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1971. 496с.
6. Бесков В.С.//сб.Моделирование и оптимизация каталитических процессов, М.: Наука, 1965,- 92с.

Қосымша

1. Садыков У.А., Каирбеков К.А., Жубанов К.А. Моделирование и оптимизация промышленных реакторов с неподвижным слоем катализатора. Алматы: Полиграф-Л, 1998.- 120с.
2. Кафаров В.В., Ветохин В.Н., Бояринов А.И. Программирование. Вычислительные методы в химии и химической технологии. М.: Наука, 1972.
3. Писаренко В.Н. Погорелов А.Г. Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1969. -176с.
4. Беляева И.И., Трофимов В.А., Тихвинская М.Ю., Семенов А.С., Попов В.А. Сборник задач по химической технологии. М.: Просвещение, 1982.-143с.
5. Тойбаев Ы.Қ., Жұбанов Қ.А. Химиялық технология негіздері. Оқу құралы. - Алматы: Қазақ университеті, 1995.- 150 б.

6. Қайырбеков Ж.Қ., Әубәкіров Е.А., Мылтықбаева Ж.К.
Жалпы химиялық технология. Оқу құралы. –Алматы:Қазақ
университеті, 2009.-244 б.

МАЗМҰНЫ

АЛҒЫ СӨЗ 3

I БӨЛІМ.

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯНЫҢ ЖАЛПЫ МӘСЕЛЕЛЕРІ 1

I - ТАРАУ.

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯНЫҢ МАЗМҰНЫ 2

- 1.1. Химиялық өндірістерінің ғылыми негіздері 2
- 1.2. Химиялық өндірістерді ұйымдастыру 4
- 1.3. Химиялық өндірістердің маңызы және дамуы 5
- 1.4. Қазақстанда химия өндірістерінің дамуы 7
- 1.5. Химия өндірістерін технологиялық негізге байланысты жіктеу 9
- 1.6. Техника-экономикалық көрсеткіштер 11
- 1.7. Химиялық технология процестерін қарқын дандыру 16
 - 1.7.1 Процестердің технологиялық сұлбасы 16
- 1.8. Реагенттердің және энергетика ағындарының бағыты 19
- 1.9. Технологиялық сұлбаны болжағандағы жалпы пікір 21
- 1.10. Химиялық техниканың негізгі даму жолдары 22
- 1.11. Технологиялық процестегі материалдық және энергетикалық баланс 24

II - ТАРАУ.

ХИМИЯ ӨНДІРІСТЕРІНІҢ ШИКІЗАТЫ 32

- 2.1. Шикізат қоры және түрі 32
- 2.2. Шикізатты байыту принциптері 34

III - ТАРАУ.

ХИМИЯЛЫҚ ӨНДІРІСТЕРДЕГІ СУДЫҢ АЛАТЫН ОРНЫ ЖӘНЕ СУДЫ ТАЗАРТУ 44

- 3.1. Табиғи және өнеркәсіп суларына сипаттама 44
- 3.2. Өндіріс әдістерімен суды тазарту 47

- 3.2.1 Физика-химиялық әдіс – ион алмасу әдісі 50
- 3.3. Су қағының түрлері, оны болдырмау және одан тазарту әдістері 53
 - 3.3.1 Су қағының химиялық құрамына байланысты түрлері 53
 - 3.3.2 Су қағының түзілуіне қарсы шаралар 54
 - 3.3.3 Су қағын тазарту әдістері 55
 - 3.3.4 Қоршаған ортаны қорғау 55
- 3.4. Өндірістің ағынды суларын тазарту 56
- 3.5. Атмосфераға шығарылатын газдарды тазарту 60
 - 3.5.1 Газдарды катализдік әдістермен тазарту 63

IV - ТАРАУ.

ХИМИЯ ӨНДІРІСТЕРІНДЕГІ ЭНЕРГЕТИКА 64

- 4.1. Химия өндірісіндегі энергияның түрлері 64
- 4.2. Энергия көзі 66
- 4.3. Энергияны ұтымды (рационалды) пайдалану 70

V – ТАРАУ.

ХИМИЯЛЫҚ-ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРІНДЕ ҚОЛДАНЫЛАТЫН ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЗАҢДЫЛЫҚТАР 74

- 5.1. Фазалар ережесі 75
- 5.2. Агрегаттық күй диаграммасы 76
- 5.3. Химиялық-технологиялық процестердің термодинамикасы 77
- 5.4. Тепе-теңдіктегі технологиялық процестер 86
- 5.5. Химиялық реакцияның жылдамдығы 88
- 5.6. Катализ 92

VI - ТАРАУ.

ОТЫНДЫ ХИМИЯЛЫҚ ӨНДЕУ 98

- 6.1. Отынды шикізат ретінде термиялық өндеу 98
- 6.2. Көмірді кокстеу 103
- 6.3. Қатты отынды газға айналдыру 106
- 6.4. Көмірді гидрогендеу 109
- 6.5. Сұйық отынды химиялық әдіспен өндеу 111

- 6.5.1 Мұнай және мұнай өнімдері 111
- 6.5.2 Мұнай және мұнай өнімдерінің қасиеттері және құрамы 111
- 6.5.3 Мұнайды және мұнай өнімдерін өңдеу әдістері 114
- 6.6. Мұнайды және мұнай өнімдерін жоғары температурада химиялық әдістерімен өңдеу 117
- 6.7. Мұнай өнімдерін тазарту 124

II БӨЛІМ.

