

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»

# **СОВРЕМЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

Учебное пособие

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 04.04.00 Химия, 18.04.00 Химическая технология

Оренбург

2018

УДК 66.01(075.8)

ББК 35.11я73

С 56

Рецензент – доцент, кандидат физико-математических наук  
А.Г.Четверикова

Авторы: О.Н. Каныгина, Е.В. Сальникова, Т.Г. Мишукова, Л.В. Межуева,  
Е.С. Савинкова

С 56      Современные химические технологии: проблемы и перспективы:  
учебное пособие / Авторы: О.Н. Каныгина, Е.В. Сальникова, Т.Г.  
Мишукова, Л.В. Межуева, Е.С. Савинкова; Оренбургский гос. ун-т. –  
Оренбург: ОГУ, 2018. – 132 с.

**ISBN**

В учебном пособии изложены современные представления о физико-химических основах химических технологий на примерах известных разработок. Рассмотрены достигнутые успехи и проблемы, решение которых необходимо для дальнейшего технологического прогресса человечества.

Пособие предназначено обучающимся по направлениям подготовки 04.04.00 Химия, 18.04.00 Химическая технология. Издание может также оказаться полезным студентам, аспирантам и научным сотрудникам технических специальностей, занимающихся физическими и химическими проблемами развития современных технологий.

УДК 66.01(075.8)

ББК 35.11я73

© Каныгина О.Н.,  
Сальникова Е.В.,  
Мишукова Т.Г.,  
Межуева Л.В.,  
Савинкова Е.С., 2018  
© ОГУ, 2018

**ISBN**

## Содержание

Введение .....	5
1 Химические технологии. Химические технологические системы .....	6
1.1 Сырье для химических технологий. Проблемы экологии .....	15
1.2 Темы для самостоятельной работы .....	22
1.3 Индивидуальные творческие задания (ИТЗ) .....	22
Список использованных источников .....	23
2 Проблемы развития нефтегазовой промышленности .....	24
2.1 Основы технологии переработки нефти .....	24
2.2 Экологические проблемы нефтегазодобывающей промышленности .....	32
2.3 Темы для самостоятельной работы .....	35
2.4 Индивидуальные творческие задания (ИТЗ) .....	35
Список использованных источников .....	36
3 Химические технологии производства минеральных удобрений .....	38
3.1 Технология производства калийных удобрений (на примере компании «Уралкалий») .....	40
3.2 Химическая технология производства фосфорных удобрений .....	49
3.3 Основы химической технологии производства фосфорных удобрений на примере производства простого суперфосфата .....	53
3.4 Темы для самостоятельной работы .....	60
3.5 Индивидуальные творческие задания (ИТЗ) .....	60
Список использованных источников .....	61
4 Комплексная технология получения нитридокремниевой керамики из отходов производства полупроводникового кремния .....	63

4.1	Технология получения монокристаллов полупроводникового кремния....	63
4.2	Технология получения нитрида кремния .....	66
4.3	Технология получения керамики на основе нитрида кремния.....	79
4.4	Темы для самостоятельной работы .....	85
4.5	Индивидуальные творческие задания (ИТЗ) .....	85
	Список использованных источников .....	86
5	Решение экологических проблем современных химических технологий .....	88
5.1	Захоронение отходов на примере полигона «Красный бор» .....	90
5.2	Технология вторичной переработки и утилизации полимерных отходов на примере полиолефинов.....	94
5.3	Темы для самостоятельной работы .....	99
5.4	Индивидуальные творческие задания (ИТЗ) .....	99
	Список использованных источников .....	100
6	Новые химические технологии .....	102
6.1	Проблемы современных химических технологий.....	105
6.2	Темы для самостоятельной работы .....	111
6.3	Индивидуальные творческие задания (ИТЗ) .....	112
	Список использованных источников .....	113
	Приложение А .....	115
	Приложение Б.....	117
	Приложение В .....	123
	Приложение Г.....	128
	Приложение Д .....	130

## Введение

Предлагаемое учебное пособие рассчитано на обучающихся в магистратуре по программам УГС (04.04.00 Химия, 18.04.00 Химическая технология), а также на студентов выпускных курсов специалитета и бакалавриата для изучения специального курса «Физикохимия и технология материалов», предусмотренного соответствующим учебным планом. Оно может быть полезно аспирантам и преподавателям, интересующимся состоянием и проблемами развития химических технологий. Согласно современным представлениям, химические технологии, важнейшая составная часть фундамента человеческой цивилизации, обеспечивают создание искусственных материалов с необходимым комплексом свойств путем выбора химических индивидов и определения наиболее эффективных химических методов их переработки в состояние, соответствующее поставленным целям. При этом особое значение имеет «триединый характер знания, умения и интуиции на пути к открытию новых поколений функциональных и конструкционных материалов»

Пособие состоит из 6 глав. В первой рассмотрены физико-химические основы современных технологий и проблемы, требующие безотлагательного решения. Во второй главе освещены проблемы развития нефтегазовой промышленности, в третьей – описаны технологии производства сельскохозяйственных удобрений. В четвертой главе изложены основы наукоемкой технологии синтеза нитридокремниевой керамики. Пятая глава посвящена обзору современных экологических проблем, стоящих перед химическими технологиями, в частности, проблем утилизации техногенных отходов. В шестой главе представлены современные подходы к решению новых задач, связанных с развитием новых химических технологий.

# 1 Химические технологии. Химические технологические системы

Глобальные проблемы человечества (борьба с голодом, развитие медицины, сохранение окружающей среды и др.) решаются сегодня с помощью химических технологий. Химическая технология – это естественная наука о способах и принципах производства продукции, осуществляемых с участием химических превращений.

Химическая технология базируется на достижениях ряда наук: инженерных и химических, математики, физики, минералогии и других. В то же время сама химическая технология составляет основу экономических наук, изучающих химическую технологию, ее данные используют при изучении экологических проблем, научно-инженерной этики (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Связь химической технологии с фундаментальными науками

Современные химические технологии дают возможность:

- превращать в ценную промышленную продукцию неограниченный круг сырья;
- вовлекать в оборот по мере технологического прогресса новые виды сырья (природные газы с целью получения аммиака; попутные нефтяные газы для производства синтетического каучука);
- заменять дорогое сырье (пищевые продукты) дешевым (древесным или минеральным);
- комплексно использовать сырье (из нефти получать трансформаторное масло, мазут, моторное топливо);
- утилизировать производственные отходы (сернистые газы – получение серной кислоты, коксовые газы – получение аммиака);
- производить одни и те же продукты из разных видов сырья (синтетический каучук из древесины, угля и газа) и, наоборот, получать разные химические продукты из одного и того же сырья (например, уголь используется для производства аммиака, синтетических волокон).

Химическая промышленность – одна из важнейших отраслей экономики – включает следующие основные отрасли: горно-химическую, основную химию, производство красок, лаков, пластических масс, синтетического каучука и резинотехнических изделий, производство химических реактивов и особо чистых веществ, фотоматериалов, органических продуктов, химико-фармацевтическое производство.

Химизация производств – основное направление научно-технического прогресса, характеризующееся внедрением химических методов, процессов и материалов в различные отрасли народного хозяйства. Она способствует решению важных социально-экономических и научно-технических задач: выпуску новых, более совершенных средств производства и предметов народного потребления, повышению эффективности общественного производства.

Важнейшая проблема современных химических технологий - уменьшение различий между ресурсами человеческого сообщества и потребностями

отдельной личности. Единственный путь сомкнуть эти «ножницы» связан с созданием и эффективным использованием новых технологий и материалов. Только с их помощью можно решить глобальные задачи человеческого сообщества, среди которых несомненным приоритетом пользуются улучшение здоровья, в том числе улучшение качества окружающей среды.

К главным проблемам современных химических технологий относят следующие:

- экологические – развитие безотходных технологий;
- энергетические – выявление возобновляемых источников энергии;
- информационные – развитие новых способов автоматического управления технологическими процессами, совершенствование информационной базы для стратегического и тактического планирования производства новых материалов;
- сырьевые – поиск возобновляемого недефицитного сырья, использование техногенных отходов.

Химизация обеспечивает расширение сырьевой базы промышленности, экономию природных ресурсов, улучшение качества и ассортимента материалов и изделий, снижение затрат на их производство, применение эффективных методов производства. В перспективе повысится роль химизации в расширении топливно-энергетической базы за счет широкого внедрения различных методов переработки угля, применения в качестве моторного топлива таких продуктов, как метанол, углерод и т. д. Методы химической технологии применяются в металлургической промышленности (кислородное дутье, обогащение металлов и др.). В машиностроении широко применяются пластические массы в качестве конструкционных, изоляционных, декоративных и других материалов и т. п. В строительстве повсеместно используются конструкции из пластмасс, синтетического каучука и др.

Развитие химической промышленности тесно связано с увеличением производства продукции сельского хозяйства. Одна из важнейших задач химической промышленности - обеспечение сельского хозяйства минеральными

удобрениями, химическими кормовыми добавками, химическими средствами защиты растений.

Каждое химическое производство имеет свои особенности, свою технологию, свои перспективы. Но общим и характерным для современной химической промышленности является интенсивное развитие всех её отраслей, использование новейших достижений науки и техники. Совершенствование химической технологии позволяет создавать вещества с заранее заданными свойствами.

Основными направлениями развития процессов химической технологии на современном этапе считаются:

- одновременное повышение эффективности и экологичности производства;
- развитие биохимической и ферментативной технологий;
- развитие технологий с неньютоновскими жидкостями и жесткими ограничениями на температурные режимы;
- широкое применение методов математического моделирования при проектировании химических производств.

К важнейшим показателям химического производства относят:

- технологические - производительность, расходный коэффициент, выход продукта, интенсивность процесса, степень превращения, селективность;
- экономические - себестоимость продукции, производительность труда, удельные капитальные затраты, качество продукта;
- эксплуатационные - надежность, безопасность, степень автоматизации, механизация.

В пределах конкретных технологий наряду с общими принципами используются и специфические. Технологии, ориентируемые на определенные принципы, развиваются по закону S – образных кривых (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – S – образная кривая развития конкретной технологии

Вначале затраты дают очень слабый эффект результативности, которая затем резко возрастает и по достижении некоторой величины стабилизируется, так что дальнейшее инвестирование в процесс теряет всякий смысл, технология становится предельной.

Последнее означает, что научные идеи и принципы, вложенную в данную технологию, себя исчерпали. Такую технологию можно тиражировать и продавать, но совершенствовать нельзя. Чтобы она получила «второе дыхание», необходимы новые идеи и принципы, которые породят новую S – образную кривую. При этом повышается наукоемкость развиваемой технологии.

Новые идеи черпают из смежных областей знаний, фундаментальных наук, используя принципы, альтернативные общепринятым.

На современном этапе развитие технологии неразрывно связано с концепцией устойчивого развития общества. В июне 1995 года в г. Кируне (Швеция) состоялась конференция Совета инженерных и технологических академий, в резолюции которой подчеркнуто, что устойчивое развитие общества может быть достигнуто только в случае приоритетного внимания двум ключевым аспектам: качеству окружающей среды и экономическому развитию.

Основные возможности достижения этих двух целей являются по своему характеру технологическими. Отсюда можно сделать вывод, что магистральное

развитие химической технологии должно быть ориентировано на принципы, обеспечивающие безопасное устойчивое развитие общества.

Сегодня задача совершенствования технологий решается в основном путем введения дополнительных операций, направленных на снижение экологической опасности производства и не затрагивающих сути технологий. Такие операции удорожают производство за счет резкого роста энергозатрат, часто сопоставимого с затратами на основное производство. В результате наукоемкость подменяется энергоемкостью получаемой продукции. Несомненно, этот путь намного проще, чем переход на новые идеи и принципы.

По признаку иерархии все принципы выстраиваются в определенную структуру и подразделяются на глобальные, общие, отраслевые и частные. Согласно этой квалификации к категории общих принципов, присущих всем отраслям химической технологии, можно отнести:

- 1) малостадийность химических производств;
- 2) доступность и дешевизна сырья;
- 3) сопряжения химических реакций и различных процессов;
- 4) совмещения химических и массообменных процессов.

В свою очередь, на каждом иерархическом уровне принципы могут быть подразделены на фундаментальные и организационные.

Фундаментальные принципы, составляющее инвариантное ядро, по своей природе могут быть химическими, физико–химическими, физическими, технологическими, экологическими, экономическими. Фундаментальные принципы представляют собой комплексное понимание законов химии, физической, квантовой, координационной химии и других разделов фундаментальной химической науки, переведенное на язык химической технологии.

К фундаментальным принципам относятся: стадийность, иерархия и переменность.

Отдельную группу составляют организационные принципы. К ним относятся принципы кооперирования предприятий для обеспечения переработки

некоторых побочных продуктов одного предприятия на другом и принцип создания комплексов разнотипных предприятий с целью приближения к режиму безотходной технологии.

Существует великое множество частных химических технологий, которые можно объединить в две большие группы.

### **Неорганические:**

- 1) основной неорганический синтез – производство кислот, щелочей, солей, минеральных удобрений;
- 2) тонкий неорганический синтез – производство препаратов, реактивов, лекарств, редких металлов и т.д.;
- 3) металлургия – производство черных и цветных металлов;
- 4) силикатные производства – производство вяжущих веществ, керамики и стекла;
- 5) ядерно-химическая технология

### **Органические:**

- 1) основной органический синтез – крупнотоннажное производство органических продуктов;
- 2) тонкий органический синтез – производство реактивов, лекарств, средств защиты растений и т.д.;
- 3) переработка нефти и газов;
- 4) нефтехимический синтез – производство органических продуктов на основе углеводородного сырья;
- 5) переработка растительного и животного сырья;
- 6) высокомолекулярные технологии – производство химических волокон, синтетического каучука, пластмасс, и других высокомолекулярных соединений;
- 7) биотехнологии – производство кормовых дрожжей, аминокислот, ферментов, антибиотиков и т.д.

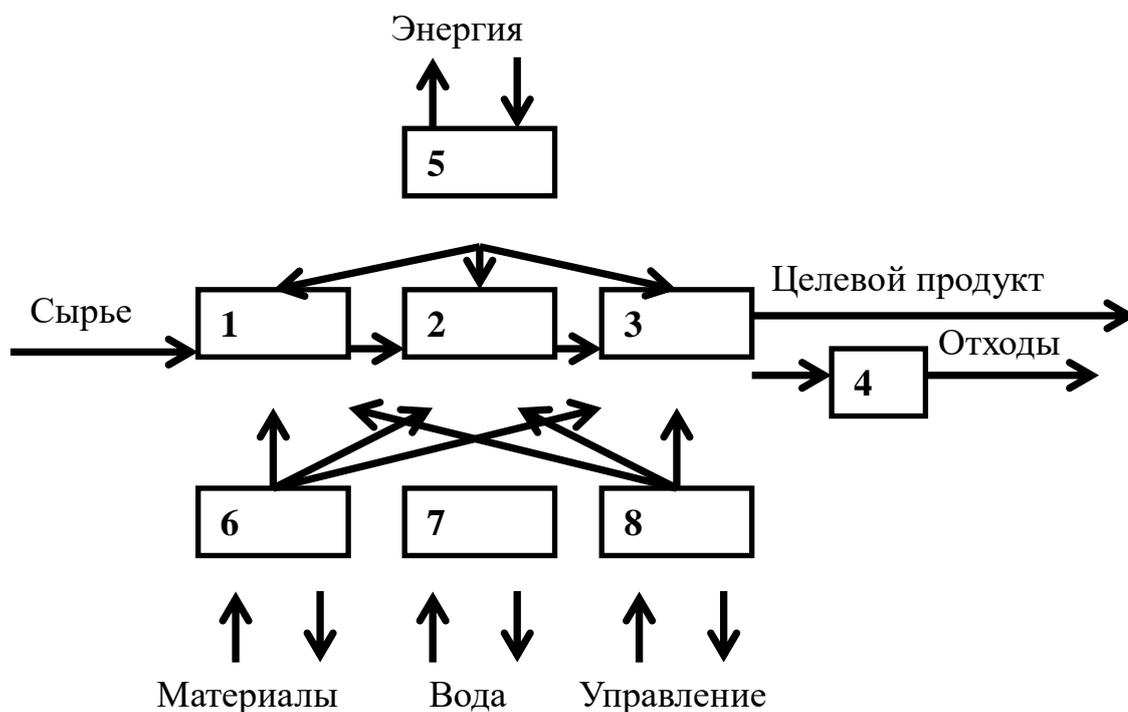
Химическая индустрия, важнейшая часть хозяйства России, связана со многими областями промышленности. Большинство предприятий химической промышленности было построено еще в годы существования Советского Союза.

Их потенциал позволял обеспечивать как внутренний, так и внешний рынки необходимой продукцией. В настоящее время данная отрасль требует реформирования. Перспективы развития химической промышленности во многом связаны с переоснащением производства.

Для изготовления товаров химической промышленности необходим постоянный доступ предприятия к воде и энергии, основным ресурсам, без которых химическое предприятие функционировать не может. Другой важный фактор, влияющий на развитие химической промышленности – наличие транспортных развязок в зоне нахождения завода для легкого и быстрого сбыта товаров. Например, медицинские товары, срок годности которых ограничен, должны быть реализованы очень быстро.

Химическая промышленность и наука все больше взаимодействуют, на предприятиях стало возможно производство новых материалов, неизвестных в прошлом. Современные предприятия химической промышленности представляют собой лаборатории и производственные цеха не очень большие по площади, где контроль за процессами ведется посредством компьютеров, а очистные системы стали эффективными, многоступенчатыми.

Сегодня можно представить химические производства как химические технологические системы (ХТС). ХТС – это совокупность аппаратов, машин и других устройств, материальных, энергетических потоков и связей между ними, предназначенных для переработки сырья в конечные продукты. ХТС обеспечивают выполнение основных процессов: подготовку и переработку сырья, выделение целевого продукта, очистку и утилизацию отходов, подготовку вспомогательных материалов и воды с помощью подсистем управления и энергообеспечения (рисунок 1.3).



1 – подготовка сырья; 2 – переработка сырья; 3 – выделение целевого продукта; 4 – санитарная очистка и утилизация отходов; 5 – энергетическая подсистема; 6 – подготовка вспомогательных материалов; 7 – подготовка воды; 8 – подсистема управление

Рисунок 1.3 – Структура химико–технологической системы

Составными частями ХТС являются: химическая схема, определяющая генеральный путь превращения сырья в продукт, и технологическая схема, устанавливающая основные элементы системы, порядок их соединения и последовательность технологических операций. Химические технологические системы классифицируют по аппаратам, применяемым в процессе производства.

Эффективность ХТС характеризуется интенсивностью связей потоков: материальных (перенос вещества и материалов по трубопроводам, транспортерами и другими устройствами); энергетических (перенос тепловой, механической, электрической энергии) и информационных (система контроля и управления процессами). Состояние ХТС определяется показателями потоков и состоянием аппаратов (элементов). К основным элементам ХТС относят механические и гидромеханические (изменяют форму и размеры материала),

теплообменные (изменяют температуру потока), массообменные (осуществляют межфазный перенос компонентов), реакционные (осуществляют химические превращения), энергетические (преобразование энергии и получение энергоносителей), элементы контроля и управления (осуществляют измерение потоков).

## **1.1 Сырьё для химических технологий. Проблемы экологии**

Сырьё – совокупность веществ, используемых в производстве промышленных продуктов, которую можно классифицировать несколькими способами. В первую очередь, сырьё можно разделить на три класса: минеральное, растительное и животное (первичное и вторичное), искусственного или природного происхождения.

Классификация сырья по агрегатному состоянию (твёрдое, жидкое, газообразное), по химическому составу (неорганическое, органическое) и по запасам (невозобновляемое, возобновляемое) представлена на рисунке 1.4 и более подробно в Приложении А.

Особенности геологического строения области определяют многообразие полезных ископаемых и закономерности их размещения в Оренбургской области. Главнейшими полезными ископаемыми Оренбуржья являются нефть, медь, никель, золото, асбест, каменная соль и бурый уголь. Толщина осадочного чехла составляет от 3-5 до 15 км. В западной части области открыто более 200 нефтяных, газонефтяных, газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений, залегающих на глубинах от 110-250 до 4200-4700 м. В области есть месторождения черных металлов: железных руд, марганцевых, хромитовых, титановых; почти всех цветных и редких металлов. Имеются перспективные проявления платины, серебра, золота. Особую ценность представляют залежи минеральных солей - хлористых и сульфатных солей калия, кремнеземов и доломитов.

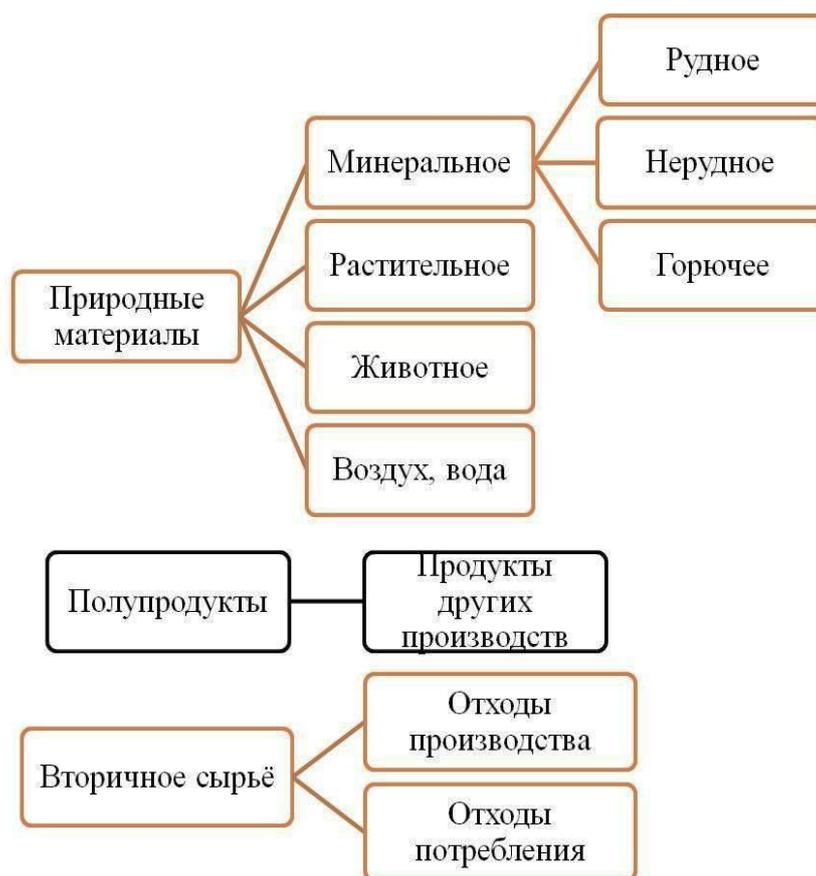


Рисунок 1.4 – Классификация сырья

Распределение месторождений полезных ископаемых в Оренбургской области представлено на карте области в Приложении А.

Материалы, полученные в результате промышленной переработки сырья на данном предприятии и используемые в качестве исходных материалов для производства какого-либо продукта, называют полупродуктами. Результат производства, имеющий целевое значение и заданные свойства, в связи с которыми он может служить предметом потребления, является готовым продуктом. Продукты, которые образуются в процессе переработки сырья наряду с основными продуктами производства, но не являются целью производственного процесса, относят к побочным продуктам. Побочные продукты, которые не находят применения на данном производстве, называют отходами. Они могут служить сырьем при производстве других продуктов.

К отходам производства или техногенным отходам относят остатки сырья, материалов и полуфабрикатов, образующиеся в процессе производства

продукции, которые частично или полностью утратили свои качества и не соответствуют стандартам. Только на территории РФ их накоплено более 80 млрд. тонн. Производственные отходы являются следствием несовершенства технологических процессов, в большей части неудовлетворительно организованного производства, а также несовершенного экономического механизма. К производственным отходам относят:

- отходы, образующиеся при механической и физико-химической переработке сырья и материалов;
- отходы, образующиеся при добыче и обогащении полезных ископаемых;
- вещества, улавливаемые при очистке отходящих технологических газов и сточных вод.

Все больше появляется отходов потребления (антропогенные отходы) – различные, бывшие в употреблении изделия и вещества, восстановление которых экономически нецелесообразно. Совокупность отходов производства (техногенные отходы) и потребления (антропогенные отходы), которые могут быть использованы в качестве сырья для выпуска полезной продукции, называется вторичными материальными ресурсами (ВМР).

Исходя из возможностей использования ВМР, их можно разделить на реальные и потенциальные ресурсы. К реальным следует отнести ВМР, в целях использования которых созданы эффективные методы и мощности переработки и обеспечен рынок сбыта; к потенциальным – все виды ВМР, не входящие в группу реальных, а также побочные продукты, которые в настоящее время используются недостаточно полно и представляют собой резерв материальных ресурсов для промышленности.

Ресурсы вторичного сырья – количественное выражение объемов конкретных видов вторичного сырья. В эти объемы не входят отходы производств, которые используют без доработки. Утилизация вторичного сырья требует выполнения целого ряда процедур, необходимыми из которых являются следующие:

1) заготовка вторичного сырья – сбор, закупка, предварительная обработка и концентрация вторичного сырья специализированными заготовительными организациями;

2) обработка вторичного сырья — совокупность технологических операций по подготовке для последующего использования. Сортировка – разделение вторичного сырья по определенным признакам на классы, группы, виды. Переработка отходов – осуществление технологических операций, ведущих к изменению физического, химического или биологического характера или состава отходов с целью использования или обезвреживания и безопасного удаления.

Обезвреживание отходов – это химическая, физическая или биологическая переработка отходов с целью ликвидации или уменьшения их опасности для людей и окружающей природной среды. Удаление отходов – осуществление технологических операций, в том числе с изменением состояния, по складированию и хранению отходов с учетом предупредительных мер по ограничению их попадания в окружающую среду.

Большая номенклатура отходов, образующихся на предприятиях различных отраслей экономики, затрудняет их классификацию, учет, сбор и переработку.

**Охрана окружающей среды** – комплекс мер по сохранению, рациональному использованию и восстановлению природных ресурсов Земли, в том числе видового разнообразия флоры и фауны, богатства недр, чистоты вод и атмосферы. Опасность необратимых изменений природной среды в отдельных регионах Земли стала реальной из-за возросших масштабов хозяйственной деятельности человека.

В последнее время резко возросла роль промышленной экологии, призванной на основе оценки степени вреда, приносимого природе индустриализацией, разрабатывать и совершенствовать инженерно-технические средства защиты окружающей среды, всемерно развивать основы создания замкнутых, безотходных и малоотходных технологических циклов и производств.

Безотходная технология – это практическое применение знаний, методов и средств для обеспечения в рамках человеческих потребностей рационального использования природных ресурсов, энергии и защиты окружающей среды.

Анализ отечественных и зарубежных материалов показывает, что безотходная технология может развиваться в четырех основных направлениях:

1) создание различных видов бессточных технологических систем на базе существующих, внедряемых и перспективных способов очистки. При этом достигается резкое уменьшение потребления воды, но, как правило, образуется вторичное загрязнение в виде твердых осадков или насыщенных растворов;

2) разработка и внедрение систем переработки отходов производства и потребления, которые следует рассматривать не как экологическую нагрузку, а как ВМР. Необходимо учитывать, что при эксплуатации современных систем водо- и газоочистки образуются твердые отходы, представляющие собой сложную концентрированную смесь загрязняющих веществ;

3) организация принципиально новых процессов получения традиционных видов продукции, позволяющих исключить или сократить этапы переработки или технологические стадии, на которых образуется основное количество отходов;

4) разработка и создание территориально-промышленных комплексов (ТПК) с замкнутой структурой материальных потоков сырья и отходов внутри ТПК, имеющих минимум выбросов.

Под безотходной технологией понимается идеальная модель производства, которая в большинстве случаев не может быть реализована в полной мере, но с развитием технического прогресса все больше приближается к идеальной. Более конкретно под безотходной технологической системой (БТС) следует понимать такое производство, в результате деятельности которого не происходит выбросов в окружающую среду.

Возможности создания безотходных технологий или необходимых и достаточных условий для рекуперации или вовлечения отходов в новую химическую технологию описаны ниже.

