

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И
ИННОВАЦИЙ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

НАМАНГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

ПО ПРЕДМЕТУ

“ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ”



Область знания: 500000 - Естественные науки, математика и статистика

Область образования: 530000 - Физические науки

Направление бакалавриата: 60530100 - Химия (по видам)

НАМАНГАН-2023

Учебно-методический комплекс составлен на основании учебной программы утвержденной Министерством Высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от 2023 года.

Составитель:доцент .

М. Зияев

Рецензенты:

Д.х.н., проф.

Ш.В.Абдуллаев

Ст.преп.к.т.н.

С.Мамажанов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Учебные материалы.	4
1.1 Лекции	4
1.2. Практические работы по каждой теме	132
2.1. Лабораторные работы	132
2.2. Тесты	177
2.3. Раздаточные материалы	184
3. Глоссарий	190
4. Примечание	
4.1. Программа предмета	199
4.2. Рабочая программа предмета	210

1.УЧЕБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.

Лекция №1 по теме: Введение в химическую технологию

Введение.

Цель и задачи химической технологии.

История развития химической технологии.

Настоящая химическая технология и ее перспективы.

Возникновение химической технологии в Узбекистане и ее перспективы

ВВЕДЕНИЕ

Химическая промышленность входит в число базовых отраслей экономики Узбекистана и формировалась, исходя из потребностей интенсификации сельскохозяйственного производства, путем создания предприятий по производству минеральных удобрений.

Сегодня химическая промышленность Узбекистана является одной из базовых сегментов экономики страны, которая закладывает основы ее долгосрочного и стабильного развития. Именно химическая промышленность является крупным поставщиком сырья, различных материалов и изделий почти во все отрасли промышленности, и оказывает существенное влияние на масштабы, направление и эффективность их развития.

История современной химической промышленности Республики начинается с пуском Шурсуйского серного рудника в 1932 году.

В 1940 году начало давать продукцию самое крупное предприятие химической промышленности — Чирчикский электрохимический комбинат, ныне ОАО «Максам-Чирчик».

В 1962 году был пущен в эксплуатацию Ферганский завод азотных удобрений, ныне ОАО «Ферганаазот».

В 1964 году начал давать продукцию Навоийский химический комбинат, ныне ОАО «Навоиазот».

В 1969 году начата эксплуатация Алмалыкского химического завода, ныне ОАО «Аммофос» и т.д.

В настоящее время открытые акционерные общества: «Максам-Чирчик», «Навоиазот» и «Ферганаазот» — выпускают азотные удобрения: аммиачную селитру, карбамид и сульфат аммония. Открытые акционерные общества: «Аммофос», «Самаркандкимё» и «Кокандский суперфосфатный завод» производят фосфорсодержащие удобрения, аммофос, супрефос, простой аммонизированный суперфосфат, аммонийсульфат и нитрокальцийфосфат. Их обеспечивает сырьем Кызылкумский фосфоритовый комбинат. СП-ЗАО «Электрохимзавод» выпускает различные виды химических средств защиты растений.

Основная часть химических предприятий входит в состав государственно-акционерной компании «Узкимёсаноат», которая объединяет 12 крупных промышленных предприятий, 13 региональных дистрибьюторских организаций, осуществляющих реализацию химической продукции сельскому хозяйству, проектный и научно-исследовательские институты, транспортно-экспедиционную организацию.

Предприятия Компании можно разделить на следующие основные производственные комплексы по типу производимой продукции:

- комплекс производств минеральных удобрений, неорганических веществ и химических реагентов для энергетической, золотодобывающей, химической промышленности;

- комплекс производств органической химии, искусственных волокон, полимерных материалов;

- производство химических средств защиты растений;

- производство кальцинированной соды.

На предприятиях ГАК «Узкимёсаноат» вырабатывается более 250 наименований химической продукции.

Основные итоги деятельности ГАК «Узкимесаноат» за 2010 год

По итогам 2010 года предприятиями ГАК «Узкимесаноат» выпущено товарной продукции на сумму 980,9 млрд.сум , темп роста – 106,7%.