БАСТЫ ХИМИЯЛЫҚ ӨНІМДЕРДІ ӨНДІРУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ 127

VII - ТАРАУ.

СУТЕКТІ ӨНДІРУДІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІ 128

- 7.1. Табиғи газдардан конверсиялау 130
- 7.2. Метанды су буымен катализдік конверсиялау 131
 - 7.2.1 Темір-бу әдісі 133
 - 7.2.2 Физикалық әдіс 134
- 7.3. Электрхимиялық әдіс – суды электролиздеу 137
- 7.4. Азот-сутек қоспаларын өндіру және оларды тазалау 139
- 7.5. Азот және оттекті ауадан өндіру 142

VIII - ТАРАУ. БАЙЛАНЫСҚАН АЗОТ ТЕХНОЛОГИЯСЫ 147

- 8.1. Атмосфера азотын фиксациялау әдістері 147
- 8.2. Аммиакты синтездеудің физика-химиялық негізі 151
- 8.3. Синтетикалық аммиак өндірудің сұлбасы 154

IX - ТАРАУ.

АЗОТ ҚЫШҚЫЛЫН ӨНДІРУ 159

- 9.1. Азот қышқылын өндіру әдістері 159
- 9.2. Азот қышқылын аммиакты тотықтырып алу әдісінің физика-химиялық негізі 161
 - 9.2.1 Азот (II) оксидінің азот (IV) диоксидіне тотығуы

9.2.2 Азот диоксидін және оның димерінің абсорбциялану сұлбасы 167

9.3 Сұйытылған азот қышқылын өндіру 170

9.4. Азот қышқылын концентрлеу 171

X - ТАРАУ.

КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫН ӨНДІРУ 177

10.1. Күкірт қышқылының қасиеті, қолдануы 177

10.2. Күкірт қышқылын өндіру әдістері 178

10.2.1 Күкіртті газды өндіру. Күкіртті газды өндіруге жұмсалынатын шикізаттар 179

10.2.2 Күкірт колчеданын күйдіріп күкіртті газды өндіру 180

10.2.3 Күкірт қышқылын контакт әдісімен өндіру 187

10.2.4 Күкірт диоксидін контакт әдісімен тотықтыру 188

10.2.5 Күкірт үшөксидін абсорбциялау 191

10.2.6 Күкірт қышқылын нитроза әдісімен өндіру 191

10.3. Күкірт қышқылын концентрлеу 198

10.4. Күкірт қышқыл өндірістерінің дамуының негізгі бағыттары 201

XI - ТАРАУ.

МИНЕРАЛДЫҚ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ ӨНДІРУ 203

11.1. Тыңайтқыштарды жіктеу 203

11.2. Фосфор тыңайтқыштары 205

11.2.1 Фосфор тыңайтқыштарын өндіру технологиясының негізгі мақсаттары 206

11.2.2 Фосфор қышқылдарын жіктеу 207

11.2.3 Табиғи шикізаттардан фосфор тыңайтқыштарын өндіру әдістері 207

11.2.4. Суперфосфатты өндіру 207

11.2.5. Суперфосфатты өндірудің физика - химиялық негізі 208

- 11.2.6. Концентрлі тыңайтқыштарды өндіру 211
- 11.3. Фосфор қышқылын өндіру 211
- 11.4. Фосфаттарды азот қышқылымен өңдеу 214
- 11.5. Карбамидті (несеп нәрін) $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$ өндіру 216

XII - ТАРАУ.

КҮЙДІРГІШ НАТР ЖӘНЕ ХЛОРДЫ ӨНДІРУ 220

- 12.1. Күйдіргіш натр өндіру 220
- 12.2. Электрхимиялық әдіспен күйдіргіш натр және хлорды өндіру 222
- 12.3. Хлор және күйдіргіш натр өндірудің физика-химиялық негізі 226
- 12.4. Ас тұзының ерітіндісін сұйық катодты электролиздік астауда электролиздеу 230
- 12.5. Электролиз өнімін өңдеу 232

XIII - ТАРАУ.

I ОРГАНИКАЛЫҚ СИНТЕЗ 234

- 13.1. Органикалық синтездеу өнеркәсіптеріндегі негізгі процестер және шикізаттар 234
- 13.2. Көміртек (II) оксидіне негізделінген синтездер. Метил спиртін өңдеу 236
- 13.3. Олефиндерге негізделінген синтездер 240
 - 13.3.1 Синтетикалық этил спиртін өндіру 240
 - 13.3.2.Этиленді тікелей гидраттандыру әдісімен этанолды синтездеу 245
- 13.4. Ацетиленге негізделген синтездер 249
 - 13.4.1 Ацетиленді өндіру және өңдеу 249
 - 13.4.2 Ацетальдегидті өндіру. Ацетиленді М.Г.Кучеров реакциясымен гидратациялау 251
 - 13.4.3 Сірке альдегидінен сірке қышқылын өндіру 253

XIV - ТАРАУ.