Безотходная технология должна осуществляться по оптимизированным технологическим схемам с замкнутыми (рециркуляционными) материальными и энергетическими потоками, не иметь сточных вод (бессточные производства), газовых выбросов в атмосферу и твердых отходов (безотвальные производства). Термин "безотходные производства" носит условный характер, т.к. в реальных условиях из-за несовершенства технологий невозможно полностью исключить все отходы и воздействие производства на экологию. При безотходных производствах наиболее рационально используются вторичные сырьевые ресурсы с минимальным ущербом для окружающей среды.

Основные направления создания малоотходных производств на отдельном предприятии или в целом промышленном регионе состоят в экологически безопасной подготовке и комплексной переработке сырья в сочетании с очисткой вредных выбросов, утилизации отходов, оптимальном использовании энергии, водо- и газооборотных циклов; применении коротких (малостадийных) технологических схем с максимальным извлечением целевых и побочных продуктов на каждой стадии.

Прогрессивная форма организации безотходных производств – комбинирование разных технологических схем. Для химической промышленности характерно применение отходов основного производства в качестве сырья для вновь организуемых подчиненных производств. Так, производство аммиака  $\text{NH}_3$  совмещают, используя «отход» –  $\text{CO}_2$ , с производством карбамида. Другой типичный пример - объединение химического предприятия по производству  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с металлургическим, на отходах которого (флотационном колчедане и отходящих печных газах, содержащих  $\text{SO}_2$ ) оно базируется. Важная роль в утилизации твердых вторичных сырьевых ресурсов принадлежит промышленности строительных материалов. Доменные шлаки (практически полностью) и фосфогипс применяют для производства цемента, шлакоситаллов, минеральной ваты, шлаковой пемзы, гипсовых вяжущих и других материалов.

Создание безотходных производств особенно эффективно на основе принципиально новых технологических процессов. Пример - бескоксовый, бездоменный методы получения стали, при котором из технологической схемы исключены стадии, максимально влиявшие на загрязнение окружающей среды: доменный передел, производство кокса и агломерата. Такая технология обеспечивает значительное снижение выбросов в атмосферу  $SO_2$ , пыли и других вредных веществ, позволяет втрое уменьшить потребление воды и практически полностью утилизировать все твердые отходы.

Малоотходная технология представляет собой промежуточную ступень безотходной и отличается от нее тем, что обеспечивает получение готового продукта с не полностью утилизируемыми отходами (в настоящее время они преобладают).

С технологической точки зрения для внедрения безотходных и малоотходных производств непременно потребуются создание новых материалов и веществ, например, новых мембранных материалов, ионообменных смол, синтетических флокулянтов, химических реагентов, а также аппаратов и приборов, которые позволят усовершенствовать или интенсифицировать различные процессы разделения сред, обезвреживание и утилизацию отходов. Для расширения масштабов внедрения безотходных технологических процессов необходимо дальнейшее совершенствование способов использования отходов, а также методов экономического стимулирования с целью повышения заинтересованности работников различных отраслей промышленности в подготовке отходов к последующей переработке и утилизации. Немаловажным стимулом является также плановое уменьшение предприятием потребления природного сырья и переход на использование вторичных материальных ресурсов.

Для организации малоотходных и безотходных промышленных производств исключительное значение имеет кооперирование предприятий различных отраслей промышленности.

## 1.2 Темы для самостоятельной работы

1. Химико-технологическая схема. Состав, структура ХТС. Функциональные подсистемы.
2. Классификация связей и потоков ХТС. Параметры потоков и связей.
3. Сырье для химических производств. Классификация.
4. Применение альтернативных источников сырья (энергия ветра, морей, солнца, термальных источников и др.) как способ сохранения невозобновимых природных ресурсов.
5. Глина. Области и перспективы применения. Оренбургский край как источник мировых запасов ценных типов глины.
6. Процессы и химические реакции, протекающие в ходе переработки сырья и получения готового продукта. Привести примеры.
7. Перспективы химических технологий. Новые области исследований с применением химических технологий. Сущность новой технологической идеологии.
8. Проблемы промышленной безопасности в химических производствах (примеры).

## 1.3 Индивидуальные творческие задания (ИТЗ)

2. Составьте химико-технологическую схему производства неорганической кислоты на основе галогена. Указать экологические проблемы, возникающие при этом производстве.
3. Составьте химико-технологическую схему производства кислоты в состав которой входит элемент 2 или 3 периода. Указать экологические проблемы, возникающие при этом производстве.

## Список использованных источников

- 1 Леонтьева, А. И. Общая химическая технология : учеб.пособие / А. И. Леонтьева, К. В. Брянкин. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. – 108 с. – ISBN 5-8265-0317-3.
- 2 Бесков, В. С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учебник для вузов / В. С. Бесков, В. С. Сафронов. – М.: Химия, 1999. – 472 с. – ISBN 5-7245-1133-9.
- 3 Позин, М. Е. Физико-химические основы неорганической технологии : учеб.пособие для вузов / М. Е. Позин, Р. Ю. Зенюк. – Л.: Химия. 1985. – 384 с.
- 4 Бесков, В. С. Общая химическая технология: учебник для вузов / В. С. Бесков. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 452 с. – ISBN 5-94628-150-X.
- 5 Химическая технология неорганических веществ: в 2 кн. учебное пособие / Т.Г.Ахметов [и др.].- М.: Высш.шк., 2002. Кн. 1. 688 с. – Кн. 2. 533 с. Кн. 1. ISBN 5-06-004244-8. Кн. 2. ISBN 5-06-004244-9.
- 6 Третьяков, Ю. Д. Введение в химию твердофазных материалов: учебник для вузов / Ю. Д.Третьяков, В. И. Путляев. – М.: Наука, 2006. – 400 с.- ISBN 5-211-06045-8.
- 7 Территориальный фонд геологической информации по Приволжскому федеральному округу. – Режим доступа: <http://tfipfo.ru/index.php/mineralno-syrevaya-baza/orenburgskaya-oblast>.
- 8 Институт степи Российской академии наук. – Режим доступа: <http://orensteppe.org>.

## 2 Проблемы развития нефтегазовой промышленности

### 2.1 Основы технологии переработки нефти

Нефтяные богатства Оренбургской области составляют важнейшую часть волжско-уральских запасов. Первые нефтяные скважины появились в Оренбуржье в середине тридцатых годов XX века в районе города Бугуруслана. Разведанная нефтеносная площадь постепенно расширялась (рисунок 2.1). Сегодня в активе ОАО «Оренбургнефть» 106 лицензионных участков, 88 месторождений.



Рисунок 2.1 – Нефтяные месторождения в Оренбургской области

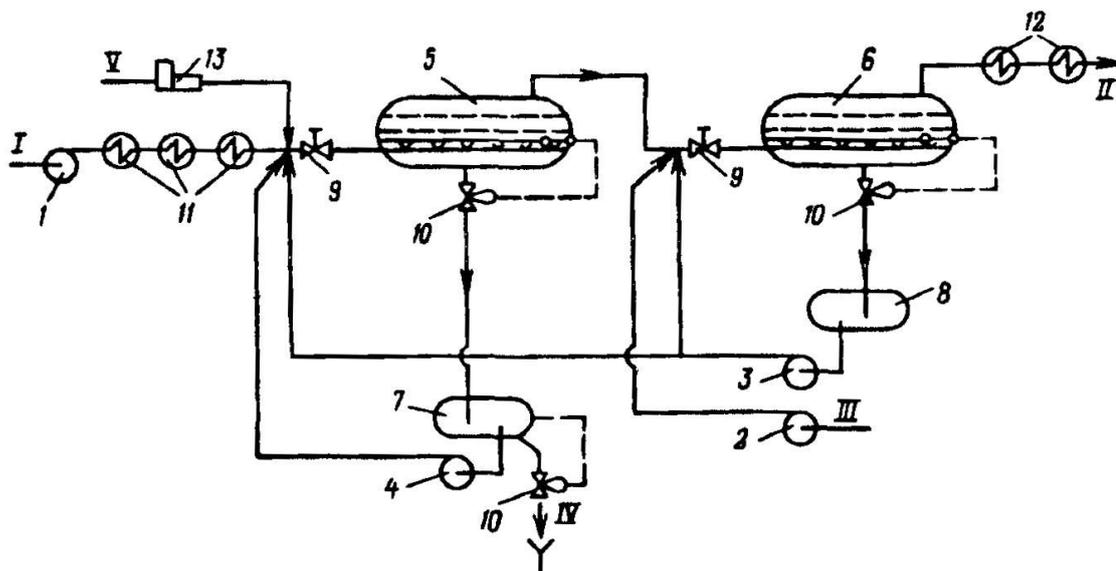
Нефть представляет собой полезное ископаемое органического происхождения, имеющее консистенцию маслянистой жидкости, цвет которой зависит от состава, района добычи. С химической точки зрения нефть является сложной смесью углеводородов с примесями серы, азота и других элементов.

В XIX веке Карл Шорлеммер, немецкий химик, впервые определил в составе нефти простейшие углеводороды- бутан ( $C_4H_{10}$ ), гексан ( $C_6H_{14}$ ) и пентан ( $C_5H_{12}$ ). Российский ученый В. В. Марковников установил наличие в нефти циклических насыщенных углеводородов – циклопентана ( $C_5H_{10}$ ) и циклогексана ( $C_6H_{12}$ ). С этого же времени начали использовать прямую перегонку нефти, ставшей в дальнейшем главным сырьем мировой энергетики.

На сегодняшний день установлено, что в нефти содержатся алициклические, насыщенные, ненасыщенные и ароматические углеводороды, имеющие разнообразное строение, соединения азота, серы и кислородсодержащие соединения (фенолы и кислоты). В составах нефтепродуктов насчитывают более тысячи веществ.

В России из скважин «сырая нефть» поступает на нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) от добывающих объединений по магистральным нефтепроводам. Небольшое количество нефти и газовый конденсат поставляются по железной дороге. В государствах-импортёрах нефти, имеющих выход к морю, поставка на припортовые НПЗ осуществляется водным транспортом.

Обычно сырая нефть содержит водорастворимые соли, вызывающие сильную коррозию технологического оборудования. Для их удаления нефть смешивают с водой и отправляют на ЭЛОУ – электрообессоливающую установку (рисунок 2.2). Процесс обессоливания осуществляется в электродегидраторах – цилиндрических аппаратах со смонтированными внутри электродами. Под воздействием высокого напряжения (выше 25 кВ) и в интервале температур от 100 °С до 120 °С смесь воды и нефти (эмульсия) расслаивается, вода собирается внизу аппарата и откачивается. Для более эффективного разрушения эмульсии вводят специальные вещества – деэмульгаторы.



1-4 – насосы; 5,6 – электродегидраторы; 7,8 – промежуточные емкости-отстойники, 9 – смешительные устройства; 10 – регулирующие клапаны; 11,12 – теплообменники, 13 – дозатор; I, II – сырая и обезвоженная нефть; III – свежая пресная вода; IV – дренажная соленая вода, V – раствор деэмульгатора.

Рисунок 2.2 – Схема современной электрообессоливающей установки (ЭЛОУ)

Обессоленная нефть поступает на установку атмосферно-вакуумной перегонки нефти (рисунок 2.3). Атмосферная перегонка предназначена для отбора светлых нефтяных фракций – бензиновой, керосиновой и дизельных, выкипающих до 360 °С, потенциальный выход которых составляет 45–60 % объема нефти. Пары нагретой в печи нефти разделяются на фракции в ректификационной колонне, внутри которой расположены контактные устройства (тарелки). Пары через тарелки движутся вверх, а жидкость – вниз. Тепло подводится в нижнюю часть колонны и отводится с ее верхней части, температура в аппарате снижается снизу вверх. Сверху колонны отводятся пары бензиновой фракции, пары керосиновой и дизельных фракций конденсируются в нижней части устройства и выводятся, мазут остаётся жидким и откачивается снизу колонны (Приложение Б рисунок Б.1). Температурные режимы перегонки

зависят от химического состава нефти. В частности, авиационные бензины отбирают в интервале температур кипения от 40 °С до 150 °С, керосины для производства реактивного топлива – в интервале от 150 °С до 300 °С, дизельные топлива – от 200 °С до 350 °С.

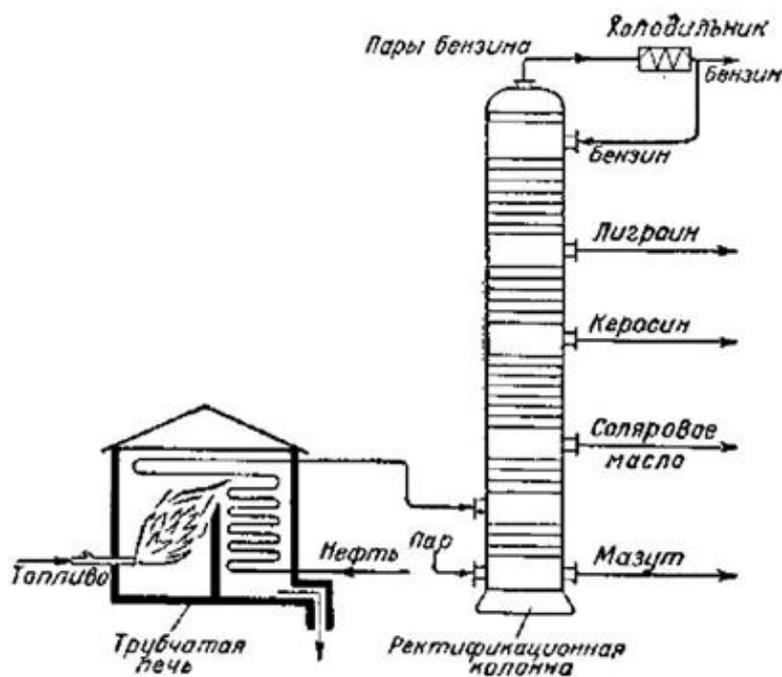
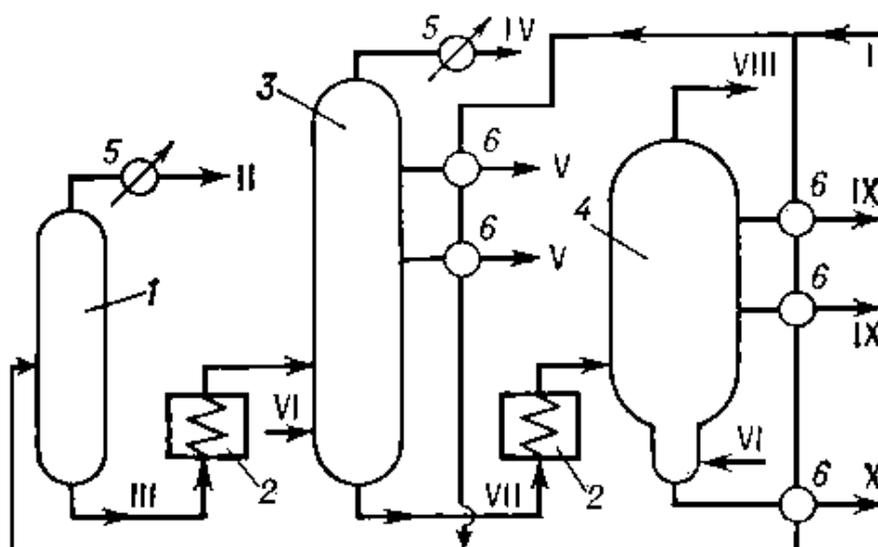


Рисунок 2.3 – Схема трубчатой установки для непрерывной перегонки нефти

Вакуумная перегонка (рисунок 2.4) предназначена для отделения от мазута масляных дистиллятов или широкой масляной фракции (вакуумного газойля). Остатком вакуумной перегонки является гудрон. Термическое разложение углеводородов (крекинг) идет в диапазоне температур от 380 °С до 520 °С. Перегонка в вакууме при остаточном давлении от 40 до 60 мм рт. ст. позволяет снизить максимальную температуру в аппарате до 360 °С -380 °С.

Углеводороды, имеющие температуру кипения менее 40 °С, используются в качестве сырья для изготовления синтетических продуктов, добавок к некоторым бензинам, а также как топливо для автомобилей.



Аппараты: 1, 3 – атмосферные ректификационные колонны; 2– печи для нагрева нефти и мазута; 4 – вакуумная ректификационная колонна; 5 – конденсаторы – холодильники; 6 – теплообменники. Линии: I – нефть; II – лёгкий бензин; III – отбензиненная нефть; IV – тяжёлый бензин; V – керосин и газойль; VI – водяной пар; VII – мазут; VIII – газы разложения и водяной пар; IX– масляные фракции; X – гудрон

Рисунок 2.4 – Технологическая схема установки для атмосферно–вакуумной перегонки нефти.

Вакуумная перегонка нефти позволяет получать бензин, керосин, соляр, лигроин и газойль. Средний выход бензиновых фракций зависит от характеристик нефти и варьирует от 15 до 20 %. Доля остального топлива составляет около 30 %. Лигроин, более плотный нежели бензин, применяется для создания высокооктановых бензинов и дизельного топлива. Газойль представляет собой промежуточный продукт между смазочными маслами и керосином, применяется в качестве сырья для каталитического крекинга и топлива. Продукты, получаемые в результате прямой перегонки (Приложение Б, таблица Б.1), отличаются высокой химической стабильностью из-за отсутствия в их составе непредельных углеводородов.

«Тёмные» нефтяные фракции подвергают дальнейшей переработке - поступают на установки вторичных процессов, улучшающих качество нефтепродуктов.

Получение высококачественных керосиновых и дизельных дистиллятов, достигается методом крекинга. Крекинг — это высокотемпературная переработка нефти и её фракций с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы. В последние годы для производства легких углеводородов используют более совершенную технологию, гидрокрекинг, позволяющую получать широкий ассортимент нефтепродуктов практически из любого нефтяного сырья путем подбора соответствующих катализаторов. Сырьем для гидрокрекинга являются газойли каталитического крекинга и коксования, побочные продукты маслблока, мазут, гудрон. Установки гидрокрекинга, как правило, перерабатывают 3–4 млн. тонн нефти в год.

Технологические схемы гидрокрекинга выглядят следующим образом (рисунок 2.5): сырьё, смешанное с водородосодержащим газом (ВСГ), нагревается в печи, поступает в реактор со слоем катализатора, продукты из реактора отделяются от газов и поступают на ректификацию. Реакции гидрокрекинга протекают с выделением тепла, поэтому технологической схемой предусматривается ввод в зону реакции холодного ВСГ, расходом которого регулируется температура.

Гидрокрекинг – один из самых опасных процессов нефтепереработки, в случае резкого роста температуры возможен взрыв реакторного блока. Его можно рассматривать как совмещенный процесс, в котором одновременно осуществляются реакции гидролиза (разрыв связей C-S, C-N и C-O), дегидрирования и крекинга (разрыв связи C-C), с получением низкомолекулярных соединений, чем при каталитическом крекинге. Результаты гидрокрекинга нефтяного сырья в сильной степени определяются свойствами катализатора: гидрирующей и кислотной активностями и их соотношением.

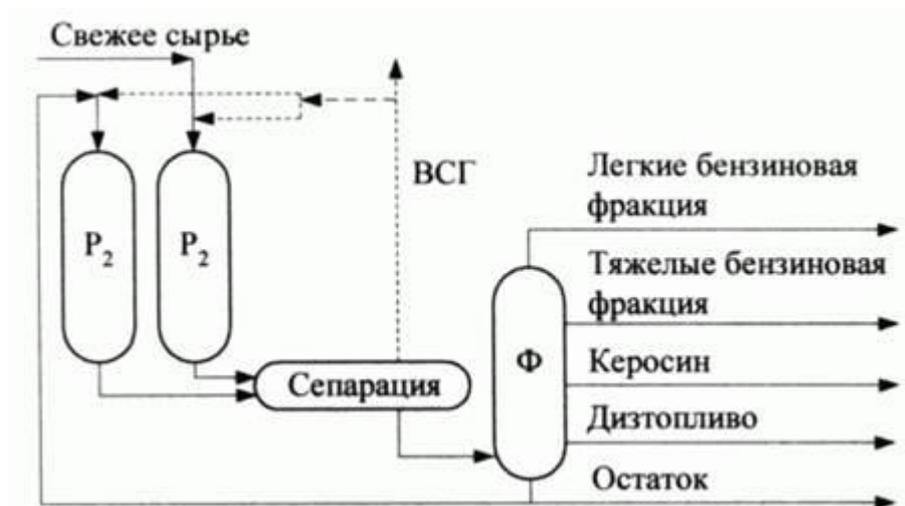


Рисунок 2.5 – Двухступенчатый процесс гидрокрекинга с частичной конверсией сырья

Разделение жидких смесей на практически чистые компоненты, отличающиеся температурами кипения, путем многократных испарения жидкости и конденсации паров называется ректификацией. Сущность ректификации заключается в том, что между восходящим потоком паров и стекающей вниз жидкостью (флегмой) происходит тепло– и массообмен. В результате этого пары обогащаются низкокипящими, а жидкость — высококипящими компонентами. Если контактов между жидкостью и парами достаточно, то пары будут состоять в основном из низкокипящих, а жидкость (бензин) из высококипящих компонентов. Ректификация осуществляется в ректификационных колоннах, представляющих собой стальной цилиндр, внутри которого установлено много перегородок с отверстиями, тарелок (рисунок 2.3).

Каждая тарелка колонны является ступенью изменения концентрации; состав пара при выходе с тарелки равен равновесному составу жидкости при входе на тарелку и, следовательно, число тарелок равно числу ступеней изменения концентрации для каждой перегонки.

Для снижения содержания высших алифатических предельных углеводородов в масляных и керосино-газойлевых фракциях используют процесс депарафинизации нефти. Этим улучшают эксплуатационные свойства

получаемых нефтепродуктов: снижают температуру застывания. Если, например, исходная фракция застывает при 10 °С, то после депарафинизации – при 50 °С. Каталитической депарафинизацией называется способ расщепления длинных молекул парафинов и изомеризация их на катализаторах избирательного вида при повышенном давлении, определённой температуре и избыточном содержании водорода.

При депарафинизации исходные молекулы расщепляются на более мелкие. Удаляются сера и весь азот, многие ароматические соединения насыщаются водородом. Формирование новых молекул происходит по мере того, как образуются изопарафины и насыщенные циклические соединения, имеющие высокие коэффициенты вязкости и низкие температуры предела текучести.

Перерабатываемым сырьем являются прямогонные и гидроочищенные газойли, газойли каталитического крекинга, выкипающие при температурах от 260 °С до 538 °С. Процесс депарафинизации проводят с использованием катализаторов, например, гранул высококремнеземного цеолита группы пентансилов, оксида алюминия и гидрирующих компонентов.

Следующим этапом переработки нефти является гидроочистка под давлением, в результате которой получают масла. Принципиальная схема установки гидроочистки представлена на рисунке 2.6.

Установка гидроочистки включает несколько секций: нагревательную; реакторную; сепарационно-стабилизационную и секцию очистки водородсодержащего газа от сероводорода. Каталитическая гидроочистка применяется для уменьшения интенсивности окраски депарафинированных рафинатов и повышения их устойчивости к окислению. Выход гидроочищенного масла достигает 97-99 % (масс.) от массы сырья. В качестве побочных продуктов в небольших количествах образуются газы отдува и технический сероводород.

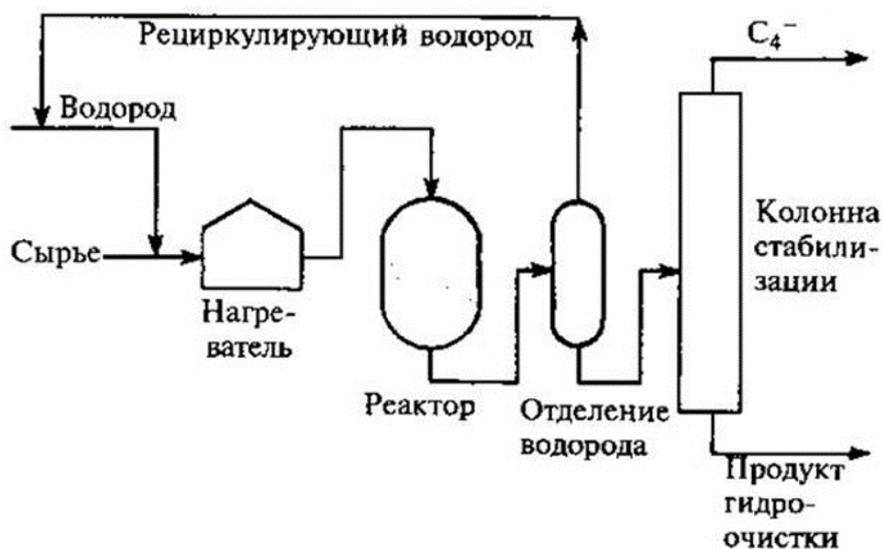


Рисунок 2.6 – Схема установки гидроочистки нефтепродуктов под давлением

## 2.2 Экологические проблемы нефтегазодобывающей промышленности

Нефтегазодобывающая отрасль хозяйствования – одна из наиболее экологически опасных. Она отличается большой землеемкостью, значительной загрязняющей способностью, высокой взрыво- и пожароопасностью промышленных объектов. Химические реагенты, применяемые при бурении скважин, добыче и подготовке нефти, добываемые углеводороды и примеси к ним являются вредными веществами для растительного, животного мира и для человека.

Современный нефтегазодобывающий комплекс - это сложная система взаимосвязанных производств. Он состоит из эксплуатационных скважин, установок комплексной подготовки поступающего углеводородного сырья, систем внутренних и магистральных нефтегазопроводов, водоводов, компрессорных и насосных станций, дорог, электросетей и электростанций, жилых поселков, котельных и других объектов, относящихся к добыче нефти, газа, конденсата, вспомогательным производствам и обеспечению жизнедеятельности населения (рисунок 2.7).



Рисунок 2.7 – Вид современного нефтехранилища

Россия обладает крупнейшими в мире запасами топливно-энергетических ресурсов: 12 % мировых запасов нефти, 35 % газа, 12 % угля сосредоточены на ее территории.

Топливо-энергетический комплекс (ТЭК) России – один из крупнейших источников загрязнения окружающей среды. На его долю приходится около 48 % выбросов вредных веществ в атмосферу, свыше 20 % от сброса загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты, до 30 % твердых отходов и около 70 % общего объема парниковых газов.

Предприятия топливно-энергетических отраслей оказывают негативное влияние на экологическую обстановку во всех регионах страны. В результате их производственной деятельности в окружающую среду поступают:

- углеводороды, сероводород, оксиды азота, сажа, оксид углерода, сернистый ангидрид с выбросами в атмосферу;
- - нефть, нефтепродукты, пластовые минеральные воды, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), ингибиторы коррозии и

парафиноотложения, деэмульгаторы, химические реагенты, буровые сточные воды и буровой шлам – при сбросе в водные объекты и на рельеф местности.

Значительна интенсивность и масштабы загрязнения подземных вод, почв и грунтов в районах размещения отходов предприятий топливно-энергетического комплекса. Негативные экологические последствия имеют многочисленные повреждения трубопроводов, аварии на магистральных нефтегазопроводах, потери нефти из резервуаров из-за несовершенства конструкции, которые сказываются, в первую очередь, на состоянии почв и водных объектов.

Минимизация воздействия отраслей на окружающую среду по-прежнему остается основной задачей природоохранной деятельности в ТЭК. Для ее решения и постоянного контроля за безопасностью нефтеперерабатывающих заводов на государственном уровне разработана специальная система мер, включающая создание «Принципиальной структурной схемы обеспечения промышленной безопасности», систему «Управления промышленной безопасностью» и «Меры, предлагаемые Ростехнадзором для улучшения состояния промышленной безопасности на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки» (Приложение Б, рисунок Б.3-5).

Решение основной экологической проблемы транспортировки нефти состоит в том, чтобы свести к минимуму техногенные последствия при строительстве и эксплуатации трубопроводов, ослабить отрицательное влияние природных компонентов на их надежность и безопасность. Негативное воздействие трубопроводов на природную среду характеризуется ответной реакцией со стороны окружающей среды, выражающейся в трех формах:

- адаптационной (локальным, статистическим смещением равновесия);
- восстановительной (или самовосстановительной), характеризующейся полным возвратом экосистемы «объект – природа» в исходное состояние;
- частично восстановительной (или невозстановливаемой), характеризующейся необратимым сдвигом экосистемы от исходного состояния.