В частности, произведено 1134,6 тыс. тонн минеральных удобрений, в том числе азотных – 955,8 тыс. тонн, фосфорных – 148,8, а также 30 тыс. тонн калийных удобрений.

Экспорт продукции составил 100,6% к прогнозу. За счет диверсификации производства продукции налажен экспорт новых видов химической продукции - азотно-фосфорных удобрений, метанола, аммония хлористого, нитрата натрия, хлористого калия и моноаммонийфосфата на рынки Кыргызстана, Казахстана, Ирана, Грузии и других стран.

По итогам 2010 года произведено локализуемой продукции на сумму 166,3 млрд. сум при прогнозе 144,6 млрд. сум. Выполнение составило 115%.

В истекшем году завершена реализация 3 инвестиционных проектов. В частности, закончено строительство Дехканабадского завода калийных удобрений мощностью 200 тыс. тонн в год на базе Тюбегатанского месторождения калийных солей. Ввод в действие объекта позволил исключить импорт калийных удобрений в республику, создать производственную и социальную инфраструктуру в регионе, обеспечить работой более 1300 человек и сбалансированную загрузку железной дороги «Ташгузар-Байсун-Кумкурган».

Завершены работы по проектам производства фосфатизированной аммиачной селитры и азотно-фосфорных удобрений на ОАО «Навоиазот» и ОАО «Ферганаазот» с годовыми мощностями 180 тыс. тн. и 66 тыс. тн. соответственно.

В целях реализации Постановления Президента Республики Узбекистан «О программе мер по ускорению строительства и освоению производства новых видов химической продукции» от 2009 года на предприятиях отрасли в 2010 году налажен выпуск кормовых фосфатов, фосфотизированной аммиачной селитры, метанола марки «А»,

катализаторов для аммиачного производства, карбамидно-аммиачной селитры (КАС), тринатрий фосфата, карбоксиметилцеллюлозы, нитрата натрия, сложного азотно-фосфорного удобрения, бикарбоната натрия, сульфата магния, углеаммонийных солей на общую сумму 19 млрд. сум.

В соответствии с Инновационной программой ГАК «Узкимесаноат» на предприятиях отрасли налажено производство сульфата калия, нитрат калия, фосфомочевины и сульфомочевины.

В 2010 году создано 1939 рабочих мест, из них мест домашнего труда 431. Общая численность домашних работников, работающих на базе предприятий ГАК "Узкимёсаноат", достигла 1 815 человек.

Нефтегазовая отрасль Узбекистана

Современная нефтегазовая промышленность Узбекистана — одна из крупнейших отраслей экономики, важнейшая энергетическая база страны. В отрасли создан значительный научно-технический потенциал, достигнуты определенные успехи в ее развитии.

В годы независимости в Узбекистане наблюдалась стабилизация, а затем и динамичное развитие нефтегазовой отрасли. В 1995 году прекращен импорт нефти и Узбекистан достиг нефтяной независимости. Достижение энергетической независимости осуществлялось в условиях глубокого экономического кризиса, охватившего республики бывшего Союза, разрыва экономических и торговых связей, роста цен и усиления инфляции.

Недра Узбекистана обладают большими запасами углеводородного сырья. Около 60% территории республики являются потенциальными на нефть и газ. В пяти нефтегазоносных регионах Узбекистана открыты 211 месторождений углеводородного сырья. Из них 108 — газовых и газоконденсатных, 103 — нефтегазовых, нефтегазоконденсатных и нефтяных. Более 50% месторождений находятся в разработке, 35% подготовлены к освоению, на остальных продолжаются разведочные работы.

Нефтегазовая промышленность Узбекистана на 96% обеспечивает энергетику республики первичными топливными ресурсами. Объем

годовой добычи углеводородного сырья в Узбекистане составляет около 86 млн. тонн условного топлива. Переработке подвергается только 25% добываемых сырьевых ресурсов, производится 250 тыс. тонн сжиженного газа, 125 тыс. тонн полиэтилена.

Экспортный потенциал всего добываемого газа сегодня составляет 1,4 млрд. долл., организация же его переработки в готовую продукцию (полиэтилен, полипропилен и другие продукты нефтехимии) позволит увеличить стоимость производимой готовой продукции в 10 раз.