ҮЛКЕН МОЛЕКУЛАЛЫ ҚОСЫЛЫСТАР ТЕХНОЛОГИЯСЫ 256

- 14.1. Целлюлозаны өндіру 256
 - 14.1.1Целлюлоза өндірісінің технологиялық

- процестерінің негізгі салалары 258
- 14.1.2 Сульфит әдісімен ағаш целлюлозасын өндіру 258
 - 14.1.3 Сульфат әдісімен целлюлозаны өндіру 259
 - 14.2. Химиялық талшықтарды өндіру 260
 - 14.2.1 Вискоза талшығын өндіру 263
 - 14.2.2 Капрон талшығын өндіру 267
 - 14.2.3 Лавсан полиэфир талшығы 270
 - 14.3. Пластикалық массаларды өндіру 271
 - 14.3.1 Пластикалық массалар құрамы 271
 - 14.4. Поликонденсациялық пластмассалар 281
 - 14.5. Каучуктарды және резинаны өндіру 285
 - 14.5.1 Синтетикалық каучуктер 287
 - 14.5.2 Бутадиен – стирол каучуктері 288
 - 14.5.3 Синтетикалық изопрен каучугі 289
 - 14.5.4 Кремний органикалық каучуктер 291
 - 14.5.5 Кучуктарды вулкандау 293

ІІІ БӨЛІМ.

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕСТЕРІН МОДЕЛЬДЕУ 298

- 1. Кіріспе 299
- 2. Модельдеу процестерінің негіздері 300
 - 2.1 Модельдердің типтері (түрлері) 300
 - 2.2 Модельдеу процестеріне қойылатын талаптар 301
 - 2.3 Модельдеу тәсілдері 301
 - 2.4 Математикалық модельдеу 303
 - 2.5 ХТЖ-дің (химиялық-технологиялық жүйелердің) математикалық моделін жасаудағы құрылымдық тәсіл 304
 - 2.6 Математикалық модельді жасаудың эмпирикалық әдісі («қара жәшік» әдісі) 305
 - 2.7 Жүйелік талдау 306
 - 2.8 Құрылымдық тәсілдегі математикалық сипаттаудың құрылымы 308

3. Стехиометрлік баланс теңдеуі 310
- 3.1 Реакцияның тәуелсіз сатыларын анықтаудағы стехиометрлік коэффициенттерінің матрицасы 312
4. Эксперименттік-статистикалық әдістермен математикалық модельдер жасау (құру) 314
- 4.1 Экспериментті жоспарлау 315
- 4.2 Регрессия теңдеуі, регрессия теңдеуінің коэффициенттері 316
- 4.3 Экспериментті жоспарлағандағы гипотезаларды тексеру 318
- 4.4 Регрессия теңдеуін интерпретациялау 320
5. Идеалдық ығыстыру және араластыру реакторының математикалық моделі 322
- 5.1 Идеалдық ығыстыру және идеалдық араластыру реакторларының модельдерін реакция жылдамдықтары бойынша салыстыру 328
- 5.2 Идеалдық араластыру реакторларының каскадасының математикалық моделі 332
6. Құрылымдық талдау әдістері 336
- 6.1 Бөлінетін ағымдардың оңтайлы жиынтығын анықтауға арналған циклдер матрицасы 338
- 6.2 Ақпараттық блок-сұлба және процесс матрицасы 339
- 6.3 Ағымдар, инцидентциялар және аралас матрицаларды анықтау 340
- 6.4 Тұйықтылығы үзілген тұйық сұлбалар, рециркуляциялық тізбектіліктер 341
- 6.5 Параметрлік сезімталдық және процестердің тұрақтылығы 344
- 6.6 ХТЖ-нің басқарымдылығы және сенімділігі 345
- 6.7 ХТЖ-нің эмергенттілігі және интерәктілігі 346
7. ХТЖ-нің символикалық математикалық моделі 347
- 7.1 ХТЖ-нің иконографтық математикалық моделдері 348

- 7.2 ХТЖ-нің сигналдық графы 354
8. Ректификациялық колоннаны математикалық түрде сипаттау (жазу) 356
- 8.1 Берілген сыртқы жағдайларда модельдеу процесі 359
- 8.2 Колонна диаметрін және тәрелкеаралық қашықтықты есептеу 359
- 8.3 Тәрелкелердің жұмыс істеу қабілеттілігін есептеу 360
- 8.4 Қайнатқыштарды математикалық түрде жазу (сипаттау) 362
- 8.5 Конденсаторлар 364
- 9.Ректификациялық колонналардың тәрелкелеріндегі масса тасымалдаудың тиімділігін бағалау 366
10. Ректификация процесін есептеу әдістері 371
- ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР 374**
- МАЗМҰНЫ 376**