Большое значение с точки зрения охраны природы имеет формирование антропогенного ландшафта в процессе строительства трубопровода. Очищение

воды происходит в результате естественного распада нефтепродуктов – химического окисления, испарения легких фракций и биологического разрушения микроорганизмами, обитающими в водной среде. Все процессы протекают с чрезвычайно малой скоростью, нефтяные отложения на дне водоемов в анаэробных условиях сохраняются длительное время и являются источником вторичного загрязнения.

### **2.3 Темы для самостоятельной работы**

1. Перечень основных нефтепродуктов (систематизация, графическое представление).
2. Основные химические и физические свойства нефти (систематизация, графическое представление).
3. Логистика технологических процессов нефтепереработки (схемы, графическое представление).
4. Крекинг нефти – назначение, химическая и физическая сущность процесса, разновидности процесса.
5. Основные задачи депарафинизации нефти, способы ее решения.
6. Назначение вторичной переработки нефти.

### **2.4 Индивидуальные творческие задания (ИТЗ)**

1. Систематизируйте факторы негативного влияния деятельности НПЗ на экологию.
2. Дайте краткий обзор факторов системного воздействия нефте- и газотрубопроводов на окружающую атмосферу.
3. Дайте краткий обзор факторов системного воздействия нефте- и газотрубопроводов на почву.

4. Дайте краткий обзор факторов системного воздействия нефте- и газотрубопроводов на водоемы.
5. Опишите способы повышения экологической безопасности при эксплуатации НПЗ.
6. Перечислите способы ликвидации экологических последствий аварий на НПЗ и газотрубопроводах.

### **Список использованных источников**

1. Мановян, А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа : учеб.пособие / А. К. Мановян. - 2-е изд. – М. : Химия, 2001. – 568 с. – ISBN5-7245-1192-4.
2. Арабов, М. Ш. Оборудование и технологии добычи, подготовки нефти, газа и пластовых сточных вод : учеб. пособие / М. Ш. Арабов [и др.]. - Астрахань : Изд-во АГТУ, 2017. - 163 с. – ISBN 978-5-89154-612-7.
3. Иванов, С. И. Экологическая безопасность и здоровье населения в зоне влияния крупного газохимического комплекса / С.И. Иванов, А.Н. Тиньков, В.В.Быстрых, В.М. Боев. – М.: Медицина, 2007. – 328 с.
4. Бородавкин, П. П. Охрана окружающей среды при строительстве и эксплуатации магистральных трубопроводов / П. П. Бородавкин, Б. И. Ким. - М.: Недра, 1981. – 160 с.
5. Об охране окружающей среды: федеральный закон от 10.01.2012 № 7-ФЗ. – Режим доступа: <http://base.garant.ru/12125350/>
6. Территориальный фонд геологической информации по Приволжскому федеральному округу. – Режим доступа: <http://tfipfo.ru/index.php/mineralno-syrevaya-baza/orenburgskaya-oblast>.

7. Смидович, Е. В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов : учебник / Е. В. Смидович. – М. : Альянс, 2011. – 328 с. – ISBN 978-5-903034097-0.

8. Ведерников, М. И. Основные процессы и аппараты химической технологии в виде логически-структурных схем : учеб. пособие / М. И. Ведерникова, В. Б. Терентьев, Ю. Л. Юрьев. - Екатеринбург . - 2010. - 335 с. – ISBN 978-5-94984-289-8.

9. Капустин, В. М. Химия и технология переработки нефти : учебник / В. М. Капустин, М. Г. Рудин. - М. : Химия , 2013. - 496 с. – ISBN978-5-98109-105-6.

10. Москвичев, Ю. А. Химия органических соединений серы : учеб. пособие / Ю. А. Москвичев. - Ярославль, 2001. - 55 с. – ISBN 5-230-18433-7.

11. Багаутдинов, Н. Я. Ресурсосберегающие технологии и экологическая безопасность на магистральных нефтепроводах / Н. Я. Багаутдинов [и др.]. - СПб.: Недра, 2012. - 471 с. – ISBN 978-5-905153-27-2.

12. Закожурников, Ю. А. Транспортировка нефти, нефтепродуктов и газа : учеб. пособие / Ю. А. Закожурников. - Волгоград : Ин-Фолио, 2010. - 427 с. – ISBN 978-5-903826-34-6.

13. Жукова, И. Ю. Технологические схемы установок по подготовке и первичной переработке нефти и газа : учеб. пособие / И. Ю. Жукова, И. Н. Тягливая. - Ростов н/Д : Издат. центр ДГТУ, 2014. - 57 с.

### 3 Химические технологии производства минеральных удобрений

Промышленность минеральных удобрений — одна из базовых отраслей химического комплекса России. Производственный потенциал отрасли составляют свыше тридцати специализированных предприятий, выпускающих более 13 млн. тонн азотных, калийных и фосфорных удобрений в год (рисунок 3.1). На долю Российской Федерации приходится до 7 % общемирового выпуска удобрений. Отрасль вырабатывает более 20 % продукции химического комплекса в стоимостном выражении, а ее доля в структуре экспорта химических отраслей превышает треть.



Рисунок 3.1 - Основные предприятия, производящие минеральные удобрения

Перспектива развития производства минеральных удобрений в России сейчас полностью зависит от того, сможет ли страна выдержать мировую конкуренцию. Необходима модернизация предприятий, направленная на снижение расходов энергии при производстве, поскольку мировой рынок постепенно насыщается более дешёвой продукцией.

Минеральные удобрения — это неорганические соединения, содержащие необходимые для растений элементы питания высокой концентрации в виде различных минеральных солей. В зависимости от того, какие питательные элементы содержатся в них, удобрения подразделяют на простые и комплексные. Простые удобрения содержат один какой-либо элемент питания. К ним относят фосфорные, азотные, калийные и микроудобрения (включающие цинк, медь, марганец, йод, железо, молибден). Комплексные удобрения содержат одновременно два или более основных питательных элементов. По способу производства их делят на сложные, сложносмешанные и смешанные удобрения. Ассортимент комплексных удобрений представлен в основном следующими формами:

- двойные азотно-фосфорные удобрения: аммофос, нитроаммофосы и нитрофосы;
- двойные фосфорно-калийные удобрения: фосфаты калия;
- тройные сложные удобрения: аммофоски, нитроаммофоски и нитрофоски, магний-аммонийфосфат.

Соотношение между питательными элементами в этих удобрениях определяется соотношением элементов в молекуле основного вещества (Приложение В, рисунки В.1, В.2).

Применение минеральных удобрений — один из основных приемов интенсивного земледелия. С помощью удобрений можно резко повысить урожай любых культур на уже освоенных площадях без дополнительных затрат на обработку новых земель. Типичное предприятие по производству простых минеральных удобрений представлено в Приложении В, рисунок В.5.

### 3.1 Технология производства калийных удобрений (на примере компании «Уралкалий»)

Производство калийных удобрений является одним из ведущих в нашей стране, поскольку запасы выявленного сырья для получения такого вида удобрений очень велики.

*Калийные удобрения* содержат в качестве основного питательного элемента калий в виде химических соединений: хлорида калия  $KCl$  (58-62 %  $K_2O$ ), сульфата калия  $K_2SO_4$  (45-50 %  $K_2O$ ), калимагнезия  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$  (26-28 %  $K_2O$ ), калийная смешанная соль (30-50 %  $K_2O$ ), получаемая механическим смешением тонкоизмельченной сильвинитовой руды с техническим хлоридом калия.

*Хлористый калий* является концентрированным калийным удобрением для любых почв. Это белое кристаллическое вещество, легко растворяющееся в воде. Содержание питательного вещества  $K_2O$  находится на уровне 52-62 %. Основным сырьем для производства хлористого калия являются природные калийные соли с содержанием чистого вещества на уровне 12-15 % с примесями солей натрия и магния (сильвинит и карналлит). Особенно эффективно используют калийные удобрения под корнеплоды, картофель, подсолнечник, плодовые и др. культуры. На бедных калием легких почвах и торфяниках все без исключения сельскохозяйственные культуры нуждаются в калийных удобрениях. Калийные удобрения, как правило, применяются в комплексе с азотными и фосфорными удобрениями.

Калийные удобрения подразделяются на три группы:

- - концентрированные, являющиеся продуктами заводской переработки калийных руд - хлористый калий, сернокислый калий, калийно-магниевый концентрат, сульфат калия-магния (калимагнезия);
- - сырые калийные соли, представляющие собой размолотые природные калийные руды - каинит, сильвинит;

- - калийные соли, получаемые путем смешения сырых калийных солей с концентрированными, обычно с хлористым калием - 30-ти и 40 %-ные калийные соли.

В России выпускаются три основных вида хлористого калия: гранулированный (гранулят), розовый и белый хлористый калий. Калий из мелкокристаллической формы активно поглощается почвой и становится недоступен растениям. Поэтому наиболее востребованы крупнокристаллический и гранулированный виды удобрения.

Гранулят, высококачественный продукт, используется, главным образом, в странах, применяющих более передовые методы удобрения почвы. Грануляция замедляет впитывание удобряющих питательных элементов в почву, что, в свою очередь, продлевает действие удобрений. Он либо непосредственно вносится в почву, либо смешивается с азотными и фосфатными удобрениями. Гранулят имеет наибольшую добавленную стоимость по сравнению с другими видами калийных удобрений и, как правило, поставляется на экспорт на наиболее развитые рынки.

Розовый хлористый калий производится как отдельный стандартный продукт, уровень содержания калия в котором близок к грануляту. Выпускается на флотационных обогатительных фабриках и может использоваться как для прямого внесения в почву, так и для производства смешанных удобрений. Он используется в качестве сырья для производства гранулированного хлористого калия.

Белый хлористый калий производится из сильвинитовой руды и в основном используется для производства смешанных азотно-фосфатно-калийных удобрений.

*Калимагнезия* - сульфат калия-магния (шенит) –  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ . Двойная соль сернокислого магния и калия. Содержит до 28 %  $K_2O$ . Хорошо удобряет легкие почвы, предназначенные под выращивание картофеля.

Сульфат калия -  $K_2SO_4$  содержит от 45 % до 52 %  $K_2O$ . Удобрение характеризуется хорошими физическими свойствами: не гигроскопично, не

слеживается. Его рекомендуют использовать под культуры, отрицательно реагирующие на хлор (картофель, табак, гречиху, виноград, цитрусовые).

Производство минеральных удобрений является крупнейшей подотраслью химической промышленности. Это одна из наиболее прибыльных и финансово-устойчивых отраслей не только в химическом комплексе, но и в промышленности в целом. Продукция российских предприятий конкурентоспособна и пользуется постоянным спросом на внешнем и внутреннем рынках. На долю Российской Федерации приходится до 7 % общемирового выпуска удобрений. Российская промышленность производит практически все виды традиционных минеральных удобрений, пользующихся спросом как на внутреннем, так и на внешнем рынках. Значительную долю в этом производстве занимают сложные минеральные удобрения (такие как аммофос, диаммофос, азофоска и другие), отличающиеся от одинарных тем, что содержат два или три питательных вещества. Преимущество сложных удобрений заключается в том, что их состав может меняться в зависимости от требований рынка.

Основные проблемы отрасли:

- низкий технический уровень производства, высокая степень износа оборудования, устаревшие технологии (только 20 % технологий подотрасли можно считать современными с точки зрения стандартов развитых стран);
- высокая тепло- и энергоемкость производства (доля энергоносителей в себестоимости продукции составляет от 25 до 50 %).

ОАО "Уралкалий" является крупнейшим в России производителем и поставщиком калийных удобрений, предприятие производит около 13% калийных удобрений в мире. "Уралкалий" осуществляет полный производственный цикл: разведку, добычу, обогащение, переработку калийно-магниевых и каменных солей. Предприятие производит 35 видов товарной продукции, основу которой составляет широкая номенклатура калийных солей, позволяющих удовлетворять требования потребителей как в сельском хозяйстве, так и в промышленности. Около 80 % удобрений поставляется на экспорт. Основными импортерами являются Китай, Индия и Бразилия. ОАО "Уралкалий" является единственным

производителем белого (галургического) хлористого калия с содержанием  $K_2O$  не менее 62 % в мелкокристаллической и стандартной (обеспыленной) формах в РФ.

Обогащение калийной руды производится двумя основными методами: химическим (галургическим) и флотационным (Приложение В, рисунок В.3).

**Галургический метод** используется со времени зарождения калийной промышленности во второй половине XIX века. Он позволяет получать химически чистый хлористый калий с содержанием полезного компонента 98 % для сельского хозяйства и химической промышленности.

Галургический способ выделения хлорида калия из сильвинита или метод избирательного растворения и отдельной кристаллизации основан на различии температурных коэффициентов растворимости хлоридов калия и натрия при их совместном нахождении в системе « $KCl - NaCl - H_2O$ ». В растворах, насыщенных обеими солями, при повышении температуры от 20-25 °С до 90-100 °С содержание хлорида калия возрастает примерно в два раза, а хлорида натрия несколько уменьшается.

При охлаждении горячего раствора наступает пересыщение хлоридом калия в результате кристаллизации, в то время как хлорид натрия остается в растворе. При последующем нагревании раствор останется насыщенным относительно хлорида натрия и становится ненасыщенным относительно хлорида калия. Поэтому при обработке подобным раствором нового количества сильвинита из последнего будет извлекаться только хлорид калия, переходя в раствор, а хлорид натрия растворяться не будет. Это свойство системы « $KCl - NaCl - H_2O$ » и используется в галургическом методе извлечения хлорида калия из сильвинитовых руд для организации циклического процесса.

Процесс галургического извлечения хлорида калия из сильвинита включает шесть основных стадий:

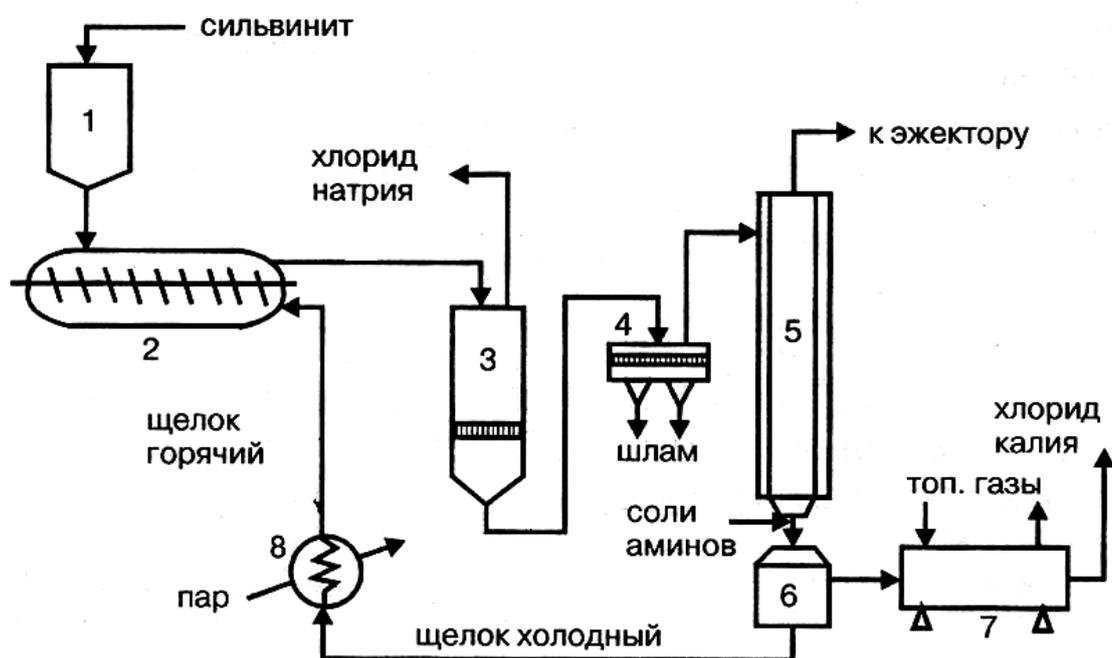
- измельчение сильвинитовой руды;
- выщелачивание хлорида калия из сильвинита горячим обратным раствором (щелоком);
- отделение горячего щелока от твердой фазы (хлорида натрия и пустой

породы) и его осветление;

- охлаждение раствора и кристаллизация из него хлорида калия;
- сушка хлорида калия;
- нагревание обратного раствора и возвращение его на стадию выщелачивания сильвинита.

выщелачивания сильвинита.

Технологическая схема галургического способа выделения хлорида калия представлена на рисунке 3.2.



1 - бункер сильвинита; 2 - шнековый растворитель; 3 - план-фильтр для отделения хлорида натрия; 4 - отстойник - сгуститель шлама; 5 - вакуум-кристаллизатор; 6 - центрифуга; 7 - барабанная сушилка; 8 - подогреватель щелока

Рисунок 3.2 - Технологическая схема выделения KCl из сильвинита галургическим способом

Выщелачивание хлорида калия из сильвинита производится нагретым до 105°C - 115 °C обратным раствором (щелоком) в шнековом растворителе 2. Выделившийся хлорид калия кристаллизуется в вакуум-кристаллизаторе 5, в котором вакуум создается с помощью пароструйных эжекторов, отсасывающих

паровоздушную смесь. На пути к центрифуге в пульпу добавляются солянокислые соли аминов для уменьшения слеживаемости хлорида калия. Степень извлечения хлорида калия составляет 90- 95 %. Галургический метод позволяет комплексно перерабатывать полиметаллические руды, извлекая из них все полезные компоненты, в том числе хлориды магния, бромиды и пищевой хлорид натрия.

**Флотационный метод** обогащения калийных руд внедрен в промышленность в 1963-1964 годах на первом Солигорском калийном рудоуправлении комбината «Белорускалий», содержание полезного компонента достигает 95 %. Флотационный метод обогащения калийных руд менее сложен, чем галургический и основан на разделении водорастворимых минералов калийной руды в среде насыщенного ими солевого раствора. Это обеспечивается селективной гидрофобизацией поверхности частиц калийных минералов с помощью флотореагентов - собирателей.

Технологические схемы флотационного производства хлорида калия зависят от минерального и гранулометрического состава флотируемого сильвинита: содержания в нем примесей (глинистых шламов), размеров зерен компонентов - и различаются методами обработки глинистых шламов. В общем случае флотационный метод выделения хлорида калия из сильвинита включает следующие операции:

- измельчение сильвинитовой руды до размеров частиц 1-3 мм с последующим мокрым размолотом до размера 0,5 мм;
- отделение глинистого шлама - тонкодисперсных глинисто-карбонатных примесей методами флотации, гидравлической классификации, или гравитации;
- флотационное разделение водорастворимых минералов руды (сильвина и галита) в присутствии собирателей (основная флотация);
- перечистная флотация полученного концентрата для удаления из него оставшихся примесей;
- обезвоживание концентрата методами сгущения и фильтрования с

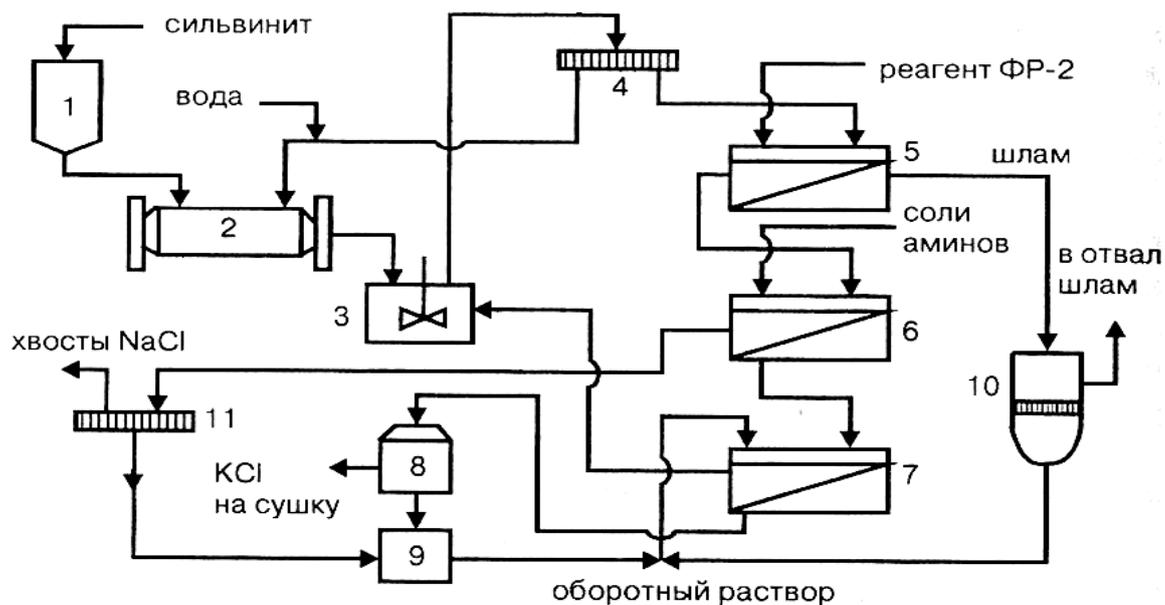
возвратом в процесс оборотного раствора;

- сушка влажного концентрата.

Процессы мокрого размола и флотации проводят в среде солевых растворов, насыщенных водорастворимыми компонентами руды (сильвин и галит), что исключает их потери при производстве и позволяет организовать замкнутый циклический процесс. В качестве флотореагентов - собирателей на стадии отделения шлама - используют реагент ФР-2 (продукт окисления уайт-спирита), на стадии основной флотации - вещества, способствующие гидрофобизации частиц сильвина: солянокислые соли высших ( $C_{10}-C_{22}$ ) первичных аминов, а также высокомолекулярные углеводороды. После перечистной флотации требуется сгущать глинистые шламы и подвергать их противоточной промывке, однако трудности, связанные с разрушением пены, образующейся при шламовой флотации, затрудняют проведение этих операций, что приводит к значительным потерям хлористого калия с жидкой фазой.

Для повышения степени извлечения калия производят термическую обработку галитовых хвостов, содержащих некоторое количество сильвина. Для этого галитовую пульпу нагревают до 60-70 °С, при этом твердый KCl растворяется, так как при повышении температуры раствор становится ненасыщенным KCl. Затем хвосты обезвоживают и удаляют в отвал, а маточный раствор охлаждают в вакуум-кристаллизаторах для выделения из него хлористого калия.

На рисунке 3.3 представлена технологическая схема выделения хлорида калия из сильвинита с предварительной флотацией глинистого шлама, применяемая для переработки руд с невысоким (менее 2,5 %) содержанием нерастворимого остатка. Для руд с более высоким содержанием остатка используются схемы с предварительным механическим обесшламиванием или с отделением шлама путем введения депрессора - карбоксиметилцеллюлозы, способствующего отделению шлама на стадии основной флотации.



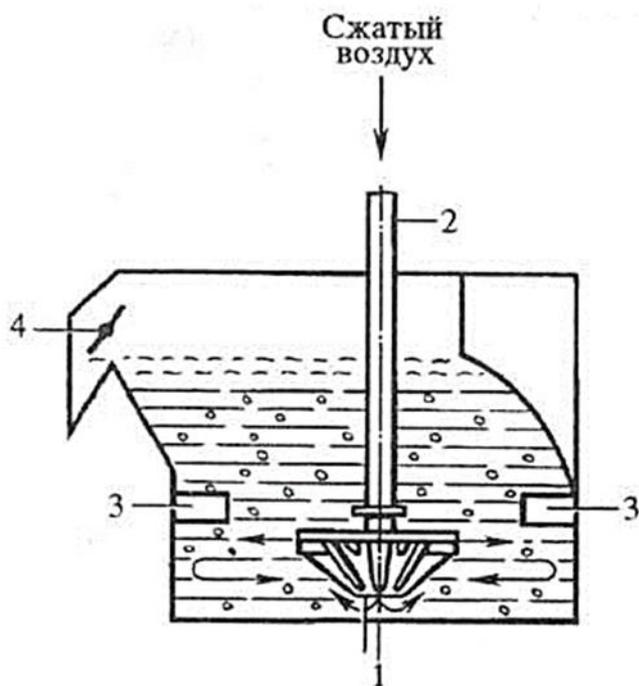
1 - бункер сильвинита; 2 - мельница мокрого помола; 3 - смеситель-растворитель; 4 - сито; 5 - флотационная машина основной флотации; 6 - флотационная машина перечистой флотации; 8 - центрифуга для отделения обратного раствора от концентрата; 9 - сборник обратного раствора; 10 - сгуститель шлама; 11 - сито для отведения хвостов (галита)

Рисунок 3.3 - Технологическая схема выделения хлорида калия из сильвинита флотационным способом

Флотационный метод эффективен при извлечении хлорида калия из высококачественных сильвинитовых руд, содержащих незначительное количество шлама. Степень извлечения хлорида калия достигает 92 %, а готовый продукт (концентрат) содержит 93-95 % соли. Степень извлечения может быть повышена, если в технологической схеме предусмотрена перечистная флотация отделяемого глинистого шлама для извлечения из него хлорида калия.

В настоящее время более 80 % калийных удобрений производится флотационным методом. Процесс флотации осуществляется во флотационных машинах, где пульпа перемешивается и насыщается воздухом, диспергируемым на мелкие пузырьки. По способу перемешивания и аэрации пульпы машины разделяются на механические, пневмомеханические и пневматические. В

основном, применяют пневматические машины, представляющие собой вертикальную цилиндрическую камеру с коническим основанием, имеющим угол наклона до  $50^\circ$  (рисунок 3.4).



1 – аэратор (устройство для насыщения воды воздухом), 2- полый вал,  
3 – успокоители, 4 – пеноъемники

Рисунок 3.4 - Схема камеры флотационной машины

В нижней конической части по оси машины устанавливается аэратор 1. Через полый вал 2 подается сжатый воздух, который диспергирует и поддерживает во взвешенном состоянии частицы пульпы в камере. Пенный продукт через сливной порог подается на дальнейший передел на флотационный концентрат.

Компании «УРАЛХИМ» и «Уралкалий» презентовали на выставке «Химия-2016» новый совместный проект – производство гранулированных аминов. Гранулированные амины (органические соединения, являющиеся производными аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы) – уникальный для российской химической отрасли продукт, призванный заменить на отечественном рынке

импортные аналоги. В сентябре 2016 года филиал «Азот» АО «ОХК «УРАЛХИМ» приступил к производству гранулированных высших алифатических аминов фракции C17-C20 – была выпущена первая большая опытно-промышленная партия объемом более 40 тонн. Основным потребителем новой продукции должна стать компания «Уралкалий», в которой он прошёл лабораторные исследования. Опытно-промышленные испытания по использованию гранулированных аминов в процессе производства калийных удобрений проводятся на обогатительной фабрике рудоуправления Соликамск-3.

### **3.2 Химическая технология производства фосфорных удобрений**

Роль фосфора в развитии растений очень важна, без него невозможны многие процессы. Фосфор входит в состав сложных белков, а они в свою очередь участвуют в делении клеточного ядра. Рост растения, развитие его корней, побегов, листьев, плодов протекает нормально только при достатке фосфора. Фосфор напрямую влияет на качество урожая и скорость его созревания, поэтому по размерам и по темпам роста производств искусственных удобрений производство фосфорных стоит на первом месте. Источником сырья для производства фосфорных удобрений являются природные фосфорные руды – апатиты и фосфориты. По содержанию  $P_2O_5$  фосфорные руды бывают очень бедными (5–10 %) и очень богатыми (35 %). Как правило, из-за значительного количества примесей они подлежат обогащению.

Апатиты – породы вулканического происхождения (рисунок 3.5). В промышленных рудах в связи с примесями других минералов содержание  $P_2O_5$  колеблется в пределах 15–20 %, в чистом минерале оно достигает 42 %.

Фосфориты – руды осадочного происхождения, состоящие из аморфных и кристаллических кальциевых фосфатов с примесью кварца, глинистых частиц и других минералов (рисунок 3.6). Образовались они путем накопления

на дне морей и океанов. Фосфориты составляют около 50 % отечественных фосфатных ресурсов и подразделяются на желваковые, микрозернистые и ракушечные.