Предприятия нефтегазовой промышленности объединены в Национальную Холдинговую Компанию «Узбекнефтегаз». В состав НХК «Узбекнефтегаз» входят 6 акционерных компаний: АК «Узгеобурнефтегаздобыча» (добыча нефти и газа), АК «Узтрансгаз» (транспортировка), «Узнефтепродукт» (переработка), «Узнефтегазмаш» (производство технологического оборудования для отрасли), Шуртанский газохимический комплекс (производство полиэтилена, сжиженного газа, серы и товарного газа).

Сегодня НХК «Узбекнефтегаз» является крупным многоотраслевым промышленно-хозяйственным комплексом, осуществляет работы по поиску, разведке, добыче, реализации нефти и газа, продуктов их переработки, обеспечивает строительство объектов производства и социального развития.

Узбекистан располагает развитой перерабатывающей инфраструктурой. Переработкой нефти и газового конденсата занимаются 2 предприятия: Ферганский и Бухарский НПЗ. Переработкой газа заняты Мубарекский и Шуртанский газоперерабатывающие заводы и Шуртанский газохимический комплекс.

В отрасли действуют такие известные иностранные компании, как «Лукойл», «Газпром» (Российская Федерация), CNPC (КНР), Корейская национальная нефтегазовая корпорация КОГАЗ (Корея), «Петронас Чаригали» (Малайзия) и др.

Основные итоги деятельности НХК «Узбекнефтегаз» за 2010

год

В результате проводимых НХК «Узбекнефтегаз» и иностранными компаниями в 2010г. геологоразведочных работ выявлено и подготовлено к бурению 28 перспективных структур, введено в поисковое бурение 14 объектов, закончено строительством 55 скважин, открыто 5 новых месторождений нефти и газа. В ГКЗ при Госкомгеологии Республики Узбекистан защищены запасы газа, нефти и конденсата месторождений Янги Каратепа, Чунагар, Кумли-Тайлак, Ханкыз, Даяхатын, Чандыр, Кульбешкак, Южный Кызылбайрак, Адамташ и др.

Добывающими предприятиями компании «Узбекнефтегаз», с учетом иностранных инвесторов, за 2010 год добыто природного газа на 98,4% к заданию. Жидких углеводородов — на 80,2%.

Темп роста производства нефтемасел за 2010 год составил 90,4%, авиакеросина — 102,9%, сжиженного газа — 99,6%, полиэтилена — 99,8%, серы — 114%.

Промышленными предприятиями нефтегазовой отрасли, с учетом объемов иностранных инвесторов в рамках СРП, за 2010 год по оперативным данным произведено товарной продукции в действующих ценах на 6 трлн. сум. с темпом роста 103,5%. Выпущено товаров народного потребления почти на 600 млрд. сум.

С начала 2010 года обеспечена реализация 56 проектов Программы локализации (против 41 проекта в 2009г.), по которым обеспечен выпуск продукции на 71%. При этом темп роста составил 139,2%.

Произведен экспорт колонного, реакторного, теплообменного, химического и горнодобывающего оборудования, а также бентонитового глинопорошка и полиэтиленовых труб. Создано дополнительно 121 новое рабочее место.

На Международной промышленной ярмарке и Кооперационной бирже акционерными компаниями и предприятиями НХК «Узбекнефтегаз» за 2010 год заключены 323 договора по закупке импортозамещающей продукции и оказанию услуг на сумму свыше 216,5 млрд. сум, что в 1,56 раза больше достигнутого уровня в 2009 году. Фактически за 2010 год исполнение договоров

Лекция №2

Основные показатели химико-технологических процессов

План темы:

Основные понятия хим-тех процессов.

Химико-технологическая система.

Показатели хим-тех процессов. Химико-технологические процессы.

Механические процессы.

Гидромеханические процессы.

Тепловые процессы. Массообменные процессы. Химические процессы.

Химическая технология, наука о процессах, методах и средствах массовой химической переработки сырья и промежуточных продуктов.

Химическая технология возникла в конце 18 в. и почти до 30-х гг. 20 в. состояла из описания отдельных химических производств, их основного оборудования, материальных и энергетических балансов. По мере развития химической промышленности и возрастания числа химических производств возникла необходимость изучения и установления общих закономерностей построения оптимальных химико-технологических процессов, их промышленной реализации и рациональной эксплуатации.