Рисунок 3.5 - Минерал апатит



Рисунок 3.6 - Минерал фосфорит

По фосфатному сырью наша страна занимает одно из первых мест в мире. В качестве сырья чаще используется апатитовый концентрат, так как общий недостаток залежей фосфоритов в нашей стране – низкая концентрация и высокое содержание полуторных окислов в сырье. Месторождения фосфоритов встречаются почти во всех районах страны. Самые крупные запасы апатитов открыты в 1925 году в Хибинах. Широко известно Ошурковское месторождение в Бурятии, где содержание  $P_2O_5$  в апатитовой руде составляет от 3,5 до 4,5 %, а обогащенный концентрат содержит около 35 %  $P_2O_5$ . Месторождения комплексных апатитовых редкоземельных и железных руд расположены в Мурманской, Кемеровской и Иркутской областях, в республике Саха. Имеющиеся запасы апатитов не могут обеспечить возрастающую потребность промышленности в фосфорных удобрениях, хотя ассортимент фосфорных удобрений довольно широк и разнообразен (таблица 3.1).

Таблица 3.1 - Ассортимент фосфорных удобрений

Удобрение	Формула действующего вещества	Содержание усвояемого P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %
Фосфоритная мука	3Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •CaF <sub>2</sub>	19 - 30
Суперфосфат:	Ca <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O	
Простой		19 - 21
Двойной		42 - 50
Металлург.шлаки	4CaO•P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> •SiO <sub>2</sub>	8 - 16
Преципитат	CaHPO <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O	46 - 48

Фосфорные удобрения представляют собой кальциевые соли фосфорной кислоты. Они являются единственным источником пополнения запасов фосфора в почве. Качество фосфорных удобрений оценивается по содержанию в них усвояемого оксида фосфора P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Фосфоритная мука представляет собой тонкодисперсный порошок серого или бурого цвета, не растворимый в воде, плохо растворимый в слабых кислотах и получаемый путём тонкого помола фосфоритов. Содержит от 19 до 30 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в виде малодоступного для растений ортофосфата кальция Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•CaCO<sub>3</sub>. Это удобрение относится к труднорастворимым, оно может полноценно усваиваться растениями только на кислых почвах. Основным преимуществом фосфоритной муки как удобрения является низкая стоимость, недостатком - медленное действие и незначительная концентрация действующего вещества. Это резко ограничивает ее применение.

Наиболее используемым является простой суперфосфат, достаточно дешевый и наиболее распространённый вид фосфорных удобрений. Его получают действием серной кислоты на фосфат кальция (фосфориты, фосфоритную муку), в результате чего образуется дигидрофосфат кальция Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> — действующий компонент. Кроме этого основного компонента в суперфосфате содержится до 50 % сульфата кальция (гипса), который является балластным веществом и

побочным продуктом реакции гидратации фосфата кальция. Суперфосфат растворяется достаточно медленно, но все же значительно быстрее, чем фосфоритная мука, и хорошо усваивается растениями.

Двойной суперфосфат получают путем обработки фосфоритов ортофосфорной кислотой. Это удобрение, схожее по составу с простым суперфосфатом, содержит больше действующего вещества.

Томасшлак – щелочное удобрение, получаемое размолотом побочного продукта (шлака) переработки богатых фосфором чугунов по щелочному методу на сталь и железо. В его состав также входят соединения магния, молибдена, железа, марганца, алюминия, ванадия и других элементов.

Ещё одно фосфорное удобрение с высоким содержанием фосфора — преципитат  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (моногидрофосфаткальция), приготавливаемое на основе полифосфорных кислот. При взаимодействии полифосфорных кислот с аммиаком образуются полифосфаты аммония, которые используются как комплексные азотно-фосфорные удобрения.

Отходы производства фосфорных удобрений представляют достаточно ценное вторичное сырье. Разрабатываются технологические решения получения фосфорных и комплексных минеральных удобрений – суперфосфата, двойного суперфосфата, аммофоса и других на основе фосфорсодержащих техногенных отходов, но пока утилизация многотоннажного фосфорсодержащего вторичного сырья остается важной и актуальной задачей.

По основному химическому свойству – растворимости - все фосфорные удобрения можно разделить на четыре группы:

- 1) водорастворимые – содержащие водорастворимые фосфорные соединения (суперфосфаты простой и двойной);
- 2) цитратнорастворимые – содержащие фосфор, растворимый в аммиачном растворе лимоннокислого аммония (преципитат);
- 3) лимоннорастворимые – содержащие фосфор, нерастворимый в воде, но растворимый в лимонной кислоте (томасшлак);

4) малорастворимые – содержащие фосфорные соединения, которые лишь частично растворяются в лимонной кислоте (фосфоритная мука).

### **3.3 Основы химической технологии производства фосфорных удобрений на примере производства простого суперфосфата**

Суперфосфат состоит из нескольких твердых фаз и пропитывающих их жидкой фазы. Твердые фазы представлены фосфатами кальция, железа, алюминия, магния, сульфатом кальция  $\text{CaSO}_4$  (ангидрит) с примесью полугидрата  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , сульфатом стронция  $\text{SrSO}_4$  (при переработке апатитового концентрата), неразложившимися минералами, кремнегелем  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и другими. Содержание твердых веществ составляет от 65 до 72 %, причем из них от 50 до 55 % приходится на долю балластной примеси сульфата кальция. Поэтому простой суперфосфат является низкоконцентрированным удобрением. Жидкая фаза представляет собой водный раствор фосфорной кислоты - насыщенный монокальцийфосфатом; в качестве примесей в растворе присутствуют катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и анионы  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{FeF}_6^{3-}$ ,  $\text{F}^-$  и другие.

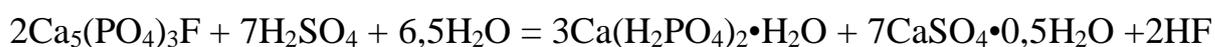
Качество фосфата оценивают по содержанию в нем усвояемого фосфора (в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Усвояемая  $\text{P}_2\text{O}_5$  присутствует в виде соединений, растворимых в воде [ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ] и в цитратном растворе [ $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{MgHPO}_4$ , фосфаты железа и алюминия] и составляет от 14 до 21 % усвояемой  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Простой суперфосфат выпускают в виде порошкообразных или гранулированных продуктов. Способы производства суперфосфата можно разделить на периодические, полунепрерывные и непрерывные. Ранее широко применялись периодические и полунепрерывные способы производства. В современных производствах основные процессы осуществляются в аппаратах непрерывного действия.

### 3.3.1 Химия процесса

В производстве суперфосфата не растворимая в воде нейтральная трехкальцевая соль ортофосфорной кислоты  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , содержащаяся в природных фосфатах в виде минерала кальцийфторапатита  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ , превращается в растворимые соединения, преимущественно в монокальцийфосфат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и, частично, в свободную фосфорную кислоту и дикальцийфосфат  $\text{CaHPO}_4$ .

Суммарная реакция разложения апатита серной кислотой имеет вид:



Минералы-примеси также реагируют с серной и фосфорной кислотами.

Одновременное присутствие серной кислоты и монокальцийфосфата в водном растворе при обычных для производства температурах невозможно вследствие реакции:



Поэтому разложение протекает в две стадии. Сначала фторапатит и серная кислота реагируют до образования свободной фосфорной кислоты и полугидрата сульфата кальция:



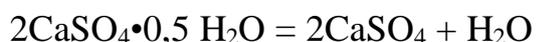
после полного использования серной кислоты выделившаяся фосфорная кислота реагирует с фторапатитом, образуя монокальцийфосфат:



Растворимость сульфата кальция в фосфорной кислоте мала, и он сразу начинает кристаллизоваться. При стехиометрическом соотношении компонентов в первой стадии реагирует 70 %, а во второй – остальные 30 % апатита.

Первая стадия процесса разложения начинается сразу после смешения реагентов и заканчивается в течение 20–40 мин в суперфосфатных камерах. При этом микрокристаллы сульфата кальция образуют структурную сетку, удерживающую большое количество жидкой фазы, и суперфосфатная масса затвердевает. Этому способствует перекристаллизация сульфата кальция и полугидрата в ангидрит.

При большой концентрации  $P_2O_5$  в жидкой фазе (от 42 до 46 % в конце первой стадии процесса) и высокой температуры реакционной массы в суперфосфатной камере (110 °С –120 °С) выделяющийся полугидрат сульфата кальция быстро превращается в стабильный ангидрит:



Ангидрит в созревшем суперфосфате при низких температурах (от 15 °С до 25 °С) является метастабильным, но переход его в стабильный гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  в этих условиях заторможен. Практически в суперфосфате годового вылеживания сульфат кальция остается в виде ангидрита.

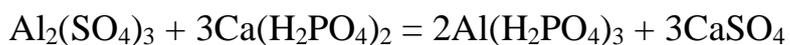
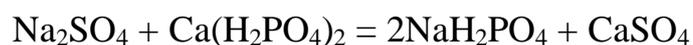
При взаимодействии серной кислоты с фосфатом процесс фазового перехода полугидрата в ангидрит начинается уже в смесителе, так как при температурах от 80 °С до 90 °С ангидрит обладает наименьшей растворимостью. Процесс ускоряется при увеличении концентрации кислоты и температуры. Суперфосфатная масса затвердевает еще до полного израсходования серной кислоты, когда образование монокальцийфосфата невозможно.

Вторая стадия начинается в период камерного созревания и продолжается длительное время при хранении продукта на складе.

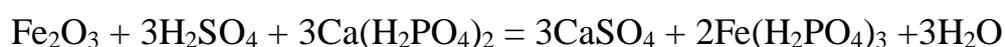
Примесь нефелина разлагается серной кислотой с выделением геля кремневой кислоты:



Образующиеся сульфаты натрия и алюминия реагируют во второй стадии с монокальцийфосфатом:



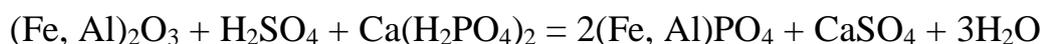
Выделяющийся гель кремневой кислоты (содержание  $\text{SiO}_2$  в суперфосфате варьирует от 0,8 до 1,2 %) способствует схватыванию суперфосфата. Глауконит и другие водные алюмосиликаты и глины, присутствующие в фосфоритах, разлагаются серной кислотой аналогично нефелину. Природные окислы железа разлагаются по реакции:



В результате разложения минералов-примесей в раствор переходят однозамещенные фосфаты натрия, калия, закисного железа, кислые фосфаты трехвалентного железа и алюминия. По мере протекания второй стадии реакции и уменьшения концентрации свободной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в жидкой фазе, кислые фосфаты железа и алюминия переходят в средние, малорастворимые фосфаты:



Таким образом, конечное разложение полуторных окислов можно представить уравнением:

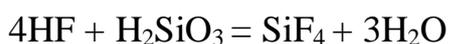


Карбонаты легко разлагаются серной кислотой:



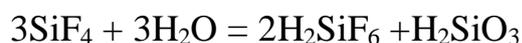
Газообразная двуокись углерода создает пористую структуру суперфосфата, что улучшает его физические свойства.

Выделяющиеся кремневая кислота и фтористый водород взаимодействуют с образованием  $\text{SiF}_4$ :



При температуре 110 °С – 120 °С в смесителе и суперфосфатной камере, четырехфтористый кремний в присутствии паров воды стабилен и выделяется в газообразном виде.

Этим объясняется отсутствие в газовой фазе фтористого водорода. При охлаждении газов четырехфтористый кремний взаимодействует с парами воды:



Вследствие частичного протекания данной реакции, уже в газоходе происходит отложение белого объемистого осадка геля  $\text{SiO}_2$ . При водной абсорбции фтористых газов эта же реакция лежит в основе получения кремнефтористоводородной кислоты в качестве побочного продукта суперфосфатного производства.

Соединения алюминия вступают во взаимодействие с фтористым водородом и кремнефторид-ионом, образуя прочные комплексные фториды, находящиеся в числе твердых фаз суперфосфата. Также вероятно образование малорастворимых солей  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{CaSiF}_6$ ,  $\text{CaF}_2$  и  $\text{NaF}$ , особенно при охлаждении и снижении концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в жидкой фазе суперфосфата.

Скорость разложения фосфата в основном зависит от концентрации серной кислоты, температуры процесса и степени измельчения фосфата.

При низких концентрациях серной кислоты степень пересыщения раствора сульфатом кальция мала, поэтому из раствора выделяются относительно крупные кристаллы сульфата кальция. Они образуют на поверхности зерен фосфата пористую, рыхлую пленку, которая не препятствует диффузии жидкой фазы к поверхности фосфата и его разложению. При высоких концентрациях серной кислоты жидкая фаза быстро пересыщается сульфатом кальция, из раствора выпадает большое количество мелких игольчатой формы кристаллов сульфата кальция, которые покрывают поверхность фосфата плотной пленкой, замедляя реакцию.

Скорость разложения фосфатов увеличивается с ростом температуры, однако при высокой температуре ухудшаются физические свойства

суперфосфата. В оптимальных условиях температура в суперфосфатной камере составляет 115°C – 120 °C.

Скорость разложения пропорциональна степени измельчения фосфата, однако повышение тонины помола фосфата требует увеличения расхода энергии. В настоящее время в производстве суперфосфата содержание частиц размером более 160 мкм не должно превышать 11,5 %. В перспективе намечается переход на более измельченное сырье.

Большое влияние на скорость разложения фосфата в начальный период оказывает интенсивность и продолжительность перемешивания реагентов в смесителе. Интенсивное перемешивание обеспечивает однородность пульпы, снижает степень пересыщения раствора в пограничном слое, способствует образованию более крупных кристаллов сульфата кальция и, следовательно, более проницаемых пленок на зернах фосфата. Это в свою очередь, ускоряет разложение.

### 3.3.2 Производство простого гранулированного суперфосфата

Простой суперфосфат получают непрерывным способом (Приложение В, рисунок В.4). Подогретая серная кислота разбавляется водой до определенной концентрации, затем смешивается с апатитовым концентратом в смесителе. Образующаяся густая пульпа непрерывно поступает в суперфосфатную камеру. Внутри камеры продолжается реакция разложения фосфата серной кислотой. Затвердевшая суперфосфатная масса вырезается фрезером. Через разгрузочную трубу срезанный суперфосфат удаляется из камеры и с помощью ленточного транспортера подается на склад. Суперфосфат выдерживают на складах в кучах высотой от 6 до 10 метров в течение 5-20 суток и на протяжении этого времени его 2–3 раза перелопачивают с помощью грейферного крана, для охлаждения и предотвращения слеживаемости.

Отходящие из камеры фторсодержащие газы поступают на очистку в абсорбционные камеры, орошаемые водой или разбавленной кремнефтористоводородной кислотой.

Дозревание суперфосфата, полученного из апатитового концентрата, ускоряется при понижении температуры до 40 °С – 50 °С. При охлаждении суперфосфата из жидкой фазы кристаллизуется  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и, кроме того, уменьшается возможность возникновения пассивирующих корок  $\text{CaHPO}_4$ . При кристаллизации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  происходит передвижение жидкой фазы, способствующее ускорению процесса дозревания.

Вызревший суперфосфат смешивают с сухим молотым известняком для нейтрализации, измельчают и гранулируют (рисунок 3.8). Для увеличения прочности гранул процесс грануляции проводят в среде пара при температуре от 60 °С до 75 °С. Влажные гранулы сушат и классифицируют на виброгрохоте. Фракция с размером гранул 1–4 мм является товарным продуктом. Мелкую фракцию направляют на грануляцию, а крупную измельчают и возвращают на грохот. Упаковывают готовый продукт в полиэтиленовые, бумажные многослойные или битумированные мешки по 50 кг.



Рисунок 3.8 - Гранулы суперфосфата

При производстве простого суперфосфата образуется газовая фаза  $\text{SiF}_4$ . Концентрация фтора в отходящих газах составляет 2040 мг/м<sup>3</sup>. Добавки  $\text{CaCO}_3$ , доломита или  $\text{MgCO}_3$  в пульпу способствуют увеличению выхода фтора вследствие интенсификации газовыделения. Количество выделяющегося фтора зависит от температуры в смесителе: при температуре выше 105 °С выход фтора

достигает максимальной величины. Непрерывное смешение реагентов также способствует увеличению выхода фтора.

### **3.4 Темы для самостоятельной работы**

1. Различия между галургическим и флотационным методами разделения веществ с экологической и экономической точек зрения.
2. Основные преимущества новой продукции – гранулированного амина.
3. Структура аминов в сопоставлении со структурой типичных калийных удобрений.
4. Полупродукты в химико-технологической системе производства калийных удобрений.
5. Удаление отходов производства калийных удобрений.
6. Физико-химические принципы метода флотации.
7. Характеристика сырья, используемого для производства калийных удобрений.
8. Проблема экологической безопасности при калийном производстве.

### **3.5 Индивидуальные творческие задания (ИТЗ)**

1. Составить схему обезвреживания, хранения или утилизации отходов производства калийных (фосфорных) удобрений.
2. Провести анализ перспективности технологии производства калийных (фосфорных) удобрений с учетом сырьевого обеспечения.

## Список использованных источников

- 1 Печковский, В. В. Технология калийных удобрений / В. В. Печковский. - Минск : Высшая школа, 1978. – 301 с.
- 2 Соколов, Р. С. Химическая технология: учебное пособие. В 2 т. Т. 1. Химическое производство в антропогенной деятельности. Основные вопросы химической технологии. Производство неорганических веществ / Р. С. Соколов. – М.: ВЛАДОС, 2000. – 367 с. – ISBN 5-691-00356-9.
- 3 Позин, М. Е. – Технология минеральных солей / М. Е. Позин. – М. : Химия, 3 изд., 1970. – 793 с.
- 4 Артюшин, А. М. Краткий справочник по удобрениям / А. М. Артюшин. – М.: Колос, 1984. – 208 с.
- 5 Минаева, В. Г. Комплексные удобрения. Справочное пособие / В. Г. Минаева. – М. : Агропромиздат, 1986. – 252 с.
- 6 Дмитриевский, Б. А. Получение фосфорсодержащих и калийных удобрений : учебн. пособие / Б. А. Дмитриевский, В. И. Юрьева. – СПб. : Химия, с.-петерб. отд-ние, 1993. – 285 с. – ISBN 5-7245-0204-6.
- 7 Дербунович, Н. Н. Экологический сборник суперфосфата / Н.Н. Дербунович. // Экология и промышленность России. ЭКиП. – М.; 2003 – № 11 – 16 с.
- 8 Классен, П. В. Основные процессы технологии минеральных удобрений / П. В. Классен, И. Г. Гришаев. – М. : Химия, 1990. - 303 с. – ISBN 5-7245-0535-5.
- 9 Кувшинников, И.М. Минеральные удобрения и соли. Свойства и способы их улучшения / И.М. Кувшинников. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
- 10 Ангелов, А. И. Фосфатное сырье: справ. / А. И. Ангелов, Б. В. Левин, Ю. Д. Черненко. – М.: Недра, 2000. – 120 с. – ISBN 5-8365-0044-4.
- 11 Эвенчик, С. Д. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С. Д. Эвенчик, А. А. Бродский. – М.: Химия, 1987. – 464 с.

12 Горшков, В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебное пособие / В. Г. Горшков, В. В.Тимашев, В. Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 333с.

13 Назарбек, У. Б. Получение комплексного минерального удобрения на основе техногенных отходов фосфатного производства / У. Б. Назарбек. – Химическая промышленность сегодня, 2015. – №8 – С. 4-13.

14 Козадерова, О. А. Технология минеральных удобрений : учеб. пособие / О. А. Козадерова, С. И. Нифталиев ; Воронеж. гос. ун-т инженер. технологий. – Воронеж : ВГУИТ, 2014. – 183 с. – ISBN 978-5-00032-070-9.

15 ПАО «Уралкалий». – Режим доступа: <http://www.uralkali.com/ru>;  
<http://www.expocentr.ru>

## **4 Комплексная технология получения нитридокремниевой керамики из отходов производства полупроводникового кремния**

### **4.1 Технология получения монокристаллов полупроводникового кремния**

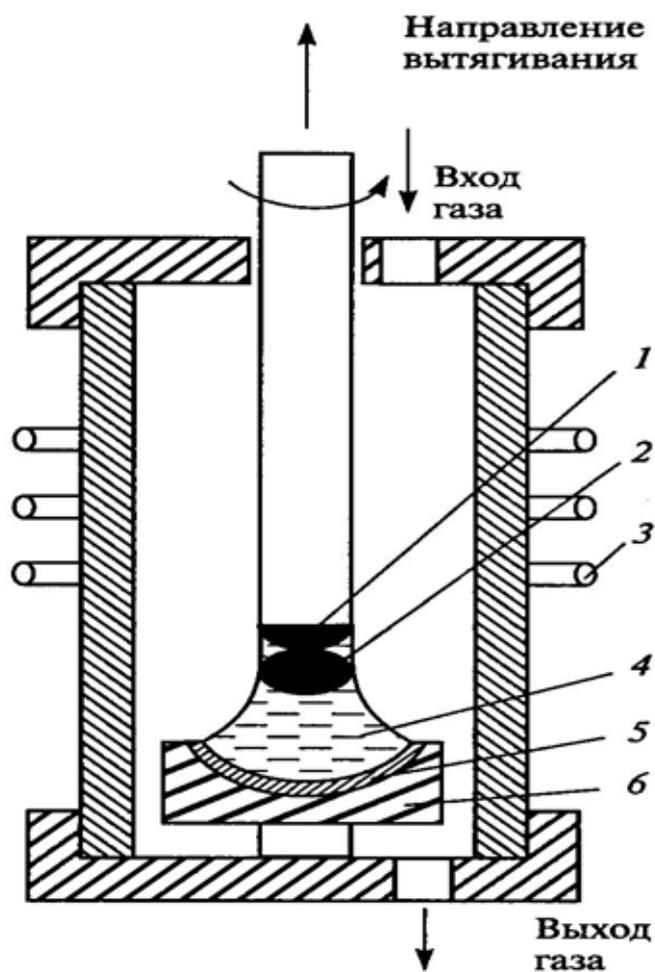
Кремний (Si) - 14-й элемент 1V группы Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева - составляет около 25 % массы земной коры, входит в состав силикатов и кремнезема, песка и глины, в свободном состоянии не встречается. Кремний называют «хлебом» современной электроники. Практически нет микросхем, в которых можно было бы обойтись без полупроводникового кремния.

Полупроводниковый кремний получают по двухстадийным технологиям, предусматривающим в начале получение поликристаллического кремния, из которого затем получают монокристаллы полупроводникового кремния.

Технический кремний получают из кварцитов в рудовосстановительных электрических печах; высокочистый кремний - путем синтеза летучих соединений (обычно четыреххлористого кремния  $\text{SiCl}_4$ ) с последующей глубокой очисткой методами ректификации, сорбции, частичного гидролиза и термической обработки. Хлориды восстанавливают парами водорода, прошедшего глубокую очистку. Из гидридов выделяют кремний термическим разложением и осаждают его на прутках Si.

Поликристаллы кремния очищают методом зонной плавки в вакууме, а затем выращивают из них монокристаллический кремний методом Чохральского (рисунок 4.1) или бестигельной зонной плавкой. Очищенный поликристаллический кремний расплавляют в тигле из особо чистого кварца в высоковакуумной печи. В расплав вводят монокристаллическую затравку, ориентированную в определенном кристаллографическом направлении

относительно поверхности расплава. После оплавления заправку медленно поднимают и вращают, выращивая слитки кремния высокой чистоты (99,9999% масс.) весом более 90 кг. При резке кремниевых полупроводниковых пластин для элементов солнечных батарей толщиной около 1 мкм до 50 % слитка уходит в опилки, порошок с размерами частиц в несколько мкм. Это прекрасное сырье для синтеза нитрида кремния.



1 – заправка; монокристалл; 3- высоко-частотный редуктор; 4 – расплав; 5 – тигель из кварца; 6 – графитовый нагреватель

Рисунок 4.1- Выращивание монокристалла кремния из расплава

Кристаллический кремний – химически инертное темно-серое твердое и хрупкое вещество с металлическим блеском. Температура плавления кремния 1415 °С , кипения – 2500 °С. Атомная масса  $m = 28,08$ ; плотность твердого кремния при комнатной температуре составляет 2320 кг/м<sup>3</sup>. Он имеет сложную

кубическую пространственную решетку типа алмаза, с постоянной решетки  $a=0,357$  нм при комнатной температуре, атомный радиус равен 0,133 нм. Расстояния между ближайшими атомами составляют 0,235 и 0,25 нм, а координационные числа - 4 и 6 при 20 °С и 1460 °С соответственно. Электронная структура атома -  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ; на внешней валентной оболочке атома кремния расположены 4 электрона (рисунок 4.2).

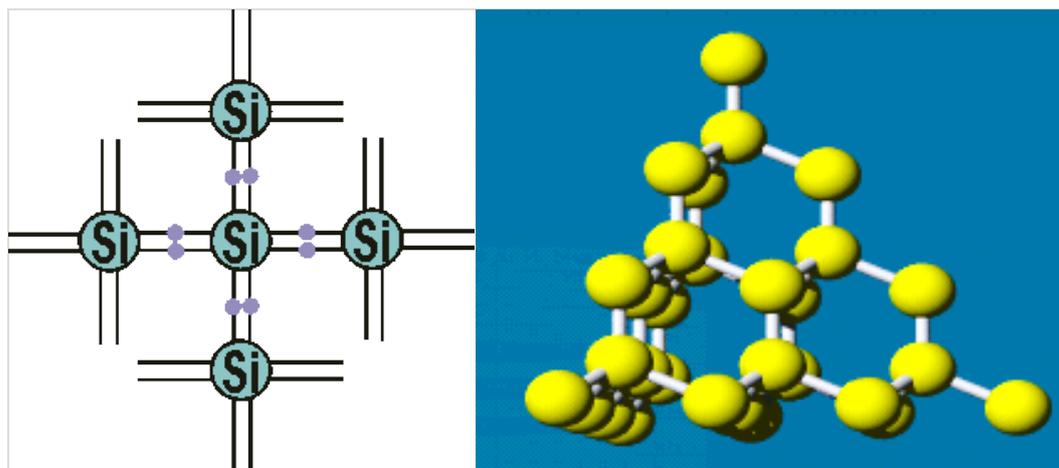
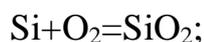


Рисунок 4.2 - Плоскостная и трехмерная схемы решетки кремния.

Взаимодействие кремния с другими материалами зависит от температуры: при низких и комнатной температурах кремний химически устойчив. На воздухе при температуре выше 1000 °С активно окисляется с образованием двуокиси кремния: при температурах от 1100 °С до 1300 °С взаимодействует с азотом и углеродом, образуя нитриды и карбиды кремния:



Кремниевые пластины используют для производства солнечных фотоэлектрических систем (ФЭС) – систем прямого преобразования световой

энергии солнечного излучения в электричество. Технологический процесс включает несколько этапов (Приложение Г рисунок Г.1):

- 1) выращивание монокристалла (цилиндрического слитка) массой до 90 кг;
- 2) получение из слитков качественной монокристаллической структуры путем вырезания нестандартных участков (отходы при этом составляют до 20%);
- 3) квадратирование слитков для последующей резки пластин солнечных элементов; до 20 % от общей массы уходит в обрезки и опилки. Обрезки используются для повторной переработки, а мелкие частицы удаляются путем фильтрации или смыва с рабочих поверхностей в отстойники;
- 4) резка тонких пластин на станке струнной пилки DS262; тонкодисперсные частицы кремния вместе с абразивными частицами SiC из материала режущей струны смешиваются с рабочей эмульсией на основе этиленгликоля, применяющейся при резке. Доля таких потерь кремния не превышает 5 %;
- 5) для утилизации отходов первостепенное значение имеет разработка технологий применительно к дисперсному порошку, масса которого превышает 200 кг в месяц. При производстве пластин теряется до 40 % монокристаллического кремния в виде тонкодисперсных частиц и частиц, подлежащих механическому измельчению (Приложение Г таблица Г.1).

Тонко- и ультрадисперсные частицы полупроводникового кремния (техногенные отходы) являются ценным сырьем для производства нитрида кремния, чрезвычайно востребованного сегодня материала.

## **4.2 Технология получения нитрида кремния**

Нитрид кремния (четырёхазотистый трехкремний)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  — бинарное неорганическое химическое соединение, представляющее собой соединение кремния и азота. Нитрид кремния был впервые синтезирован в 1857 году, но его активное промышленное производство началось только с середины пятидесятых годов XX века. В дисперсном состоянии  $\text{Si}_3\text{N}_4$  — это серый порошок с

плотностью частиц  $3,44 \text{ г/см}^3$  и температурой плавления  $1900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Молярная масса  $\text{Si}_3\text{N}_4$  составляет  $140,28 \text{ г/моль}$ . В кристаллах доминируют ковалентные связи.

Существуют три кристаллографические структуры нитрида кремния:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ .

Первые две имеют тригональную и гексагональную структуры соответственно, построенные по углам обмена тетраэдров  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Слои кремния и азота располагаются в последовательности АВАВ или АВСВАВСВ в  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  соответственно. Тетраэдры в  $\beta$  - форме соединены между собой таким образом, что тоннели формируются параллельно оси элементарной ячейки. Фазы  $\alpha$  и  $\beta$  являются наиболее распространёнными формами, поскольку они могут быть произведены при обычном давлении.  $\alpha$ -фаза химически менее устойчива по сравнению с  $\beta$ -фазой и при высоких температурах жидкая  $\alpha$ -фаза нитрида кремния переходит в  $\beta$ -фазу. Таким образом,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  является основной формой, используемой в керамическом деле.

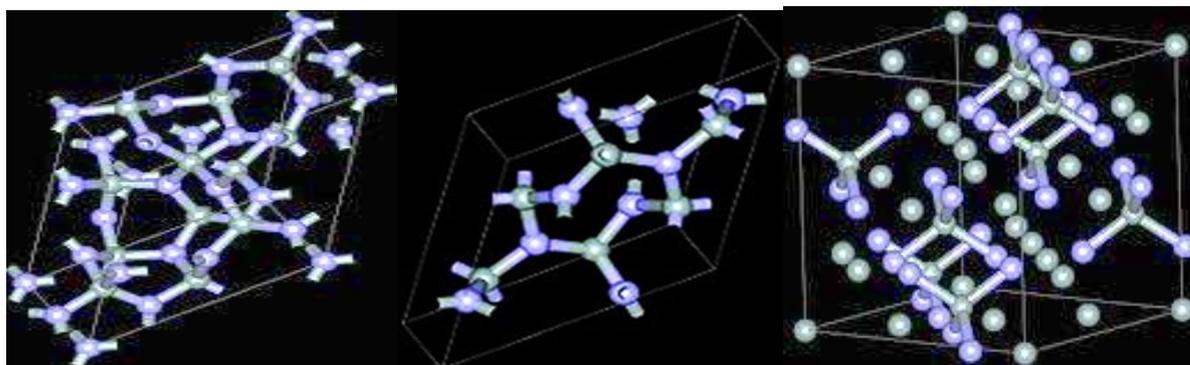


Рисунок 4.3 - Кристаллические структуры  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (слева направо):  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$

Кубическая фаза  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  образуется только при высоких давлениях и температурах. Она имеет структуру шпинели, в которой каждые два атома кремния соединяются с шестью атомами азота, образуя октаэдр, и один атом кремния соединяет четыре атома азота, образуя тетраэдр.

Нитрид кремния в аморфном состоянии имеет концентрацию электронных и дырочных ловушек (около  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) выше, чем диоксид кремния, что позволяет использовать его в качестве эффективного запоминающего устройства:

инжектированные в него электроны и дырки захватываются ловушками и могут находиться в них в течение 10 лет при температуре 85 °С. Нитрид кремния обладает высокой диэлектрической проницаемостью (около 7, у SiO<sub>2</sub> - 3,9) и поэтому используется в ряде устройств в качестве изолятора.

Нитрид кремния не взаимодействует с азотной, серной и соляной кислотами, слабо реагирует с ортофосфорной кислотой и интенсивно с фтористоводородной кислотой. Разлагается расплавами щелочей, оксидов и карбонатов щелочных металлов. Он не взаимодействует с хлором до 900 °С, с сероводородом - до 1000 °С, с водородом - до 1200 °С. С расплавами Al, Pb, Sn, Zn, Bi, Cd, Cu нитрид кремния не реагирует; с переходными металлами образует силициды, с оксидами металлов выше 1200 °С - силикаты. Окисление нитрида кремния на воздухе начинается выше 900 °С. Физические свойства нитрида кремния показаны в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Физические свойства Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (T= 298 K)

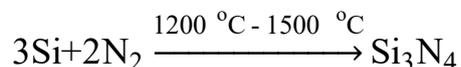
Температура плавления, °С	2446
Теплопроводность, Вт/мК	35
Теплоемкость С <sub>к</sub> , Дж/кг·К	924
Термодинамические свойства при 0,1 МПа:	
ΔН <sub>обр</sub> кДж/моль	741
ΔG <sub>обр</sub> кДж/моль	673,6
S Дж/(К·моль)	107,2
Удельное электросопротивление, Ом·м	10 <sup>13</sup>
Диэлектрическая проницаемость	9,4
Модуль упругости, ГПа	450-520
Предел прочности, МПа: на сжатие, изгиб	800-1000

В современной технике и многих видах производства нитрид кремния необходим, поэтому многочисленные исследования продолжают

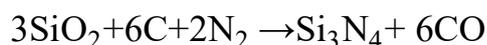
усовершенствовать технологические режимы получения РСНК (реакционно спеченного нитрида кремния).

Существует несколько технологий получения нитрида кремния: технология прямого азотирования, реакционного спекания нитрида кремния (РСНК):

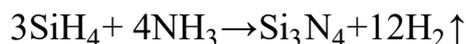
прямое азотирование:



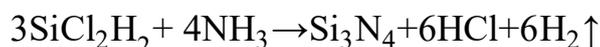
термоуглеродное азотирование:



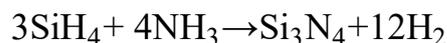
Пропускание силана в аммиаке даёт в результате нитрид кремния и водород:



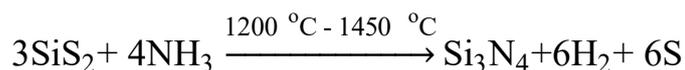
Пропускание дихлорида - дигидрида кремния в аммиаке даёт нитрид кремния, хлороводород и водород:



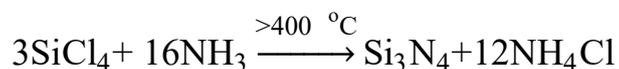
Химическое осаждение из парогазовой фазы :



Добавляя к сульфиду кремния аммиак получают нитрид кремния, чистый водород и серу:



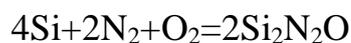
Добавив к хлориду кремния аммиак, в токе аргона получают нитрид кремния и хлорид аммония:



Технология прямого азотирования, несмотря на ряд технических сложностей, позволяет получить наиболее полную конверсию кремния или синтез РСНК.

Взаимодействие кремния с азотом в системе Si – N достаточно известны и подробно описаны в научных изданиях. Механизм взаимодействия кремния с азотом включает следующие основные этапы: транспорт азота к поверхности реагирования, адсорбцию, кристаллохимический акт образования зародышей и дальнейший их рост. Скорость адсорбции пропорциональна давлению азота и общей поверхности частиц кремния. Основной стадией взаимодействия кремния с азотом является рост пленки.

Существенным фактором, влияющим на процесс азотирования, является наличие кислорода на поверхности частиц. Пленка оксида кремния на поверхности частиц снижает доставку азота к фронту реакции и способствует образованию летучего монооксида кремния SiO и оксинитрида кремния в результате реакции:



Низкая диффузионная подвижность азота в кремнии и в нитриде кремния делает процесс азотирования длительным, поэтому существенно влияние остаточных примесей в рабочей камере печи на кинетику азотирования. Наиболее активными катализаторами азотирования служат марганец, железо, кобальт, палладий, никель, медь. Поскольку азотирование ведется молекулярным азотом, можно предположить, что катализатор действует как акцептор электронов и нарушает связи между атомами в молекуле азота.

Важными факторами, определяющим интенсивность взаимодействия кремния с азотом, являются размеры, форма и состояние поверхности частиц кремния. Отходы производства монокристаллического полупроводникового кремния являются перспективным техногенным сырьем для производства керамических материалов на основе соединений кремния.

Спектральный анализ элементного состава порошков показывает, что кремний составляет более 95% (масс); в качестве примесей отмечены оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые могут служить активаторами спекания, и карбиды кремния  $\text{SiC}$ . Частицы имеют осколочную форму с аморфизированной поверхностью. Большие значения удельной поверхности ( $0,6 \div 6 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и поверхностной энергии ( $0,432 \div 4,32 \cdot 10^6 \text{ Дж/г}$ ) делают частицы активными при спекании. Такой порошок является хорошим сырьем для производства как нитридокремниевой керамики, так и других керамических материалов на основе кремния. Максимального взаимодействия с азотом при высоких температурах следует ожидать от частиц кремния с развитой поверхностью размерами до 1 мкм.

Управлять процессом конверсии кремния в нитрид можно, варьируя в режиме реального времени давление азота и температуру, но предварительно необходимо организовать наиболее эффективные условия взаимодействия атомов азота с поверхностью частиц кремния.

Заметное азотирование начинается при температуре 1230 °С, оптимальная температура интенсивного азотирования составляет 1400 °С - 1500 °С. Высокая скорость азотирования при температурах выше 1415 °С обусловлена растрескиванием слоя нитрида: давление паров разрушает пленку нитрида, превращая его в микропористое тело, через которое легко проходит азот. Доля образовавшегося нитрида кремния зависит от давления азота в объеме печи, температуры, теплообмена реагирующих компонентов с окружающей средой.

Степень конверсии кремния в нитрид сложным образом зависит от коэффициента избытка азота  $k$ : в случае  $0 < k < 0,4$  величина  $W$  пропорциональна  $k$ , весь азот идет на образование нитрида. При значениях  $0,4 < k < 1$  наблюдается медленное увеличение  $W$ ; полнота использования азота – 75-55 %. В диапазоне  $1 < k < 6$  концентрация нитрида быстро возрастает и достигает 100 %. Процесс синтеза нитрида кремния идет в режиме горения, выделяется большое количество тепла, начинается разложение и степень превращения кремния в нитрид составляет всего от 50 до 70 %.

Несмотря на то, что оптимальные условия азотирования кремния определены, разные группы исследователей получают материалы с различными мезо- и микроструктурой, функциональными характеристиками. Установлено, что степень конверсии кремния в нитрид кремния происходит практически полностью за 24 часа спекания при постоянной температуре печи 1250 °С. С увеличением температуры возрастает скорость образования нитрида кремния, и скорость выделения теплоты. Условия теплообмена между порошком и объёмом печи ухудшаются, в результате чего температура частиц превышает температуру плавления кремния. Появляются капли жидкого кремния, что приводит к сокращению площади поверхности гетерогенной реакции кремния с азотом и уменьшению количества нитрида кремния. Расплавленный кремний мигрирует из центральной в периферийную область материала.

#### 4.2.1 Реакционное спекание нитрида кремния

Размеры, форма и качество поверхности частиц определяют кинетику теплофизических процессов, обеспечивающих спекание изделий из РСНК, формованных способом шликерного литья. Количество связки, (смеси парафина и воска в отношении 94:6) в шликере составляет 21 %. Частицы кремния разделены органической связкой, что способствует участию в теплофизических процессах всех поверхностей частиц. Парафин плавится с воском при температуре 330 К – 340 К. Для получения однородной массы шликер перемешивают 18 часов при температуре 80 °С – 90 °С, вакуумируют 16 часов при этой же температуре и давлении 10 кПа. Процесс литья происходит при давлении 400 кПа и температуре 70 °С - 80 °С.

Изделия в печи укладывают на глинозём  $Al_2O_3$  так, чтобы расстояние между изделиями и между стенками тигля составляло 2 - 3 см и нагревают в течение 22 часов. Азотируют изделия с остаточным содержанием связки от 3 % до 5 %, чтобы не допустить разрушения. Толщина пленок, покрывающих частицы,

линейно растёт с размерами частиц 1-10 мкм от 10 нм до 100 нм соответственно. Мелкие частицы, попадая в поры, снижают толщину пленок связки до 5 нм, что оказывает влияние на кинетику РСНК. Чем меньше размер частиц кремния, тем быстрее должны идти процессы синтеза, окисления и спекания.

Процесс азотирования начинается с нагрева до 800 °С в вакууме для удаления остатков связки. Затем печь заполняется азотом, температура медленно поднимается до 1300 °С при постоянном давлении 0,03 МПа. Реакционное спекание осуществляется в течение 62 часов.

Удаление связки требует медленного нагрева: в первые 6 часов скорость нагрева не превышает 20 град/час, в следующие 6 часов – 15 град/час. Снижение скорости нагрева на втором этапе обусловлено тем, что связка испаряется из межчастичных щелей, неровностей на поверхностях частиц. Особенно важно соблюдение регламента при азотировании. В первые 6 часов (до 700 °С) скорость нагрева составляет 100 К/час; сначала в вакуумной среде удаляются остатки связки и воздуха с поверхностей частиц. Затем рабочий объем печи наполняют азотом, снижая скорость подъема температуры до 30 К/час, и наконец, повышают до 1300 °С со скоростью 7 К/час.

Если реакция идет хорошо (напуск азота через каждые 15 минут), то выдержку при данной температуре увеличивают до замедления реакций. Следующие 12 часов изделия выдерживают при температуре 1300 °С и охлаждаются вместе с печью.

Промышленное изготовление изделий из нитрида кремния базируется на двух технологиях.

- Первая - обеспечивает активированное спекание исходного сырья - нитрида кремния.
- Вторая - основана на использовании кремния в качестве исходного сырья, на химическом превращении его в нитрид кремния с последующим спеканием. Это технология реакционно-связанного нитрида кремния (РСНК), включающая ряд операций, каждая из которых требует соблюдения определенного режима (рисунок 4.4).



Рисунок 4.4 - Технологическая схема производства реакционно-связанного нитрида кремния

Одностадийная технология получения реакционно-связанного нитрида кремния имеет ряд преимуществ:

1) технология получения реакционно-связанного нитрида кремния дешевле других процессов производства  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - порошка. Например, стоимость порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , изготовленного традиционным химическим методом, более чем в 4 раза превосходит стоимость материала, получаемого путем азотирования кремния;

2) для получения реакционно-связанного нитрида кремния не требуется введения оксидных добавок, необходимых для спекания материала, изготавливаемого из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - порошка. Благодаря этому реакционно-связанный нитрид кремния способен сохранять механические свойства до более высоких температур;

3) для изделий из реакционно-спекенного нитрида кремния используется техногенное сырье, отходы производства монокремния.

В условиях тщательно контролируемого процесса синтеза получается однородная пористая структура, состоящая из наноразмерных кристаллов, имеющих нитевидную или столбчатую форму (рисунок 4.5).

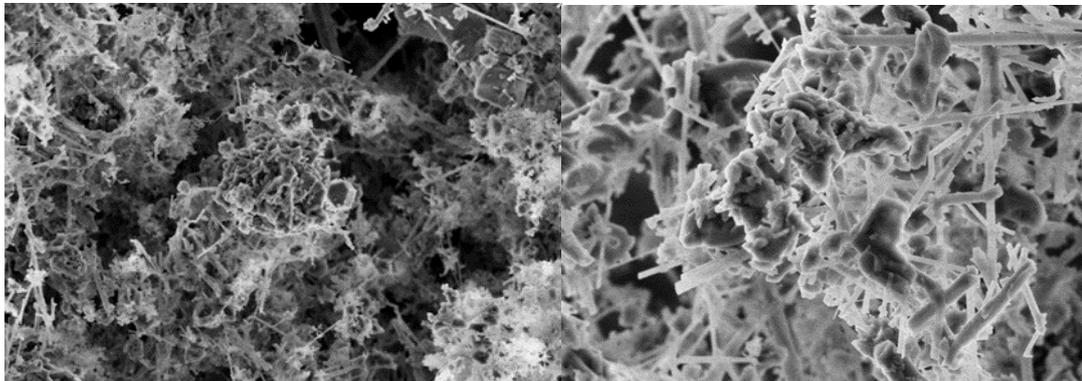


Рисунок 4.5 – Реакционно- спеченный нитрид кремния, РСНК, 11-500 нм

К недостаткам технологии получения реакционно-связанного нитрида кремния относят:

- большую длительность процесса азотирования (как правило, несколько суток), затрудняющую обеспечение стабильности внешних параметров технологического процесса: концентрацию или давление азота в камере синтеза, температуру, скорость взаимодействия поверхностей частиц кремния с молекулами азота, которая зависит еще и от качества поверхности частиц;

- двухступенчатый процесс получения  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики, включающий в себя азотирование при температурах от 1150 °С до 1450 °С и последующее спекание при температурах 1750 °С - 1800 °С;

- зависимость конечного результата от масштабного фактора (площадь сечения изделий) на степень однородности спеченного материала.

В результате указанных причин возможно образование дефектов на поверхности спеченных изделий (рисунок 4.6).

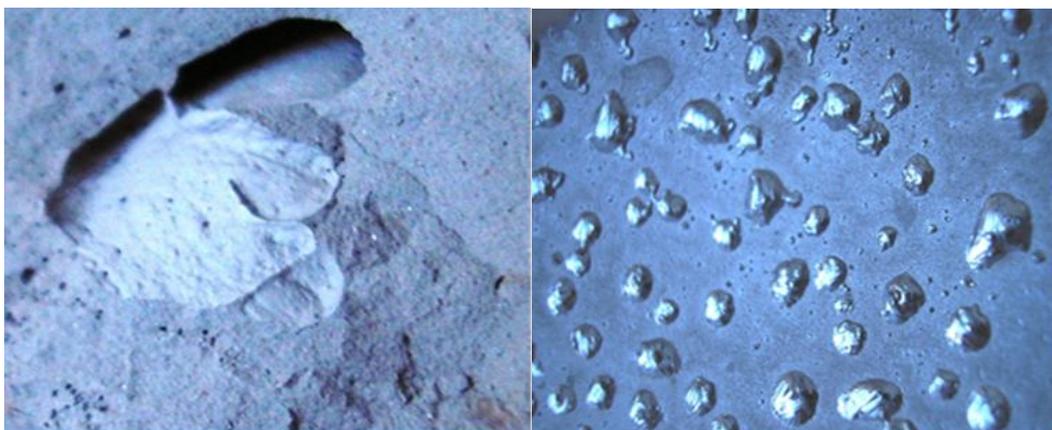


Рисунок 4.6 - Пора (слева) и капли жидкого кремния (справа) на поверхности изделий из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (увеличение- 50 крат)

Перечисленные факторы препятствуют внедрению технологии получения керамики высокой плотности и прочности в широкомасштабное промышленное керамическое производство. Тем не менее, изделия из пористой нитридокремниевой керамики (проницаемая керамика, фильтры) имеют свою область научного и технического приложения. Поэтому разработка новых методов утилизации техногенного сырья и создание безотходных экологически чистых технологий представляется актуальной задачей, особенно для регионов, имеющих кремниевое производство и, соответственно, большие запасы кремниевых отходов. Нитрид кремния, один из немногих бескислородных тугоплавких соединений, нашел широкое практическое применение в различных отраслях промышленности благодаря своим уникальным физико-химическим характеристикам. Как жаропрочный конструкционный материал, он используется в деталях двигателей и турбин; из нитрида кремния изготавливают режущие пластины инструментов для станков-автоматов, коррозионностойкие защитные чехлы для термодар, высокотемпературные фильтры для агрессивных жидкостей. Незаменим нитрид кремния в электронике: наряду с оксидом и оксинитридом кремния он является ключевым материалом в кремниевых электронных приборах. Тонкие пленки нитрида кремния чаще всего являются изолирующим слоем в кремниевой электронике; из нитрида кремния спекают

кантилеверы (зонды, позволяющие определять детали поверхностей частиц в нанометровом диапазоне) для атомного силового микроскопа. Пленки из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  часто используют как изолятор и химический барьер при производстве интегральных микросхем, в приборах флеш-памяти в качестве запоминающей среды.

Устранить многие из недостатков РСНК можно путем разработки технологии получения керамики из отходов кремниевого производства, в том числе и внедрение современной технологии микроволнового нагрева для производства нитридокремниевой керамики.

Разработанная одностадийная технология РСНК позволила выявить способы влияния на конечный результат. Результаты анализа представлены на схеме трехфазового пространства (рисунок 4.7). В этой схеме А, В и С - параметры внешнего воздействия на исходные компоненты. А - анализ параметров исходного сырья (химический состав, структура); В - выбор режима измельчения сырья (скорость вращения барабана, время измельчения, состав мелющих тел и футеровки рабочего объема); С- создание рабочей среды (состав атмосферы, активирующие добавки в рабочем объеме). Параметры образующейся дисперсной системы: 1 – поверхностная энергия частиц  $S_{уд}$ ; 2 – химический состав поверхностей частиц; 3 – степень агломерации частиц порошка.

Формирование процессов взаимодействия частиц кремния с азотом, протекающих при высоких температурах, зависит от их дисперсности 4, поверхностной энергии 5, активности 6. Эти факторы определяются размерами D, формой F и качеством (развитостью) поверхностей частиц P. Здесь  $4 \rightarrow D$  - скорость нагрева;  $5 \rightarrow F$  – температура обжига, от которой зависит характер спекания: твердо- или жидкофазное; и фазовые превращения в системе;  $6 \rightarrow P$  – интенсивность взаимодействия компонентов.

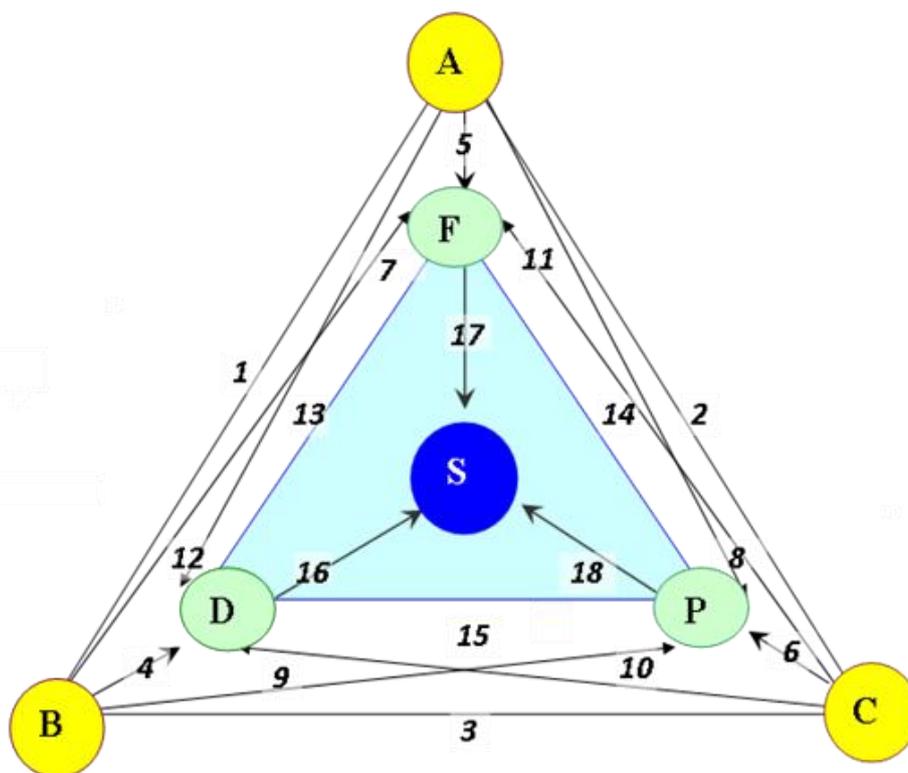


Рисунок 4.7 – Взаимные связи в системе технология – теплофизические процессы – структура РСНК

Режим измельчения влияет на форму (7) и характер поверхностей частиц (10). Отрезки 8 и 12 показывают связи между качеством исходного сырья, поверхностями и размерами частиц; 9, 11- влияние рабочей среды на размеры и форму частиц.

Формирование структуры при азотировании обусловлено следующими основными теплофизическими процессами: 13 –объемной диффузией, 14 – поверхностной диффузией, 15 – испарением и конденсацией. Доминирующие процессы определяют количество зародышей на поверхностях частиц 16; типы зародышей 17; характер взаимодействия зародышей новых фаз – 18. В результате складывается конечная структура S, включающая фазовый состав, распределение фаз по образцу, размеры и форму частиц новых фаз, а также объемную пористость, характер распределения пор, их формы и размеры.

Для реализации наибольшей конверсии частиц кремния в нитриды  $\text{Si}_3\text{N}_4$  целесообразно очищать поверхности частиц от адсорбированных атмосферных газов, и, в первую очередь, от кислорода с помощью сухого механического измельчения в шаровой мельнице с уралитовой футеровкой и мелющими телами из нитрида кремния в среде азота. В случае шликерного литья термическая обработка включает выпарку связки и последующее азотирование, РСНК.

#### **4.3 Технология получения керамики на основе нитрида кремния**

Керамика из нитрида кремния имеет высокую прочность (модуль упругости около 290 МПа) в широком диапазоне температур, умеренную теплопроводность, низкий коэффициент теплового расширения, умеренно-высокий коэффициент упругости и необычайно высокую для керамики вязкость разрушения и износостойкость. Благодаря малому удельному весу кристаллический  $\text{Si}_3\text{N}_4$  используется при протезировании человеческих костей. Ее применяют для изготовления тиглей, элементов насосов, трубопроводов, сопел газовых горелок, блочных носителей катализаторов, обтекателей головных частей летательных аппаратов, радиопрозрачных окон, как абразивный и изоляционный материал. Используется, например, при создании деталей теплового тракта газотурбинных двигателей и самих газовых турбин, деталей двигателя автомобиля, подшипников, металлообработки, широко применяют в производстве керамики, режущего инструмента, производстве огнеупоров.

Особенной популярностью в ювелирной промышленности пользуются тигли из РСНК (рисунок 4.8), не смачиваемые расплавами благородных металлов.



Рисунок 4.8 – Тигли, болт, полученные путем сухого прессования по одноступенчатой технологии

Для этих целей обычно используют композиционные материалы, основу которых составляет карбид кремния на нитридкремниевой связке. Наибольший объем потребления нитрида кремния и материалов на его основе приходится на огнеупорную промышленность. Керамические материалы на основе кремния (нитриды, карбиды, оксиды и т.д.) обладают уникальными свойствами: твердостью, прочностью, термостойкостью, низкими коэффициентами линейного расширения и стойкостью в агрессивных средах. К числу таких материалов, в первую очередь, относятся оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ), нитрид кремния ( $Si_3N_4$ ), оксинитридные фазы (сиалоны), образующиеся в системах Si-Me-O-N, где в качестве металла, замещающего атомы кремния, могут быть Al, Mg, Be, Y, Ti, Zr и другие редкоземельные элементы. Основой керамических материалов являются четыре наиболее распространенных в земной коре и атмосфере химических элемента — азот, кислород, алюминий и кремний.

Реакционно-связанный нитрид кремния спекается без усадки, поэтому возможно получение из него изделий сложных геометрических форм. Из горячепрессованного нитрида кремния с уплотняющими добавками оксидов металлов получают практически беспористую керамику с высокой прочностью и повышенной стойкостью к окислению, из которых изготавливается значительная часть современных керамических изделий (рисунок 4.9).

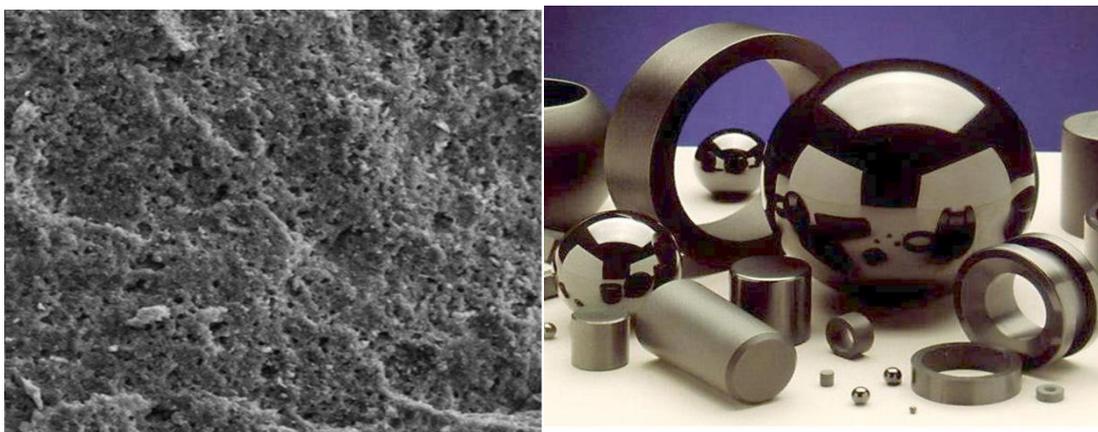


Рисунок 4.9 – Структура плотной керамики на основе РСНК (увеличение – 100 крат) и изделия из этой керамики.