Основная задача химической технологии — сочетание в единой технологической системе разнообразных химически превращений с физико-химическими и механическими процессами: измельчением и сортировкой твёрдых материалов (см., например, Дробление), образованием и разделением гетерогенных систем (см., например, Фильтрация, Центрифугирование, Отстаивание, Диспергирование), массообменом (см. Ректификация, Абсорбция, Адсорбция, Кристаллизация, Экстракция) и теплообменом, фазовыми превращениями (см. Фазовый переход), сжатием газов, созданием высоких и низких температур, электрических, магнитных, ультразвуковых полей и т.д. К химической технологии относятся также транспортировка, складирование и хранение сырья, полуфабрикатов и готовых продуктов, контроль и автоматизация производственных процессов, выбор конструкционных материалов для промышленной аппаратуры, а также типов и единичных мощностей аппаратов.

Методы химической технологии используют не только в химической, но и во многих др. отраслях промышленности: нефтехимических,

металлургических, строительных материалов, стекольной, текстильной, целлюлозно-бумажной, фармацевтической, пищевой и др.

Теоретические основы химической технологии — учение о процессах и аппаратах и химическая кибернетика (в т. ч. математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов, автоматизированные системы управления).

Для решения задач химической технологии используются достижения в развитии всех разделов химии (особенно физической химии), физики, механики, биологии, математики, технической кибернетики (в т. ч. автоматизированных систем управления), промышленной экономики и т.д.

Химическая технология классифицируется по различным принципам: 1) по сырью (например, технология переработки минерального, растительного или животного сырья; технология угля, нефти и т.п.); 2) по потребительскому, или товарному, признаку (например, технология удобрений, красителей, фармацевтических препаратов); 3) по группам периодической системы элементов (например, технология щелочных металлов, тяжёлых металлов и др.); 4) по типам химических реакций и процессов (технология хлорирования, сульфирования, электролиза и т.п.).

Развитие химической технологии идёт по пути комплексного использования сырья и энергии в пределах данного производства или в кооперации с др. производствами, конструирования высокопроизводительной аппаратуры из химически стойких материалов, разработки непрерывных и замкнутых («безотходных») процессов, исключаящих загрязнение воздушного и водного бассейнов вредными промышленными отходами, расширения диапазонов температур и давлений, использования каталитических реакций, применения процессов в псевдооживленном слое, развития систем автоматизации, контрольно-измерительной техники и т.п.

Технология – наука, которая изучает способы и условия производства готовой продукции (удобрения, часы) в промышленных условиях.

Технологий много: технология производства часов, велосипедов, минеральных удобрений.

Химическая технология – изучает химические производства.

Химические производства – производства, в основе которых лежат химические превращения, химические реакции, т.е. без химических реакций эту продукцию не получить.

Все химические производства образуют химическую отрасль промышленности.

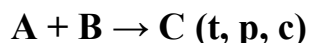
Какими методами решает задачи технология?

I. Все работы, начиная с лабораторного эксперимента в НИИ, где изучают этот процесс, предварительно проводят физико-химические расчёты.

II. Проводятся полупромышленные испытания (аппарат с уменьшенным размером), т.е. максимально приближают к промышленной установке и испытывают долгое время. За это время определяют технико-экономические показатели: удельный расход сырья, вспомогательных материалов, удельный расход энергии, себестоимость продукции.

III. В проектных институтах заготавливается проект, по проекту строят производство.

Путь от лаборатории до завода очень длинный и дорогой. Нельзя ли сократить этот путь? Можно методом математического моделирования – это изучает химическая кибернетика, она позволяет сократить число опытов в десятки, тысячи раз.



Влияние факторов изучается по одному. При математическом моделировании факторы изменяются все сразу - в комплексе. Для этого составляется уравнение регрессии, на основании именно этого уравнения находятся границы факторов. Направление нашли, далее крутое восхождение, т.е. с помощью экспериментов (5-10 опытов), идём к этому оптимуму (обычным методом необходимо провести несколько тысяч опытов).