В результате спекания на воздухе при скорости нагрева 0,2 К/с, температуре 1300 °С и выдержке 2 часа получается керамика с хорошими эксплуатационными характеристиками. Фазовый состав керамики представлен оксидами кремния (около 80 %) и кремнием, объемная пористость не превышает 10 %. Микротвердость составляет 2800 МПа, что в 3 раза выше чем для нитридокремниевой керамики (980 МПа). Варьируя способы получения порошков, можно управлять фазовыми составами и свойствами керамических изделий: от пористой фильтрующей керамики, получаемой по технологии шликерного литья.

Получение плотной керамики на основе нитрида кремния возможно лишь при использовании активирующих добавок, обеспечивающих жидкофазное спекание. Температура получения нитрида кремния в процессе жидкофазного спекания (более 1750 °С) существенно выше температуры азотирования кремния. Предварительно было установлено, что степень конверсии кремния в нитрид кремния в компактах состава 75 % Si + 25 % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на 2 ÷ 3 % выше, чем в образцах, компактированных только из порошка кремния.

Другим важным является вопрос о влиянии оксидных добавок на процесс азотирования кремния, содержащих в качестве основы азотированный порошок кремния и оксиды 65 % Si + 25 % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 75 % Si + 25 %

$\text{Si}_3\text{N}_4$ . Проведено сравнение результатов микроволнового нагрева систем, содержащих активаторы: 65 % Si + 25 %  $\text{Si}_3\text{N}_4$  + 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 5 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и 90 % Si + 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 5 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - в идентичных режимах. В образцах, не содержащих нитрид кремния, степень конверсии кремния составляет 55 %, а при наличии нитрида кремния достигает 86 %. Это свидетельствует о существенной роли газофазных реакций в процессе микроволнового азотирования, в котором исходные частицы нитрида кремния играют роль областей роста.

Оксидные добавки существенно замедляют процесс азотирования. Так, при укороченном режиме спекания (скорость нагрева – 2 град/мин в интервале температур от 1000 °C до 1350 °C, выдержка 30 мин при  $T=1350$  °C) степень азотирования компактов, содержащих только порошок кремния, составляет 74 %, а образцов, содержащих оксидные добавки, она равняется 39 %.

Оксидные добавки, замедляя процесс азотирования, не ограничивают степень конверсии кремния в нитрид. В режимах с длительным временем выдержки (скорость нагрева – 2 град/мин в интервале температур от 1000 °C до 1350 °C, выдержка при  $T=1350$  °C, 180 мин) степень конверсии кремния в нитрид кремния составила 81 %, оказалась равной степени конверсии в образцах, не содержащих оксидных добавок. Аналогичный эффект увеличения степени конверсии достигается путем уменьшения скорости нагрева. В режиме со скоростью нагрева 1 град/мин и выдержкой 30 мин при температуре 1350 °C, степень конверсии в содержащих оксиды компактах составила 86 %. Увеличение времени выдержки до 180 мин при данной скорости нагрева не приводит к дальнейшему увеличению степени конверсии. Режимы одностадийных процессов получения реакционно-спеченной керамики нитрида кремния, в которых последовательно выполняется азотирование компактов и их высокотемпературное спекание, должны включать либо стадию достаточно длительной выдержки при максимальной температуре азотирования порошка кремния, либо стадию медленного нагрева в интервале температур эффективного азотирования. Режим медленного нагрева является более предпочтительным так, как при

незначительном (7 %) увеличении длительности высокотемпературной стадии обеспечивается более полное азотирование порошкового кремния.

Двухстадийный процесс получения реакционно-спеченного нитрида кремния исследован на образцах состава 65 % Si + 25 % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, прошедших микроволновое азотирование. С целью достижения высоких плотностей материала температуру и время высокотемпературной стадии спекания варьировали в интервалах от 1650 °С до 1750 °С и от 30 до 150 мин соответственно. Несмотря на то, что температуры спекания существенно ниже обычно используемых в условиях традиционного спекания 1800÷1850 °С, наблюдалась значительная потеря массы образцов. Средние по объему плотности материалов не превышали 2,4 г/см<sup>3</sup>.

Поиск новых способов производства дешевых керамических изделий, различных составов и композиций на основе нитрида кремния является в настоящее время актуальной задачей. Один из нетрадиционных подходов - использование в качестве сырьевого материала отходов производства кремния. В последнее время начинают развиваться технологии производства керамики с применением микроволнового излучения, где, в отличие от обычных способов поверхностного нагрева, реализуется объемный нагрев изделий и оптимальная мощность электромагнитного поля, контролируемая заданным изменением температуры.

Результаты последних исследований, проведенных главным образом в США, Японии и России, свидетельствуют о высокой перспективности использования микроволнового нагрева в процессах азотирования кремния и спекания реакционно-связанного нитрида кремния. Как известно, основная особенность использования микроволновой энергии в технологических процессах заключается в возможности объемного нагрева материалов микроволновым излучением, что играет особую роль в процессах с участием твердых пористых материалов и газовой фазы. Именно к таким процессам относится азотирование кремния и последующее спекание РСНК. При микроволновом нагреве наиболее высокая температура достигается в объеме исходной порошковой заготовки, где и

начинается процесс превращения кремния в нитрид кремния в результате реакции  $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ . По мере образования  $\text{Si}_3\text{N}_4$  происходит частичное уменьшение пористости (объем пустоты в материале уменьшается примерно на 30 %). При традиционном нагреве с поверхности изделия (конвективными или радиационными потоками тепла) уплотнение материала при азотировании приводит к частичному закрытию пор вблизи поверхности, где температура максимальна, и препятствует прохождению газообразного азота в глубину материала. Процесс, основанный на микроволновом нагреве, свободен от этого недостатка, так как фронт реакции азотирования идет изнутри к поверхности изделия. Такая специфика процесса позволяет значительно сократить время процесса азотирования, использовать исходные заготовки с более низкой пористостью и, следовательно, получать материалы с высокой плотностью.

Использование излучения миллиметрового диапазона (частоты 24 ГГц и выше) обеспечивает целый ряд преимуществ, особенно существенных с точки зрения практической реализации микроволновых технологий получения как РСНК, так и плотной  $\text{Si}_3\text{N}_4$ –керамики путем спекания РСНК–материала:

1) при переходе к частоте излучения 30 ГГц, характерное время азотирования уменьшается до 4 – 4,5 часов;

2) вследствие увеличения поглощательной способности материалов с частотой излучения, на частотах излучения порядка 30 ГГц оказывается возможным эффективный СВЧ–нагрев материалов без использования каких-либо дополнительных поглотителей СВЧ–излучения;

3) в сверхмногомодовых камерах, запитываемых излучением миллиметрового диапазона, достижима значительно более высокая степень однородности распределения микроволновой энергии. Это открывает возможность для реализации высокопроизводительных процессов при одновременной загрузке в реактор большого количества изделий.

Существующие на сегодняшний день генераторы мощного миллиметрового излучения – гиротроны обладают значительно более высоким потенциалом для

реализации процессов в промышленных масштабах, чем используемые сейчас в большинстве лабораторных исследований магнетроны.

#### **4.4 Темы для самостоятельной работы**

1. Основные достоинства порошковых технологий при сравнении с металлургией.
2. Особенности структуры порошковых материалов.
3. Роль порового пространства в порошковых материалах.
4. Преимущества керамических материалов, позволяющие использовать их во многих областях техники.
5. Особенности структуры и свойств керамических материалов.
6. Композитные материалы, основные типы керамических материалов.

#### **4.5 Индивидуальные творческие задания (ИТЗ)**

1. Составить карту классификации порошков, используемых при синтезе композитных материалов по основным параметрам.
2. Систематизировать способы и описать технологии получения металлических порошков для композитов.
3. Описать особенности технологий получения полимеров, углепластиков и керметов. Указать области применения.

## Список использованных источников

- 1 Андриевский, Р. А. Порошковое материаловедение / Р. А. Андриевский. – М.: – Metallurgia, 1991. – 205 с.
- 2 Басин, А. С. Получение кремниевых пластин для солнечной энергетики / А. С. Басин, А. В. Шишкин. – Новосибирск: – ИТ СО РАН . – 2000. – 196 с. – ISBN 5-89017-019-8.
- 3 Вайнштейн, Б. И. Радиационно-химическая технология синтеза кремнийорганических соединений / Б. И. Вайнштейн. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 81 с. – ISBN 5-283-03011-3.
- 4 Радионова, Л. В. Материаловедение. Технология конструкционных материалов: учеб. пособие / Л. В. Радионова, Е. В. Шекунов. – Магнитогорск : МГТУ, 2010. – 217 с. – ISBN 978-5-9967-0141-4.
- 5 Современная кристаллография / под ред. Б. К. Вайнштейна. – М.: Наука, 1980. – т.3. Образование кристаллов. – 408 с.
- 6 Каныгина, О. Н. Моделирование и технология получения керамики на основе кремния / О. Н. Кагыгина [и др.]. – Бишкек ; Кыргызско-российский славянский ун-т (КРСУ), 2008. – 220 с. : ил. – ISBN 978-9967-05-396- 0.
- 7 Барыбин, А. А. Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы : учеб. пособие / А. А. Барыбин. – М. : Физматлит, 2008 (Чебоксары). – 423 с. – ISBN 978-5-9221-0679-5.
- 8 Косов А. В. Сублимация ультрадисперсного  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  под воздействием дозы СИ. / А. В. Косов, Г. С. Юрьев, М. А. Корчагин, В. В. Лях. – Digest Reports of the XVI International Synchrotron Radiation Conference July 10-14, 2006, Novosibirsk, Russia. Novosibirsk – 2006.
- 9 Абрайтис, Р. Й. Исследование теплопроводности конструкционных керамических материалов. Часть VII. Исследование теплопроводности керамики на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / Р. Й. Абрайтис, А. К. Даргис, А. А. Русяцкас, Э. Й. Сакалаускас.– Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 9. – С.47-50.

10   Энгельшт, В. С. Экзотермический эффект при взаимодействии азота с кремнием / В. С. Энгельшт, Р. К. Балан // Междунар. семинар «Проблемы моделирования и развития технологии получения керамики»; 1– 4 сент. 2005.- Бишкек. – КРСУ. – С.53-62.

## **5 Решение экологических проблем современных химических технологий**

Главные направления решения экологических проблем заключаются в комплексном использовании сырья и ускоренном внедрении малоотходных технологических процессов и безотходных производств.

Согласно оценкам экспертов, около 15 % территории Российской Федерации по экологическим показателям находится в критическом состоянии. Главными причинами таких проблем называют несовершенство системы природоохранного регулирования, несовершенство системы обращения с отходами в РФ, неэффективность управленческих и контрольных функций государства, слабые стимулы для использования современных чистых и так называемых зеленых технологий.

Проблемы переработки отходов и их захоронения являются актуальными на протяжении многих лет. С каждым годом человек потребляет все больше продуктов, увеличиваются темпы производства, соответственно, растет общее количество отходов. Согласно статистике в Российской Федерации ежегодно производится 3,5 млрд. тонн отходов, из них 2,6 млрд. тонн приходятся на отходы производства. По имеющимся данным, только на территории РФ их накоплено более 80 млрд. тонн.

Отходы производства (техногенные отходы) - это остатки материалов, сырья, продуктов, полуфабрикатов или изделий, являющиеся результатом процесса производства, которые частично или полностью утратили свои качества и не соответствуют стандартам.

Классификация промышленных отходов (ПО), образующихся в результате производственной деятельности человека, необходима как средство установления связей между ними с целью определения оптимальных путей их использования или обезвреживания.

Классификация возможна по разным показателям, но самым главным из них является степень опасности для человеческого здоровья. Вредными отходами, например, считаются токсичные, инфекционные и радиоактивные. Их сбор и ликвидация регламентируется специальными санитарными правилами. Согласно ГОСТ 12.1.007-76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» все ПО делятся на 4 класса опасности (таблица 5.1) (Приложение Д таблица Д.1).

Таблица 5.1 – Классы опасности техногенных отходов

Класс опасности	Примеры
I – чрезвычайно опасные;	Отходы, содержащие Hg, HgCl <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , SbCl <sub>3</sub> , бенз(а) пирен, As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ;
II – высоко опасные;	CuCl <sub>2</sub> , NiCl <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ;
III – умеренно опасные;	CuSO <sub>4</sub> , CuCrO <sub>4</sub> , PbO, CCl <sub>4</sub> ;
IV – мало опасные.	MnSO <sub>4</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnSO <sub>4</sub> , ZnCl <sub>2</sub> .

По степени возвратности техногенные отходы делятся на:

- 1) возвратные;
- 2) безвозвратные потери;
- 3) вторсырье.

*Возвратные отходы* – отработки с возможностью их вторичного использования в этом же производстве. В эту группу входят остатки сырья и прочих ресурсов после производства товаров. Так как после первичного использования отходы не могут иметь прежние свойства, во вторичном цикле они используются для производства продукта более низкого качества. Также для производства нового продукта может понадобиться большее количество отработанных материалов, нежели количество сырья в первичном производственном цикле. Кроме того, эти отработки можно использовать по назначению, отличному от первоначального.

Стоит заметить, что те отработки, которые передаются в иное производство в качестве первичного сырья, не относятся к возвратным отходам. Эти отходы относятся к группе *вторсырья*.

*Безвозвратные отходы* не подлежат вторичному, их отправляют на захоронение, предварительно обезвреживая, если в этом есть необходимость.

### **5.1 Захоронение отходов на примере полигона «Красный бор»**

На сегодняшний день самым устаревшим и популярным методом избавления от твердых промышленных отходов является захоронение. Оно производится на специально оборудованных полигонах. На территории полигона, как правило, находится завод, занимающийся обезвреживанием вредных отработок. Нейтрализация на заводе производится путем сжигания и химической переработки, при этом результатом может быть полное обезвреживание или уменьшение токсичности. В нем находится цех для термо- химического и физико-химического обезвреживания. Захоронение опасных отработок производится на территории со специальными котлованами.

Процесс обезвреживания ПО можно рассмотреть на примере полигона «Красный бор» (Ленинградская область).

Площадка для захоронения промышленных отходов выбрана вблизи г. Колпино (1950 г.). Полигон начал действовать в 1969 году. Участок удовлетворяет следующим требованиям:

- не затопляется паводковыми водами;
- отсутствуют используемые для водоснабжения водоемы и водоносные горизонты;
- вблизи поверхности расположены водоупорные грунты;

Под Колпино находятся мощные (более 80 м) залежи синих кембрийских глин, поэтому Красный Бор был выбран для захоронения высокотоксичных отходов химического производства (рисунок 5.1). Считалось, что глины обеспечат

полную герметичность хранилища и помешают проникновению жидких фракций отходов в окружающую среду. К середине 1990-х годов выяснилось, что котлованы в глине не являются герметичными. Это приводит к загрязнению соседних с полигоном полей, рек, а также атмосферы, хотя разрешение на выброс вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух отсутствует.



Рисунок 5.1 - Ленинградская обл., г. Колпино, полигон "Красный Бор"

«Правилами по транспортировке и сдаче отходов» регламентируются 4 категории поступающих на полигон отходов:

- I – промышленные, содержащие неорганические соединения;
- II – негорючие промышленные, содержащие органические соединения;
- III – горючие промышленные, содержащие органические соединения;
- IV – особо вредные.

*Обезвреживание отходов I категории.* Процесс протекает в 4 стадии, осуществляется последовательно в 4-х котлованах. В первый котлован поступают слабокислые промышленные отходы, здесь происходят процессы осаждения.

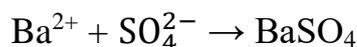
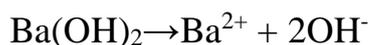
Затем жидкость, содержащую раствор солей металлов, переливают по трубам во второй котлован, где происходят окислительно-восстановительные реакции:



Реакции протекают в кислой среде с  $\text{pH}=4$ ; в качестве восстановителя  $\text{Cr}^{+6}$  и  $\text{Mn}^{+7}$  используется  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

В конце ОВР слабокислая среда изменяется на нейтральную. В этот момент образуются осадки  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{CrPO}_4$ ,  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ .

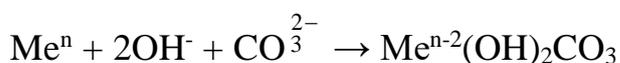
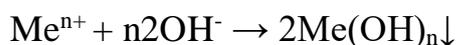
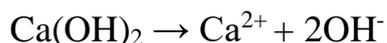
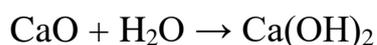
Во второй котлован добавляют баритовые воды (шлам от производства  $\text{BaS}$ ), имеющие щелочную реакцию и содержащие  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и  $\text{BaCO}_3$ . Получаемый конечный продукт – осадок сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ .



Концентрация сульфат-ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  снижается до ПДК = 500 мг/дм<sup>3</sup>. Отсутствие  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Mn}^{+7}$  проверяют в лаборатории.

Затем очищенная жидкость поступает в III котлован, где осаждаются гидроксиды металлов  $\text{Me}(\text{OH})_n$ . Осаждение гидроксидов происходит в щелочной среде с  $\text{pH}=10-11$ . Осаждение осуществляется отходами карбидного ила,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

При достижении  $\text{pH}=8,5-9,5$  практически полностью осаждаются  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .



Содержащееся в растворах жидкое стекло  $\text{Me}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$  ускоряет процессы коагуляции и уплотнение осадков гидроксидов металлов.

Обезвреженная жидкость поступает в IV котлован и остается в нем. Осветленный слой жидкости насосом подается на испарение.

По мере заполнения III котлован засыпают кембрийской глиной, слоем почвы, на который высаживают деревья и кустарники. Первый котлован становится вторым, второй – третьим, а для первого роют новый. Основная масса отходов (90%) в виде обезвреженной и осветленной жидкой фазы испаряется.

*Обезвреживание отходов II категории.* Жидкие отходы закачивают в подземные горизонты через специальные скважины; но для этого необходимо специализированное оборудование, стоки должны быть очищены от осадка, шлама, механических примесей. Чаще жидкие промышленные отходы, содержащие 90 % воды, заливают в котлован. Одновременно с жидкими отходами принимают сыпучие тонкодисперсные промышленные отходы, образовавшуюся массу закрывают 3-х метровым слоем кембрийской глины и растительным грунтом, высаживают растительность.

*Обезвреживание отходов III категории.* Захоронение производят на глубине до 12 м. В результате обеспечивается надежность обезвреживания, снижение материальных затрат и уменьшение занятых земельных площадей.

*Обезвреживание отходов IV категории.* Особо вредные промышленные отходы (к ним относят, например, ртутные люминесцентные лампы) принимают в герметичных металлических контейнерах, опускают на дно котлована, отведенного для захоронения особо вредных отходов. Каждый контейнер засыпают полуметровым изолирующим слоем глины. Сверху располагают следующий ряд контейнеров. Котлован засыпают глиной и высаживают растительность.

Существует ряд других методов обезвреживания и переработки отходов: жидко- и парофазное окисление, газификация и пиролиз отходов, плазменный метод обезвреживания особо опасных высокотоксичных отходов, захоронение отходов в глубоких подземных скважинах.

Успешно решать задачу утилизации промышленных отходов невозможно без наличия единого комплексного плана:

- организация сбора отходов;
- вывоз промышленных отходов;
- размещение, переработка и утилизация отходов предприятия;
- размещение отходов, не подлежащих дальнейшей переработке и использованию в специальных хранилищах.

## **5.2 Технология вторичной переработки и утилизации полимерных отходов на примере полиолефинов**

Одним из наиболее осязаемых результатов антропогенной деятельности является образование отходов, среди которых отходы пластмасс занимают особое место в силу своих уникальных свойств.

Пластмасса – материал, полученный на основе синтетических или естественных полимеров (смола). Синтезируются полимеры путем полимеризации или поликонденсации мономеров в присутствии катализаторов при строго определенных температурных режимах и давлениях. Производство пластических масс на современном этапе развития возрастает в среднем на 5 – 6 % ежегодно и к настоящему времени достигает более 250 млн. тонн. Насчитывается около 150 видов пластиков, 30 % из них – это смеси различных полимеров. Для достижения определённых свойств, лучшей переработки в полимеры вводят различные химические добавки, численность которых уже более 20, а некоторые из них относятся к токсичным материалам. Одним из быстроразвивающихся направлений использования пластмасс является упаковка. Из всех выпускаемых пластиков более 40 % используется в упаковке, из этого количества 47 % расходуется на упаковку пищевых продуктов. Удобство и безопасность, низкая цена и высокая эстетика являются определяющими условиями ускоренного роста использования пластических масс при изготовлении упаковки. Такая высокая

популярность пластмасс объясняется их лёгкостью, экономичностью и набором ценнейших служебных свойств.

Проблем, связанных с утилизацией полимерных отходов, много, но их нельзя считать неразрешимыми.

Отходы пластических масс можно разделить на 3 группы:

- технологические отходы производства (технологический брак) возникают при синтезе и переработке термопластов, по существу представляют собой высококачественное сырьё, по свойствам не отличающееся от исходного первичного полимера. Переработка его в изделия не требует специального оборудования и производится на том же предприятии;

- отходы производственного потребления – накапливаются в результате выхода из строя изделий из полимерных материалов (амортизированные шины, тара и упаковка, детали машин, отходы сельскохозяйственной плёнки, мешки из-под удобрений и т.д.). Эти отходы являются наиболее однородными, малозагрязнёнными и поэтому представляют наибольший интерес с точки зрения их повторной переработки;

- отходы общественного потребления накапливаются у населения в домах, на предприятиях общественного питания и т.д., а затем попадают на городские свалки; в конечном итоге они переходят в категорию смешанных отходов.

Основное количество отходов уничтожают – захоронением в почву или сжиганием, однако это экономически невыгодно и технически сложно, к тому же ведёт к загрязнению окружающей среды и сокращению земельных угодий (организация свалок). Однако и захоронение, и сжигание продолжают оставаться довольно широко распространёнными способами уничтожения отходов пластмасс. Тепло, выделяющееся при сжигании, используют для получения пара и электроэнергии, но это малоэффективно и повторно загрязняет воздушный и водный бассейны.

Полиолефины – самый многотоннажный вид термопластов. Они находят широкое применение в различных отраслях промышленности, транспорта и в

сельском хозяйстве, представителями их являются полиэтилен, полипропилен, полибутилен и их сополимеры. К полиолефинам (ПО) относятся полиэтилен высокой и низкой плотности (ПЭВП и ПЭНП).

Выбор технологических параметров переработки отходов ПО и областей использования получаемых из них изделий обусловлен их физико-химическими, механическими и технологическими свойствами, которые в значительной степени отличаются от тех же характеристик первичного полимера (Приложение Д рисунок Д.1).

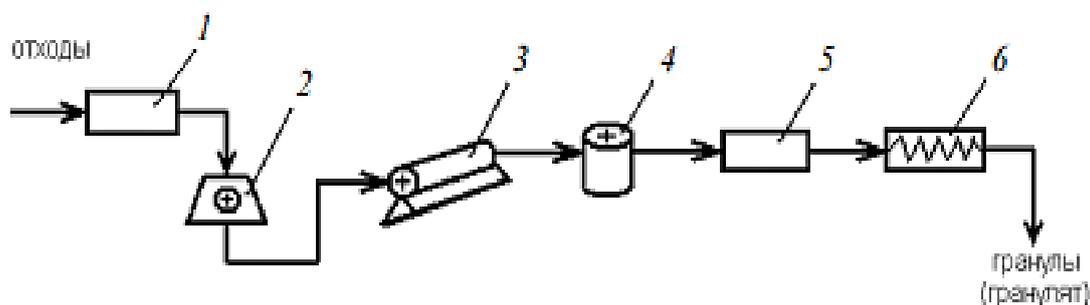
К основным особенностям вторичного ПЭНП (ВПЭНП), определяющим специфику его переработки, относят: низкую насыпную плотность; особенности реологического поведения расплава, обусловленные высоким содержанием геля; повышенную химическую активность вследствие изменений структуры, происходящих при переработке первичного полимера и эксплуатации полученных из него изделий.

В настоящее время производят сверхвысокомолекулярный полиэтилен СВМПЭ, линейный полиэтилен низкой плотности ЛПЭНП, высокомолекулярный полиэтилен высокой плотности ВМПЭВП, сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА), пропиленом (СЭП) и ряд других марок.

Наиболее эффективным способом утилизации отходов ПО является их повторное использование. Способы переработки отходов ПО зависят от марки полимера и их происхождения. Наиболее просто перерабатываются отходы производства, которые не подверглись интенсивному световому воздействию в процессе эксплуатации. Не требуют сложных методов подготовки и отходы потребления из ПЭВП (толстостенные детали, тара, фурнитура и т.д.), а с другой стороны – исходные полимеры более устойчивы к воздействию атмосферных факторов, чем ПЭНП. Такие отходы перед повторным использованием нуждаются только в измельчении и гранулировании.

Вышедшие из употребления ПО-отходы с содержанием посторонних примесей не более 5 % со склада сырья поступают на узел сортировки отходов 1, в процессе которой из них удаляют случайные инородные включения и

выбраковывают сильно загрязнённые куски (рисунок 5.2). Отходы, прошедшие сортировку, измельчают в ножевых дробилках 2 мокрого или сухого измельчения до получения рыхлой массы с размером частиц от 2 до 9 мм.



1–узел сортировки отходов; 2–дробилка; 3–моечная машина; 4– центрифуга;  
5 –сушильная установка; 6– гранулятор

Рисунок 5.2 – Схема вторичной переработки полиолефинов в гранулы

Весьма перспективным способом измельчения является криогенный, который позволяет получать порошки из отходов со степенью дисперсности от 0,5 до 2 мм.

Использование порошковой технологии имеет ряд преимуществ: снижение продолжительности смешения; сокращение расхода энергии и затрат рабочего времени на текущее обслуживание смесителей; лучшее распределение компонентов в смеси; уменьшение деструкции макромолекул и др. Из известных методов получения порошкообразных полимерных материалов, используемых в химической технологии для измельчения отходов термопластов, наиболее приемлемым является способ механического измельчения.

Грануляция является заключительной стадией подготовки вторичного сырья для последующей переработки в изделия. В процессе гранулирования происходит уплотнение материала, облегчается его дальнейшая переработка, усредняются характеристики вторичного сырья, в результате чего получают материал, который можно перерабатывать на стандартном оборудовании.

Для пластификации измельчённых и очищенных отходов наиболее широкое применение нашли одночервячные экструдеры, оснащённые фильтром

непрерывного действия и имеющие зону дегазации (рисунок 5.3). На таких экструдерах эффективно перерабатываются практически все виды вторичных термопластов при насыпной плотности измельчённого материала в пределах от 50 до 300 кг/м<sup>3</sup>.

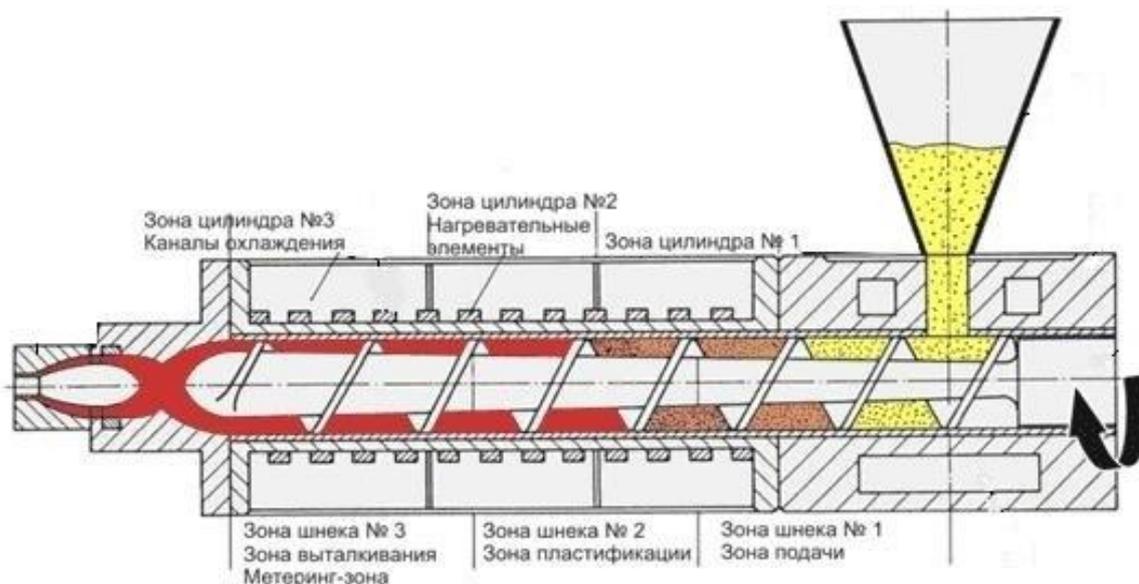


Рисунок 5.3 – Одночервячный экструдер, оснащённый фильтром непрерывного действия и имеющим зону дегазации

Основным блоком этой системы является экструдер с мощностью привода 90 кВт, диаметром шнека 253 мм и отношением  $L/D = 3,75$ . На выходе экструдера сконструирована гофрированная насадка диаметром 420 мм. Благодаря выделению тепла при трении и сдвиговым воздействиям полимерный материал плавится за короткий промежуток времени, причём обеспечивается гомогенизация расплава, термодеструкции полимера не наблюдается. Система снабжена узлом дегазации, что является необходимым условием при переработке вторичного полимерного сырья.

Вторичные гранулированные материалы получают в зависимости от последовательности процессов резки и охлаждения. Из гранулята получают упаковки для товаров бытовой химии, вешалки, детали строительного назначения, сельскохозяйственные орудия, поддоны для транспортировки грузов, вытяжные трубы, облицовку дренажных каналов, безнапорные трубы для мелиорации и

другие изделия. Эти изделия получают из «чистого» вторичного сырья. Однако более перспективным является добавление вторичного сырья к первичному в количестве 20 – 30 %. Это повышает физико- механические характеристики изделий, однако коэффициент долговечности (при эксплуатации в жёстких климатических условиях) составляет всего 0,6 - 0,75 от долговечности изделий из первичного полимера. Более эффективный путь – модификация вторичных полимеров, а также создание высоконаполненных вторичных полимерных материалов.

### **5.3 Темы для самостоятельной работы**

1. Классификационные признаки техногенных отходов.
2. Признаки деления отходов на возвратные, безвозвратные потери и вторсырье.
3. Этапы комплексного плана утилизации техногенных отходов.
4. Технология захоронения отходов на полигонах.
5. Основные этапы вторичной переработки полимеров.
6. Экономическая и экологическая целесообразность организация полигонов для захоронения отходов.
7. Экономическая и экологическая целесообразность вторичной переработки отходов производства.

### **5.4 Индивидуальные творческие задания (ИТЗ)**

1. Составить технологическую карту утилизации твердых медицинских отходов.
2. Составить технологическую карту вторичной переработки отходов стекольного производства.

## Список использованных источников

1. Донченко, В. К. Оценка воздействия на окружающую среду : учеб. пособие / В. К. Донченко [и др.] . – М. : Академия, 2013. – 395 с. –ISBN978-5-7695-9579-0.
2. Гарин, В. М. Утилизация твердых отходов : учеб. пособие / В. М. Гарин, А. Г. Хвостиков. – Ростов н/д.: РГУПС., 2000. – 80 с.
3. Родионов, А. И. Оборудование и сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов : учебн. пособие для вузов / А. И. Родионов, Ю. П. Кузнецов, В. В. Зенков, Г. С. Соловьев. – М.: Химия, 1985. – 352 с.
4. Систер, В. Г. Современные технологии обезвреживания и утилизации твердых бытовых отходов / В. Г. Систер, А. Н. Мирный. – М.: Академия коммунального хозяйства им. К.Д. Панфилова, 2003. – 304 с.
5. Об отходах производства и потребления : федеральный закон от 24.06.1998 89-ФЗ (ред. от 30.12.2008) (принят ГД ФС РФ 22.05.1998) (с изм. и доп., вступающими в силу с 01.01.2010). – Режим доступа: <http://base.garant.ru/12112084/>
6. Гарин, В. М. Обращение с опасными отходами : учеб. пособие / В. М. Гарин [и др.]. – М.: ТК Велби, Проспект, 2005. – 224 с.
7. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году : государственный доклад – Режим доступа: <http://www.priroda.ru>
8. Российская Федерация. Министерство природных ресурсов. Методическое пособие по применению «Критериев отнесения опасных отходов к классам опасности для окружающей природной среды» для видов отходов, включенных в федеральный классификационный каталог отходов.// Экологический вестник России, 2006. – № 6. – С. 27-31.

9. СНиП 2.01.28-85 Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию. – Режим доступа: <http://base1.gostedu.ru/2/2960/>

10. Кисиль, Е. К. Оценка воздействия предприятий по переработке полимерных материалов на окружающую среду : учеб. пособие / Е. К. Кисиль, Г. И. Рассохин, А. Г. Хвостиков; Рост.гос. ун-т путей сообщения. – Ростов н/Д, 2009. – 109 с.

11. Лобачев Г. К. Вторичные ресурсы: проблемы, перспективы, технология, экономика : учеб. пособие / Г. К. Лобачев [и др.]. – Волгоград: Волгоград.гос.ун-т, Волгоград. отд-ние Рос.эколог. акад., 1999. – 180 с. – ISBN 5-85534-203-4.

12. Касимов, А. М. Современные проблемы и решения в системе управления опасными отходами / А. М. Касимов [и др.]. – Харьков.: ХНАГХ, 2008. – 510 с.

13. Суворова А. И. Полимеры: утилизация отходов и создание экологически чистых материалов / А. И. Суворова, И. С. Тюкова. – Екатеринбург : Изд-во Урал.ун-та, 2008 (Екатеринбург). – 143 с. – ISBN 978-5-7996-0402-8.

14. Полушкин, Д. Л. Новая технология вторичной переработки и утилизации пленочных полимерных материалов / Д. Л. Полушкин [и др.]. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2006. – Т. 12, № 1А. – С. 76 – 82.

15. Бутыгин, П. В. Прогрессивные технологии в сфере обращения с отходами: путь к внедрению / П. В. Бутыгин, А. А. Зрянин // Экология производства, 2017. – № 6. – С. 29-35.

## 6 Новые химические технологии

Химическая технология – наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных методах химической переработки сырых природных материалов в предметы потребления и средства производства.

В настоящее время в химической технологии произошло выделение самостоятельных научных дисциплин:

- процессы и аппараты химической технологии;
- общая химическая технология;
- автоматизация и моделирование химико-технологических процессов.

Прогресс в химической технологии в последние годы связан с применением вычислительных средств для решения теоретических и прикладных задач. Появилось новое направление – кибернетика химико-технологических процессов.

Важнейшими направлениями фундаментальных и прикладных исследований в настоящее время считаются:

- новые конструкционные и функциональные органические и неорганические материалы;
- химическая безопасность и охрана окружающей среды;
- тонкий органический, неорганический и элементоорганический синтез;
- новые высокоэффективные химико-технологические процессы, связанные с применением высоких энергий и физических методов ускорения химических реакций;
- новые процессы углубленной и комплексной химической переработки минерального сырья, нефти, газа и твердых горючих ископаемых (рисунок 6.);
- химическая энергетика и создание новых химических источников тока и систем преобразования энергии (рисунок 6.1);
- новые методы инструментального химического анализа, химический мониторинг и диагностика химических процессов, свойств материалов и изделий;
- химическая информатика.



Рисунок 6.1– Вид современного нефтегазоперерабатывающего комплекса

Основные пути развития химических технологий связаны с решением сложных задач в теоретическом и прикладном направлениях:

- повышением одновременно эффективности и экологичности производства;
- развитием биохимической и ферментативной технологий;
- развитием технологий с неньютоновскими жидкостями и жесткими ограничениями на температурные режимы;
- широким применением методов математического моделирования при проектировании химических производств.

В свете современных представлений, химико-технологические процессы в ближайшие десятилетия будут связаны с малостадийностью химических производств, доступностью и дешевой сырьем и высоким сопряжением химических реакций с различными химическими и технологическими процессами.

Создание новых химико-технологических систем (ХТС) производства связано с совершенствованием химических, тепловых, массообменных и структурно-механических процессов, используемых в новых технологиях.

В научном плане необходимо обеспечить эффективность химических технологий путем установления оптимального соответствия между параметрами физико-химических процессов и реализующих их ХТС, их адаптации к изменениям внешних и внутренних условий производства, а также обеспечить пространственно-временную однородность значений параметров внутри экстремальной области их действия.

Для этого необходимо разработать физические и химические модели и методы описания механизмов протекающих процессов, термодинамики и кинетики высокотемпературных гетерогенных реакций и полиморфных превращений (химических взаимодействий в твердых фазах, реакций в расплавах или жидкостях и с участием газовой фазы); тепло-и массообменов двухфазных систем (газ – твердые частицы, жидкость – твердые частицы); физико-химической механики коллоидных систем.

Практическая часть решения общей проблемы развития ХТС заключается в разработке новой аппаратуры и физического инструментария – (рентген, ИК- и масс-спектрокопия, оптика и др.), специфических устройств для натуральных испытаний. Особое значение имеет развитие компьютерных технологий обработки экспериментальных результатов.

*Новые современные технологии* с каждым днем меняют уровень технологического и социального развития человечества. Новые, или как их иногда называют, перспективные технологии базируются на достижениях последних лет и отдельных достижениях прошлого века, которые до сих пор оставались спорными и не получили развития своего потенциала.

К современным относят информационные, нанотехнологии и биотехнологии, робототехнику, транспорт и искусственный интеллект.

– *Искусственный интеллект* (англ. *Artificialintelligence, AI*) – раздел компьютерной лингвистики и информатики, занимающийся формализацией проблем и задач, которые напоминают задачи, выполняемые человеком.

– *Генотерапия* – совокупность генноинженерных (биотехнологических) и медицинских методов, направленных на внесение изменений в генетический аппарат соматических клеток человека с целью лечения заболеваний. Применяется для исправления дефектов, вызванных мутациями (изменениями) в структуре ДНК (в том числе унаследованных), или для придания клеткам новых функций;

– *Искусственное мясо* – совокупность технологий по выращиванию полноценной культивируемой мышечной ткани (мяса) в пробирке. Применяется для решения проблем продовольственного обеспечения человечества;

– *Нанотехнологии* (англ. *nanotechnology*) – область фундаментальной и прикладной науки, в которой изучаются закономерности физических и химических систем протяженностью порядка нескольких нанометров или долей нанометра. Применяется для получения материалов с уникальными физико-химическими свойствами;

– *Робототехника*– прикладная наука, занимающаяся разработкой автоматизированных технических систем (роботов), предназначенных для автоматизации сложных технологических процессов и операций, в том числе в условиях, требующих замены человека при выполнении тяжелых и опасных работ.

## **6.1 Проблемы современных химических технологий**

Одна из главных задач химической инженерии – создание новых материалов и усовершенствование уже известных.

Первое место в создании новых технологий принадлежит катализу. К настоящему времени около 85 % производств основаны на катализе,

обеспечивающем высокую селективность, производительность, экономичность и низкую энергоемкость химических производств. Несомненные успехи в разработке высокоэффективных каталитических химических технологий связаны с металлокомплексным катализом. Например, разработаны процессы с селективностью 95-100 % - карбонилирования метанола в уксусную кислоту, окисления этилена в ацетальдегид, электроокисления олефинов в гликоли и др. Катализ несомненно будет играть ведущую роль в технологии переработки природного газа и нефти в ценные продукты в результате активации насыщенных углеводородов. Возрастает актуальность создания технологий переработки малоэнергоемких топлив – угля, сланцев, торфа, древесины.

Наряду с традиционными химическими технологиями получения металлов в настоящее время активно развиваются новые, одной из которых является "микробиологическая металлургия", основанная на способности некоторых микроорганизмов "перерабатывать" руды и извлекать из них металлы. Жизнедеятельность таких "хемотротрофных" (поедающих скалы) микроорганизмов обеспечивается за счет ферментативного окисления неорганических веществ минералов, в результате чего происходит образование металла.

Актуальной проблемой является разработка технологии переработки  $\text{CO}_2$ . Каталитическая утилизация  $\text{CO}_2$  и получение из него ценных продуктов - проблема сегодняшнего дня химии. К настоящему времени намечены некоторые принципиальные пути в этом направлении – показано, что на Ni, Co, Ru катализаторах взаимодействие  $\text{CO}_2$  с  $\text{H}_2$  приводит к образованию метана, а на оксидных катализаторах -  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Одним из наиболее перспективных направлений химической технологии является нанокатализ с использованием наноразмерных катализаторов – нанотрубок, цеолитов или темплатный синтез в межслоевом пространстве.

Новые перспективы открылись недавно в связи с использованием процесса горения в технологии неорганического синтеза – открыты процессы горения без участия кислорода. Горючим в таком процессе являются тугоплавкие металлы (Ti,

Zr, Hf, Nb), а окислителем - неметаллы (B, Si, C, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>). Новая технология "самораспространяющегося горения" позволяет получать тугоплавкие материалы (карбиды, нитриды, бориды) высокой чистоты, дисперсности и пористости.

В новом тысячелетии прирост производства электроэнергии будет происходить за счет развития солнечной энергетики, а также метанового брожения бытовых отходов и других нетрадиционных источников добывания энергии (рисунок 6.2).



Рисунок 6.2 – Современная солнечная батарея

Одним из революционных открытий является наноалмаз. Так, синтез наноалмазов позволяет создавать объекты, на которых при минимально занятом пространстве можно хранить максимальные объемы памяти, например, десятки тысяч Тбайт.

Ученые научились создавать жидкие наноалмазы путем специального химического взрыва: кристаллы преобразуются в особые гидроэлементы, получая ряд новых способностей и свойств, и могут быть использованы в самых разных отраслях науки и техники. Например, в лечении самых сложных заболеваний как транспортеры лекарственных препаратов, доставляя их точно в цель. Эти структуры не токсичны и, в отличие от обычных (нежидких) наноалмазов, легко

растворяются внутри человеческих органов, не выделяя при этом вредных веществ в организм, а просто «отдают» лекарственный материал определенному органу (рисунок 6.3).

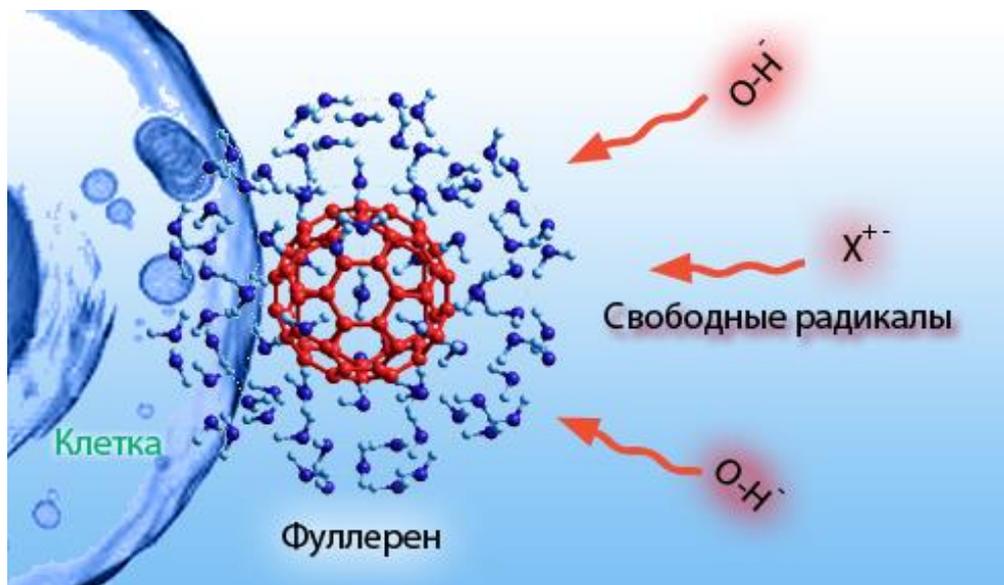


Рисунок 6.3 - Адресная передача лекарства клетке

Также нанотехнологии делают возможным конструирование так называемого наномотора из двухслойных углеродных нанотрубок.

«Экологический образ» химической промышленности оставляет желать лучшего, поскольку он связан с загрязнением окружающей среды, с авариями на химических предприятиях, которые становятся широко известными благодаря СМИ. Считается, что вновь возникающие технологии, в том числе фармацевтическая промышленность и биотехнология не наносят вреда окружающей среде. Как обстоят дела в действительности можно рассмотреть на следующем примере.

В таблице 6.1 приведены годовое производство различной продукции в шести видах современной развитой промышленности в тоннах, общая масса отходов, в тоннах, и «экологический фактор»  $E$  — масса отходов, отнесенная к массе производимой продукции.

Таблица 6.1 – Соответствие количества отходов произведенной продукции

Промышленность	Годовое производство	Отходы	E
Нефтегазовая	От 1 до 100 млн	От 100 000 до 10 млн	< 0,1
Основная химическая промышленность	От 10 000 до 1 млн	От 10 000 до 5 млн	< 1 – 5
Продукция тонкой химии	От 100 до 10 000	От 500 до 0,5 млн	5 – 50
Фармацевтическая промышленность	От 100 до 1000	От 250 до 100 000	25 – 100
Бумажная промышленность	325 млн	От 81 млрд до 325 млрд (включая сточные воды)	250 – 1000
Биотехнология	От 0,1 до 1000	От 700 до 15 млн (включая сточные воды)	7000 – 15000

Непосредственной связи между объемом продукции и объемом отходов нет. Большая часть химической продукции приходится на нефтегазовую промышленность. Она же производит массу отходов, однако экологический фактор у нее самый низкий! И если при переходе к биотехнологии объем производства сильно снижается, то экологический фактор, напротив, резко увеличивается. И это не случайно. В нефтяной и газовой промышленности производство продукции редко требует более трех стадий. В фармацевтической промышленности бывают девяти- и даже двадцатистадийные процессы. Очевидно, что чем больше стадий, тем больше отходов. Действительно, пусть выход всех промежуточных продуктов в каждой стадии высок, например, 95 %. Однако, чем больше стадий, тем меньше выход целевого продукта. Например, для трехстадийного синтеза он равен  $0,95^3 = 0,86$ ; 86 %-ный выход считается хорошим, при этом отходы составляют 14 %. Для двадцатистадийного синтеза

при тех же условиях выход конечного продукта составляет всего  $0,95^{20} = 0,36$ , то есть 36 % (64 % отходов).

Две из приведенных в таблице отраслей промышленности — биотехнологическая и бумажная — потребляют много воды, что сильно увеличивает экологический фактор. Недаром бумажные фабрики обычно строят вблизи рек. Биотехнология с середины XX использует процессы брожения (ферментации) для получения антибиотиков, гормонов, стероидных лекарственных препаратов. Чисто химический синтез тех же веществ был бы значительно сложнее. Синтез антибиотиков с использованием ферментов — прекрасный пример того, как биотехнологии позволяют снизить количества

Биотехнологические синтезы обычно проводят в водных растворах, хотя целевой продукт может быть плохо растворим в воде, часто при большом избытке воды. Для получения 1 кг белка со средней молекулярной массой с использованием генетически модифицированной кишечной палочки потребуется 15000 кг воды, 400 кг солей, 100 кг органических растворителей и 20 кг расходных материалов. Наибольшую проблему для очистки сточных вод представляют разбавленные растворы неорганических солей. Их нельзя сжечь, как, например, спирт, а можно только осадить. Большие объемы используемой в процессе воды требуют обязательной очистки и повторного ее использования.

Даже если не принимать во внимание объемы воды, требуемой для синтезов, экологический фактор для биотехнологии в пять раз выше, чем для фармацевтической промышленности. С учетом же потребляемой воды экологический фактор для биотехнологии будет уже в 3000 раз больше! Это неблагоприятное отношение можно несколько снизить, если с помощью генетической модификации микроорганизмов сделать их устойчивыми к повышенным концентрациям веществ и к другим условиям синтеза. Еще один путь — комбинация ферментативных и чисто химических методов синтеза. В качестве примера можно привести микробиологический метод получения широко используемой L-аскорбиновой кислоты из D-глюкозы. Он включает пять стадий, из которых три — химические (одна из них — получение D-сорбита из D-

глюкозы с помощью каталитического восстановления глюкозы водородом при давлении от 80 до 100 атм и температуре 135 °С —140 °С). Сочетание химических и биохимических методов применяют и при синтезе пенициллинов.

Большой расход воды повышает экологический фактор бумажной промышленности. При сравнении разных производств нужно учитывать не только объемы отходов, но и их качественный состав. Например, сброс больших объемов воды, содержащей доли процента хлорида натрия, наносит окружающей среде меньший вред, чем сброс небольшого количества хлорированных органических растворителей. Чтобы учесть это, предприняты попытки изменить критерии оценки экологичности производства посредством введения «фактора качества отходов».

Аналогичным способом можно оценивать, насколько вредят окружающей среде производства, не перечисленные в таблице. Для этого рассчитывают, какой объем воды (в литрах) расходуется в данном производстве на получение 1 кг продукции. Например, для производства килограмма пшеницы, риса, яиц расходуется 1300 — 3400 л воды, в то время как получение килограмма мяса требует уже 15500 л. Для сравнения: на производство 1 кг обуви, рубашек, брюк, постельного белья уходит от 4000 до 10000 л воды. А для выплавки 1 кг стали воды нужно намного меньше: от 100 до 250 л.

Любая производственная деятельность связана с образованием отходов и, согласно современным представлениям, объективно оценивать «экологичность технологии» целесообразнее всего по фактору Е.

## **6.2 Темы для самостоятельной работы**

1. Классификационные признаки техногенных отходов.
2. Признаки деления отходов на возвратные, безвозвратные потери и вторсырье.
3. Этапы комплексного плана утилизации техногенных отходов.

4. Технология захоронения отходов на полигонах.
5. Основные этапы вторичной переработки полимеров.
6. Экономическая и экологическая целесообразность организация полигонов для захоронения отходов.
7. Экономическая и экологическая целесообразность вторичной переработки отходов производства.

### **6.3 Индивидуальные творческие задания (ИТЗ)**

1. Составить технологическую карту производства пористого кремния
2. Составить технологическую карту получения тонких органических пленок на основе хитозана.

## Список использованных источников

1. Перспективные технологии и приборы: сб. науч. пр. / Луцк. нац. техн. ун-т. – Луцк: ЛНТУ, 2011. - Периодичность: 1-2 раза в год. – ISSN 2313-5352.
2. Леонтьева, А.И. Общая химическая технология: учеб. пособие. Ч. 1./ А. И.Леонтьева, К. В. Брянкин. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. – 108 с. – ISBN 5-8265-0317-3.
3. Бондаренко, А. А. Технология химической промышленности / А. А. Бондаренко. – Киев: Вища школа, 1982. – 152 с.
4. Brändström A., Bynander F., t Hart P. Governing by Looking Back: Historical analogies and crisis management. – 2008.
5. Matheny J. G. Reducing the risk of human extinction //Risk analysis. – 2007. – Т. 27. – №. 5. – С. 1335-1344.
6. Bostrom, N. Existential risk prevention as global priority // Global Policy. – 2013. – Т. 4. – №. 1. – Р. 15-31.
7. Глушаков, С. В. Работа в сети Интернет / С. В. Глушков [и др.]. М. ; Владимир : АСТ : ВКТ, 2008 (Владимир). – 409 с.. – ISBN 978-5-17-048938-1.
8. Левин, М. Д. Методы поиска информации в Интернет/ М. Д. Левин. – М.: СОЛОН –ПРЕСС, 2010. – 224с. – ISBN 5-98003-055-7.
9. Громов, Г. Р. От гиперкниги к гипермозгу / Г.Р. Громов. – М.: Радио и связь, 2004. – 207 с. – ISBN 5-256-01731-4.
10. Поднеев, Б. М. Международная и национальная стандартизация информационно-коммуникационных технологий в образовании // Труды второй международной конф. "Стандартизация информационных технологий и интероперабельность" (СИТОП-2008). – М.: ОИТ и ВС РАН, ФАИТ и др., 2008. – С. 63-67.
11. Rosner, L. The technological fix: how people use technology to create and solve problems / L. Rosner. – Routledge, 2013.- 65 p.

12. Хвьяля-Олинтер, Н. А. Интернет-фактор в ценностном развитии молодежи России // *Almamater. Вестник высшей школы.* , 2016. – № 5. – С. 104–109.
13. Demaine E. D., López-Ortiz A., Munro J. I. Frequency estimation of internet packet streams with limited space // *European Symposium on Algorithms.* – Springer, Berlin, Heidelberg, 2002. – P. 348-360.
14. Скопенко, В. В. Координационная химия / В. В. Скопенко, А. Ю. Цивадзе, Л. И. Савранский, А. Д. Гарновский. – М.: Академкнига, 2007. – 487 с. – ISBN 978-5-94628-287-1.
15. Ryoji Noyori. Pursuing practical elegance in chemical synthesis // *Chemical Communications*, 2005, (14) – P. 1807–1811.
16. Wang J., Ma H.-M., Liu Y. Sc<sub>20</sub>C<sub>60</sub>: a volleyballene // *Nanoscale*. 2016.
17. Zhai H.-J. et al. Observation of an all-boron fullerene // *Nat. Chem.* 2014. – Vol. 6. – P. 727–731.
18. Косенко, Н. Ф. Основы химической технологии вяжущих материалов и изделий на их основе. Воздушные вяжущие вещества : учеб. пособие / Н. Ф. Косенко. - Иваново : 2007 . – 219 с. .
19. Краснок, А. Е. Оптические наноантенны // *Успехи физических наук.* — 2013. – Т. 183, № 6. – С. 561–589.
20. Малькевич, В. Экспоцентр: интеграционные процессы в зеркале выставок // *Международная жизнь.* – 2005. – №. 7/8. – С. 97-109.
21. The First Full-Color Display with Quantum Dots // *technologyreview.com*
22. Kamat P. V. Quantum dot solar cells. The next big thing in photovoltaics // *The Journal of Physical Chemistry Letters.* – 2013. – Vol. 4. – №. 6. – P. 908-918.
23. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – М. :Физматлит, 2000. – 222 с. – ISBN 5-9221-0075-0.
24. Леенсон, И.А. Биотехнологии – самые экологически чистые? // *Химия и жизнь.* – 2018. – № 5. – С. 24-25.