Особенности:

1. Очень большой ассортимент выпускаемой продукции. Химическая технология разработала и внедрила **60 тыс. видов продукции**.
2. Высока рентабельность (прибыльность) производства (каждый 1 сум даёт 1-10 сумов прибыли)
3. Возможность комплексного использования переработки сырья.
4. Химическая продукция используется во всех сферах н/х, следовательно, химическая промышленность развивается быстрее, опережая другие отрасли (на 15-20 лет)

Компоненты химического производства:

Переменные компоненты постоянно потребляются или образуются в производстве. К ним относятся:

- сырье, поступающее на переработку;

- вспомогательные материалы, обеспечивающие технологический процесс;
- продукты (основной и дополнительный) — как результат переработки сырья; продукты производства далее могут использоваться как продукты потребления, после чего они теряют первоначальные свойства и превращаются в отходы, и как полупродукты для их дальнейшей переработки в другие продукты;
- отходы производства — подлежащие дальнейшей переработке вещества и материалы, удаляемые затем в окружающую среду;
- энергия, обеспечивающая функционирование производства.

Постоянные компоненты закладываются в производство (оборудование, конструкции) или участвуют в нем (персонал) на весь или почти весь срок его существования. Они включают:

- аппаратуру (машины, аппараты, емкости, трубопроводы, арматура);
- устройства контроля и управления;
- строительные конструкции (здания, сооружения);
- обслуживающий персонал (рабочие, аппаратчики, инженеры и другие работники производства).

Слово «технология» греческого происхождения и имеет дословный перевод «наука о ремесле». С современной точки зрения мы можем определить *технологию как науку о способах массового производства продукта.*

Технологии бывают механические и химические. Механическая технология изучает процессы, связанные с изменением формы и физических свойств перерабатываемого сырья главным образом, путем механических операций. Например, изготовление изделий из древесины – деревообрабатывающие технологии, изготовление изделий из металла – машиностроение и т.д. Химическая технология изучает процессы, связанные с изменением состава и химических свойств перерабатываемого сырья за счет протекания химических реакций.

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

химические технологии

неорганические

- 1) основной неорганический синтез – производство кислот щелочей, солей и минеральных удобрений;
- 2) тонкий неорганический синтез – производство реактивов, реактивов, лекарственных препаратов, лекарственных средств

органические

- 1) основной органический синтез – крупнотоннажное производство органических продуктов;
- 2) тонкий органический синтез – производство реактивов, лекарств, средств защиты растений и т.д.;

- препаратов, 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.
- 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 синтетического каучука, пластмасс, химических волокон и других высокомолекулярных соединений;
 - 7) биотехнологии – производство кормовых дрожжей, ами-нокислот, ферментов, антибиотиков и т.д.

При разработке любой частной технологии нужно знать три общеинженерные дисциплины: общую химическую технологию (ОХТ), процессы и аппараты химической технологии (ПАХТ) и промышленную теплотехнику (ПТ), которые вместе составляют основу промышленной химии.

частные химические технологии		
Промышленная химия		
ОХТ	ПАХТ	ПТ

Общая химическая технология – наука, изучающая теоретические основы разработки технологий для различных классов химических реакций.

Предмет изучения ОХТ – закономерности, лежащие в основе функционирования химического производства.

Задачи ОХТ как науки:

- 1) отыскание общих закономерностей протекания химико-технологических процессов;
- 2) на основе знания общих закономерностей нахождение оптимальных условий ведения химико-технологических процессов;
- 3) изучение химических превращений с учетом массо- и теплообменных процессов;
- 4) повышение эффективности использования сырья, энергии, снижение количества отходов и выбросов в окружающую среду; повышение качества выпускаемой продукции.

Методы ОХТ:

- экспериментальный;
- моделирование.

Основные понятия химической технологии

Химическое производство – совокупность процессов и операций, осуществляемых в машинах и аппаратах и предназначенных для переработки сырья путем химических превращений в необходимый

Целевой продукт – продукт, ради которого организован данный ХТП. Все остальные продукты называют *побочными*. Побочные продукты могут получаться как в целевой, так и в побочных реакциях. Если побочный продукт не находит применения, его называют *отбросом*; если он используется, то его называют *отходом* или *вторичным сырьем*. Если целевой продукт используется в качестве исходного материала в другом производстве, то он называется *полупродуктом*.