# Приложение А

(обязательное)



Рисунок А.1- Развернутая классификация современного сырья

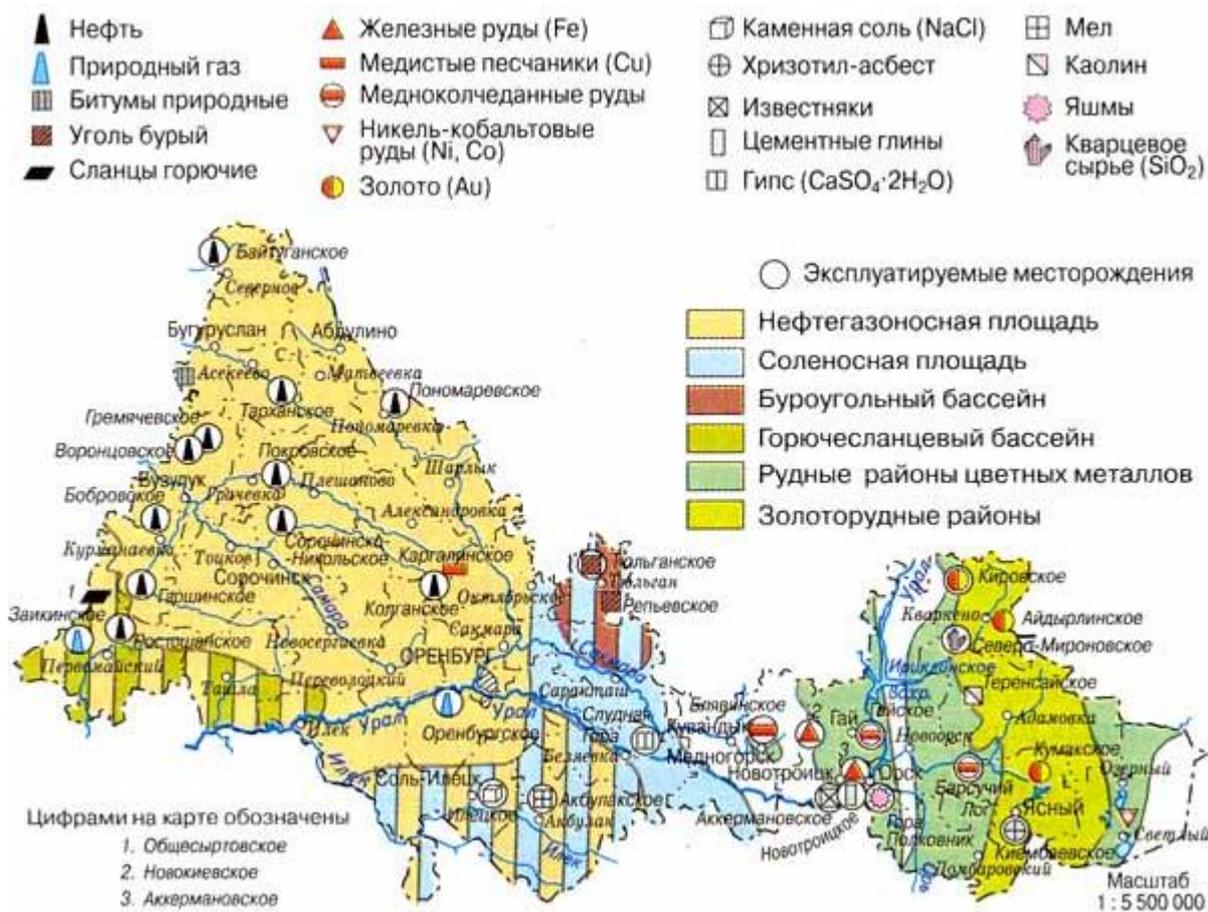


Рисунок А.2 - Сырьевая база Оренбургской области

## Приложение Б

(справочное)

Таблица Б.1 - Продукты первичной переработки нефти

Наименование продукта	Интервалы кипения, Т°С	Место отбора	Применение (в порядке приоритета)
Пропан, бутан, изобутан	н.к.*-42	Блок стабилизации	Газофракционирование, товарная продукция, технологическое топливо
Стабильный прямогонный бензин	н.к.*-180	Вторичная перегонка бензина	Смешение бензина, товарная продукция
Стабильная легкая бензиновая фракция	н.к.*-62	Блок стабилизации	Изомеризация, смешение бензина, товарная продукция
Фракции: Бензольная Толуольная Ксилольная	62-85 85-105 105-140	Вторичная перегонка бензина	Производство ароматических углеводородов
Сырьё для каталитического риформинга	85-180	Вторичная перегонка бензина	Каталитический риформинг
Тяжелая бензиновая фракция	140-180	Вторичная перегонка бензина	Смешение керосина, зимнего дизтоплива, каталитический риформинг
Компонент Керосина	180-240	Атмосферная перегонка	Смешение керосина, дизельных топлив
Дизельная	240-360	Атмосферная перегонка	Гидроочистка, смешение дизтоплив, мазутов
Мазут	< 360	Атмосферная перегонка (остаток)	Вакуумная перегонка, гидрокрекинг, смешение мазутов
Вакуумный газойль	360-520	Вакуумная перегонка	Каталитический крекинг, товарная продукция, смешение мазутов.
Гудрон	< 520	Вакуумная перегонка (остаток)	Коксование, гидрокрекинг, смешение мазутов.
н.к.*-начало кипения			

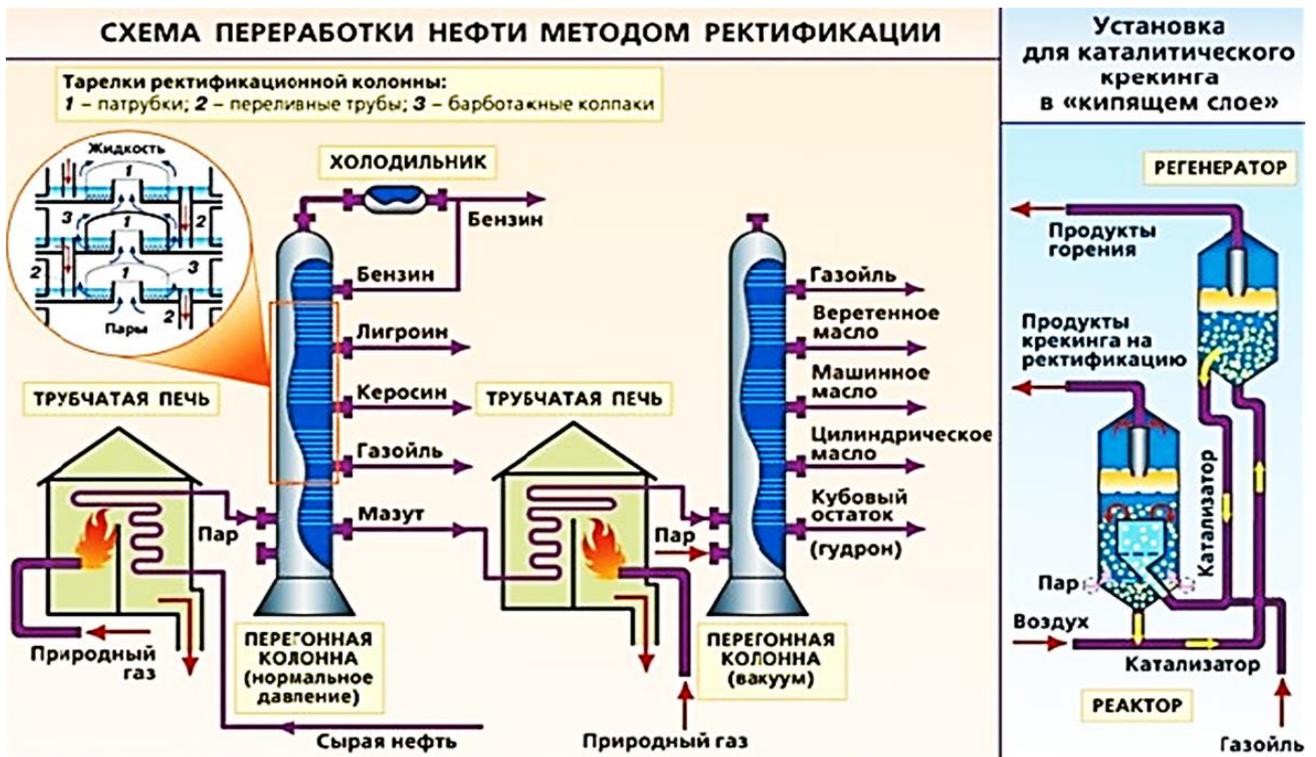


Рисунок Б.1 – Фракционная перегонка нефти



Рисунок Б.2 – Важнейшие продукты, получаемые при переработке нефти

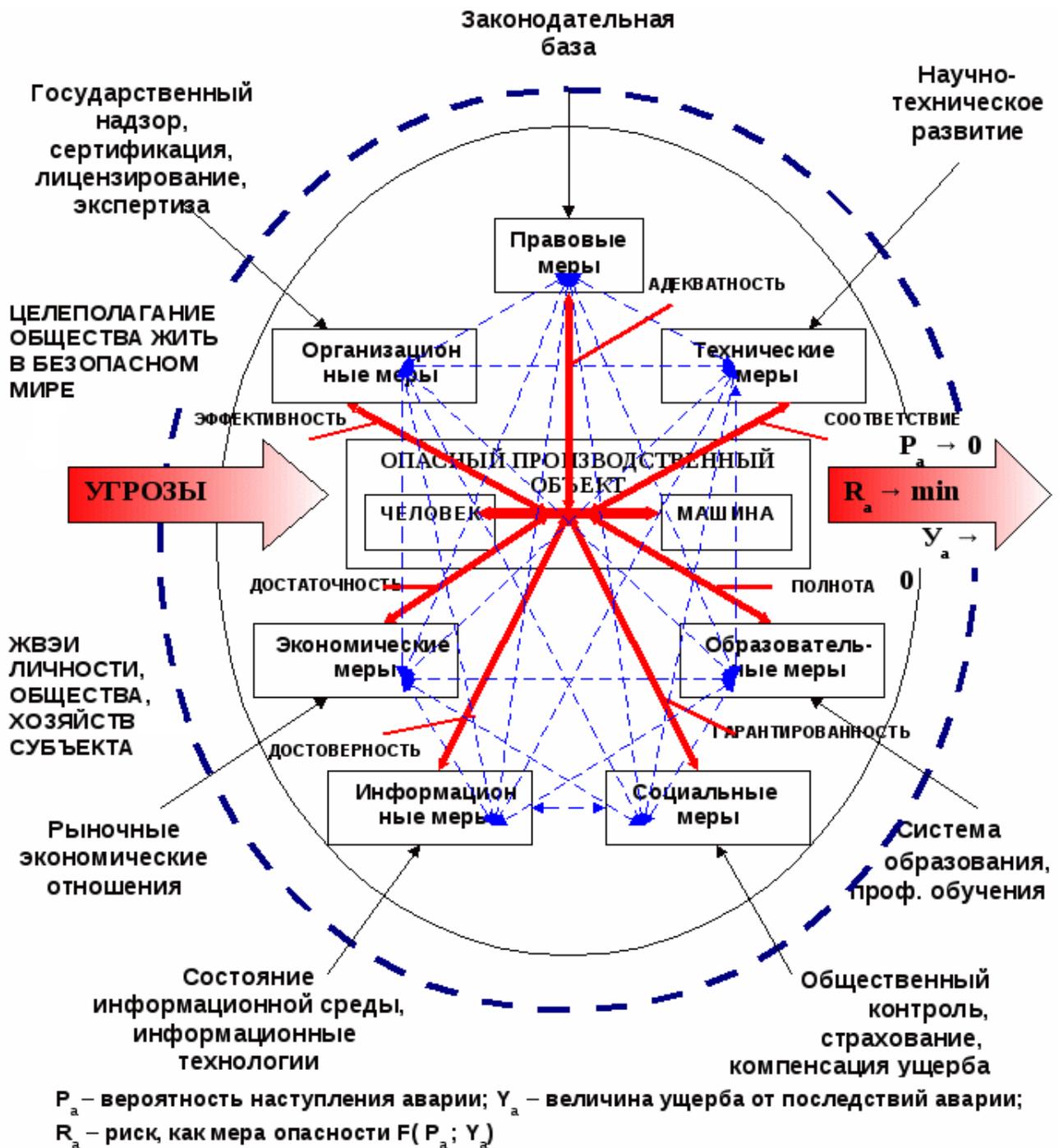


Рисунок Б.3 - Принципиальная структурная схема обеспечения промышленной безопасности

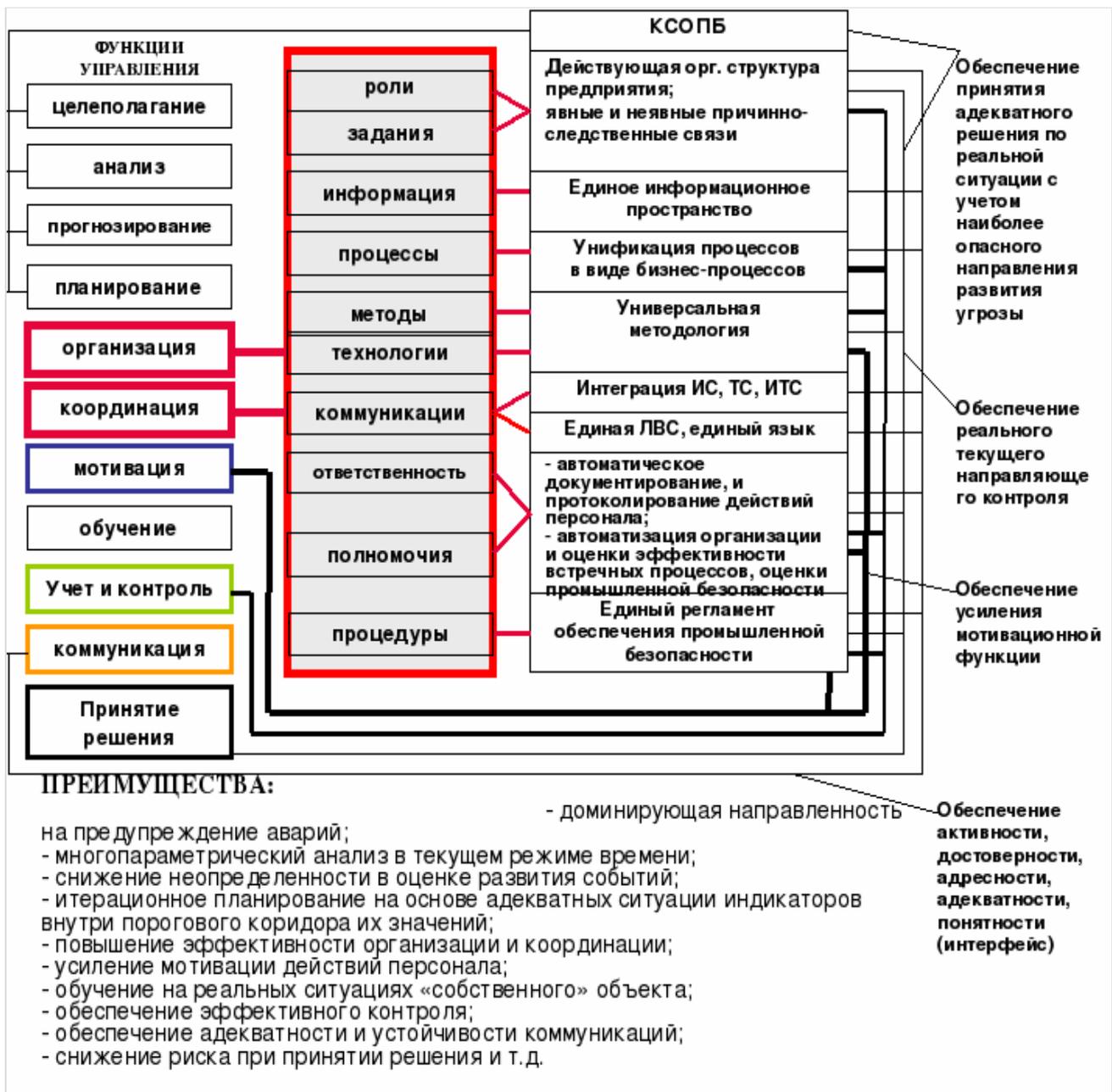


Рисунок Б.4 - Управление промышленной безопасностью



Рисунок Б.5 - Меры, предлагаемые Ростехнадзором для улучшения состояния промышленной безопасности на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки

## Приложение В

(рекомендуемое)

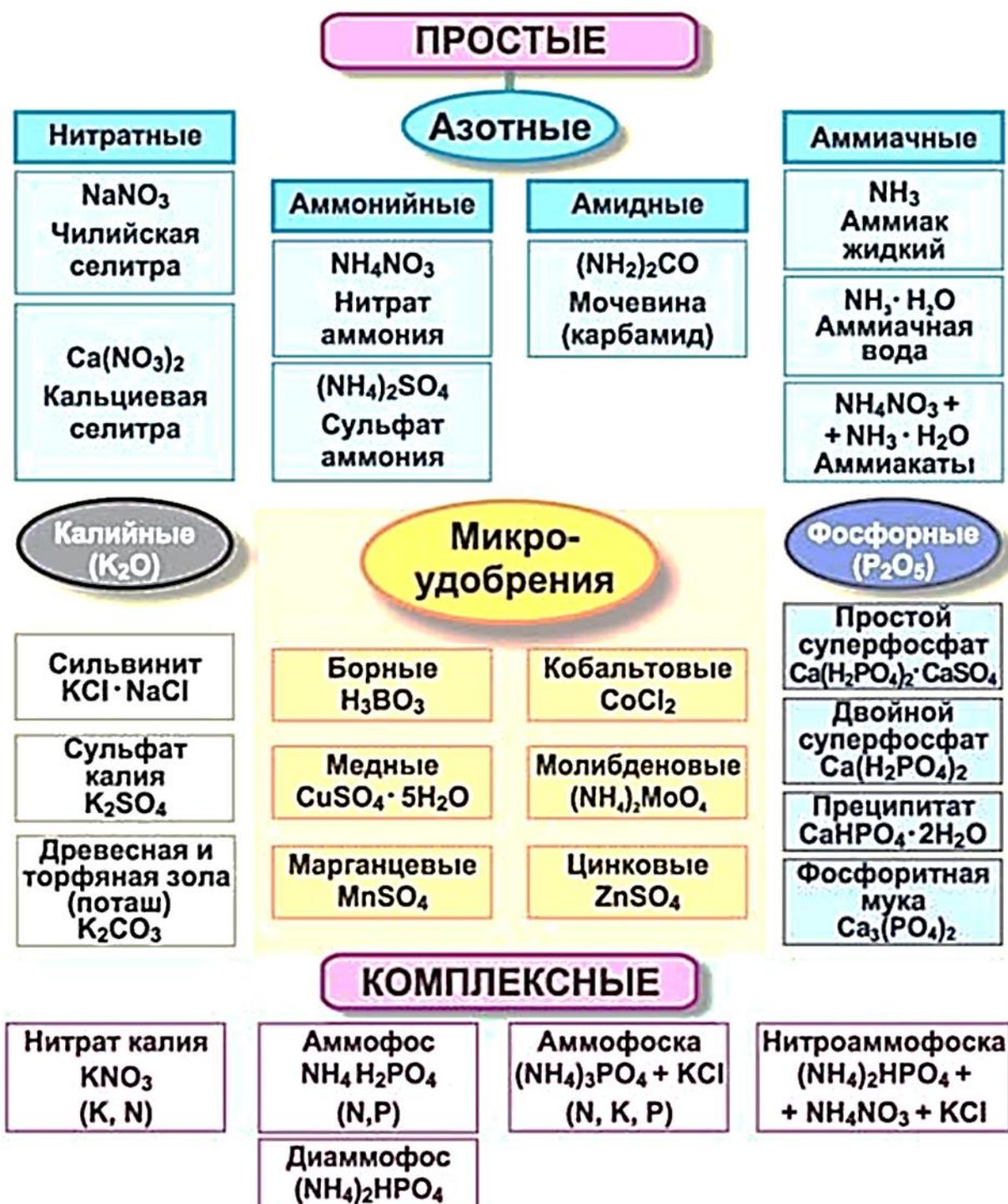
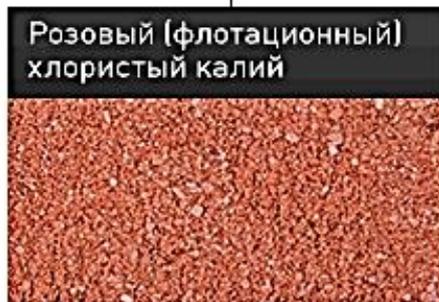
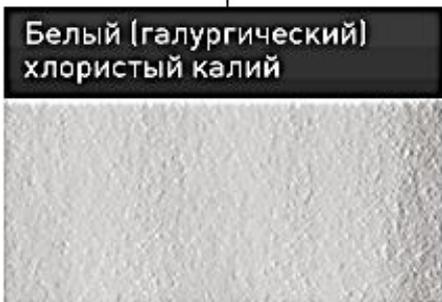


Рисунок В.1 - Классификация минеральных удобрений



Рисунок В.2 - Виды удобрений



Компактирование

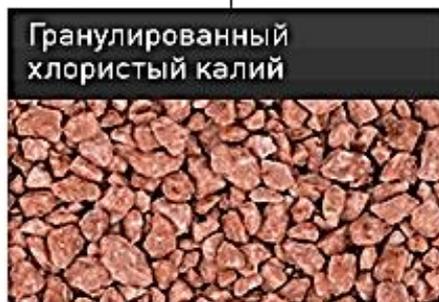


Рисунок В.3 - Технология получения калийных удобрений

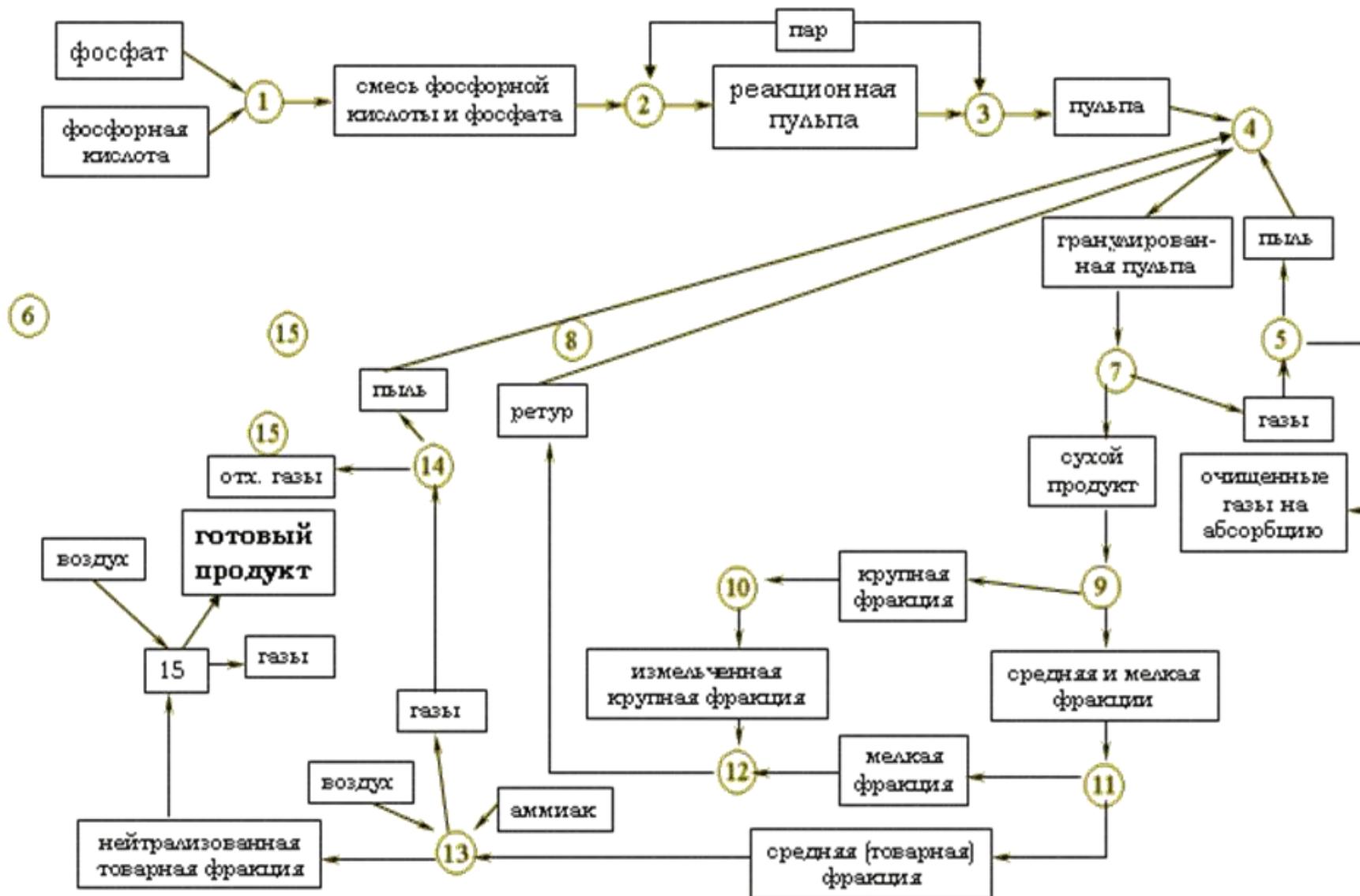


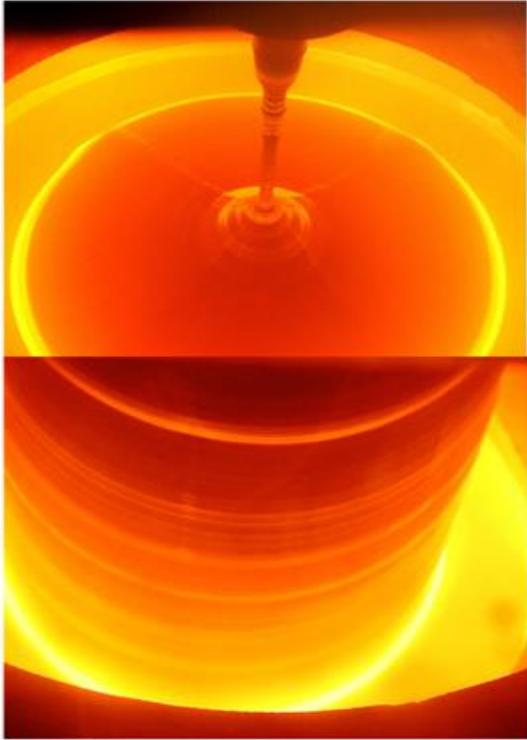
Рисунок В.4 - Технологическая цепочка производства простого суперфосфата



Рисунок В.5 - Современное производство фосфорных удобрений. Новая установка СК-650, г.Саратов

## Приложение Г

(справочное)



а)



б)



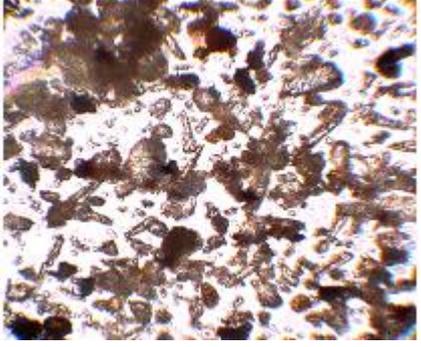
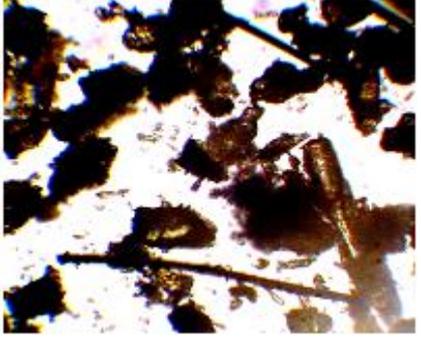
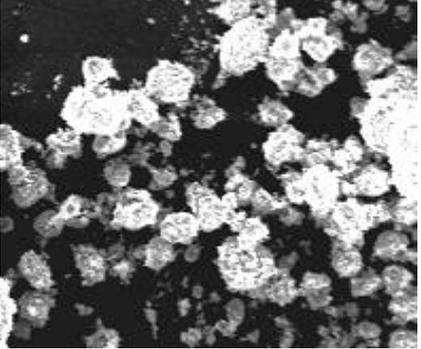
в)



г)

Рисунок Г.1 - Производство солнечного кремния: а) выращивание монокристаллического слитка; б) слиток кремния; в) квадратирование слитка; г) пластины для солнечных батарей

Таблица Г.1 - Технология производства и образование отходов кремния

Технологическая операция	Тип отходов	Общий вид
Выращивание слитков монокремния: диаметр 150 мм, длина 600 мм	Осколки поликристаллического кремния, спекшиеся с кварцевым тиглем (бой)	
Квадратирование слитков; конечные размеры 125x125/ 150 мм	Обрезки и опилки (частицы кремния), собираемые фильтром; полидисперсный состав; X10	
Квадратирование слитков; конечные размеры 125x125/ 150 мм	Опилки (частицы порошка кремния), смываемые в отстойник; полидисперсный состав; X100	
Резка пластин: площадь 125x125 мм, толщина 270 мкм	Ультрадисперсные частицы кремния и карбида кремния в эмульсии; X 1000	

## Приложение Д

(справочное)

Таблица Д.1 – Классификация отходов по степени воздействия на окружающую природную среду

Класс опасности для окружающей природной среды	Степень вредного воздействия опасных отходов на окружающую природную среду	Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды
I КЛАСС Чрезвычайно опасные	Очень высокая	Экологическая система необратимо нарушена. Период восстановления отсутствует
II КЛАСС Высокоопасные	Высокая	Экологическая система сильно нарушена. Период восстановления не менее 30 лет после полного устранения источника вредного воздействия
III КЛАСС Умеренно опасные	Средняя	Экологическая система нарушена. Период восстановления не менее 10 лет после снижения вредного воздействия от существующего источника
IV КЛАСС Малоопасные	Низкая	Экологическая система нарушена. Период самовосстановления не менее 3-х лет
V КЛАСС Практически не опасные	Очень низкая	Экологическая система практически не нарушена.



Рисунок Д.1 - Стадии переработки отходов полимеров

Продолжение рисунка Д.1