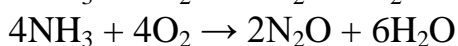
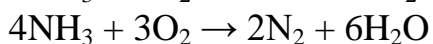
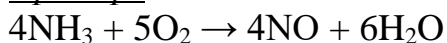
Исходный материал, поступающий на переработку и обладающий стоимостью, называют *сырьем*. Вещество, принимающее непосредственное участие в целевой химической реакции, называется *реагентом*. Реагент – это главный, но не единственный компонент сырья. Все компоненты сырья, которые не участвуют в целевой реакции, называют, обычно, *примесями*.

В технологии часто пользуются понятиями «превращенный» и «непревращенный» реагент. *Превращенный реагент* – это то количество реагента, которое вступило в реакции (как целевые, так и побочные). *Непревращенный реагент* – это то количество реагента, которое выходит из реактора в непревращенном, первоначальном состоянии. Сумма масс превращенного и непревращенного реагента равна массе *поданного* в реактор реагента.

Вспомогательные материалы – химические вещества, которые обеспечивают нормальное протекание ХТП (катализаторы, растворители и др.).

Исходная смесь – смесь веществ, поступающих в реактор, на стадию химического превращения. *Реакционная смесь* – смесь веществ, находящихся в реакторе или выгружаемых из него. Ее состав меняется в процессе реакции. Мы можем говорить о составе реакционной смеси в определенный момент времени от начала реакции.

Пример:



Первая реакция является *целевой*, две другие – *побочные*. Оксид азота (II) – NO – *целевой продукт* на стадии окисления аммиака и *полупродукт* в производстве азотной кислоты. Вода, азот и оксид азота (I) – *побочные продукты*. *Реагентами* в этом процессе являются аммиак и кислород; *сырьем* – аммиак, содержащий некоторое количество примесей, и воздух, в котором *примесями* являются азот и другие

газы. *Вспомогательным материалом* является платина, используемая в процессе в качестве селективного катализатора, ускоряющего только первую реакцию. *Исходная смесь* представляет собой аммиачно-воздушную смесь с содержанием аммиака 9,5 – 11,5 % об. *Реакционная смесь* – нитрозные газы, содержащие NO, N₂O, N₂, пары H₂O, а также непревращенные O₂ и NH₃.

Анализ эффективности проведения ХТП

Для оценки эффективности проведения ХТП служат ряд показателей, которые можно объединить в четыре группы.

Об эффективности химического производства в целом судят, прежде всего, по экономическим показателям. Одним из самых значимых экономических показателей является *себестоимость*, то есть затраты предприятия в денежном выражении, связанные с производством единицы химического продукта. Разница между ценой и себестоимостью продукта, умноженная на объем производства составляет *прибыль* производителя. Снижение себестоимости продукции является чрезвычайно важной задачей для химика-технолога как производителя химического продукта. Для оценки целесообразности и эффективности различных путей снижения себестоимости продукта оценим вклад затрат различного вида в общую сумму затрат на его производство.

№	Вид затрат	% от себестоимости
1	Сырье и материалы	70
2	Энергия	10 - 20
3	Амортизационные отчисления	3 - 4
4	Заплата основных и вспомогательных рабочих	3 - 4
5	Цеховые расходы	1
6	Общезаводские расходы	1
7	Транспортные расходы	1

Из проведенного сравнения можно сделать вывод, что наиболее эффективными путями снижения себестоимости является рациональное использование сырья и уменьшение энергоемкости производства.

При оценке эффективности химического производства большое значение имеют также социальные критерии, показывающие степень безопасности производства для людей и окружающей природы.

При определении эффективности отдельных этапов процесса производства химического продукта пользуются технологическими и технико-экономическими показателями.

Конверсия, выход целевого продукта и селективность с разных сторон характеризуют эффективность проведения конкретной химической реакции:

- величина « α » показывает полноту использования сырья;
- величина « β » характеризует полученное количество целевого продукта, как долю от максимально возможного в этих условиях проведения реакции;
- величина « S » оценивает долю реагента, пошедшего на целевую реакцию.

Наиболее обобщенным показателем является выход целевого продукта. Его величина зависит от « α » и « S ».

Для простых реакций $S = 100\%$ и $\alpha = \beta$.

Для сложных реакций, когда наряду с целевой реакцией протекают побочные реакции, $S < 100\%$ и $\alpha \neq \beta$.

Производительность и интенсивность характеризуют эффективность работы отдельных аппаратов. Величина этих показателей определяется эффективностью использования возможностей, как самой химической реакции, так и реактора, в котором она проводится. Производительность и интенсивность в обобщенном виде содержат величины выхода целевого продукта и средней скорости процесса.

Конверсия (степень превращения) реагента рассчитывается по формуле:

$$\alpha = \frac{N_{\text{прев.}}}{N_{\text{под.}}} \quad (1)$$

где $N_{\text{под.}}$, $N_{\text{прев.}}$, $N_{\text{непревр.}}$ – соответственно количество поданного, превращенного и непревращенного реагента. Эти величины можно задавать в единицах количества вещества (моль, кмоль) или в единицах массы (г, кг и др.). Степень превращения выражают в долях или в процентах; в последнем случае выражение (1) для расчета α умножают на 100.

Часто, особенно в непрерывных процессах, конверсию рассчитывают через концентрацию реагента в исходной и реакционной смеси:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (2)$$

где C_0 – концентрация реагента в исходной смеси, C – концентрация реагента в реакционной смеси. Выражение (2) справедливо лишь в том случае, когда реакция протекает без изменения объема реакционной смеси.

Изменение объема реакционной смеси в процессе реакции можно учесть с помощью коэффициента изменения объема ϵ .

(3)

где V_0 – начальный объем, V – объем реакционной смеси к определенному моменту времени. Величина ε является положительной при увеличении объема смеси во время реакции и отрицательной при его уменьшении.

Изменение объема при жидкофазных процессах происходит, например, при поглощении какого-либо газа жидкостью или при разложении жидкого вещества с образованием летучих продуктов. Для газофазных процессов изменение объема обычно происходит из-за изменения числа молей веществ во время реакции. В последнем случае ε зависит от начального и конечного числа молей смеси.

(4)

Если реагенты взяты в стехиометрическом соотношении и в реакционной смеси отсутствует разбавитель, то для реакции $aA + bB \rightarrow rR + sS$ коэффициент изменения объема « ε » равен

(5)

При избытке одного из реагентов или при наличии в реакционной смеси разбавителя (инертного газа) « ε » рассчитывается по формуле:

(6)

где k – доля стехиометрической смеси исходных реагентов в реакционной смеси. Для стехиометрической смеси $k = 1$.

С учетом коэффициента изменения объема реакционной смеси конверсия реагентов рассчитывается по формуле (7).

(7)

Степень превращения реагентов в реакторе изменяется во времени от нуля до некоторой максимальной величины. В необратимых процессах максимальное значение конверсии равно 100%, т.е. все количество реагентов может превратиться в продукты. Пределом протекания обратимой реакции является достижение равновесного состояния системы, при котором скорость прямой и обратной реакции равны, а состав реакционной смеси остается постоянным во времени. Степень превращения реагентов, достигаемая к этому моменту, называется равновесной конверсией (α^*) и является максимальной для данного процесса при определенных условиях его проведения.

Селективность (избирательность, избирательная конверсия) используется для характеристики сложных процессов, в которых наряду с целевой реакцией протекают побочные реакции.

Полная (интегральная) селективность β , (8)

где $N_{\text{цел.пр.}}$ - количество реагента, пошедшее на образование целевого продукта; $N_{\text{общ. прев.}}$ - общее количество превращенного реагента.

Эти величины можно задавать в единицах количества вещества (моль, кмоль) или в единицах массы (г, кг и др.). Полную селективность выражают в долях или процентах; в последнем случае выражение (8) умножают на 100.

Мгновенная (дифференциальная) селективность β , (4)

где $r_{\text{цел.р.}}$ - скорость расходования реагента по целевой реакции; $r_{\text{общ.}}$ - суммарная скорость расходования реагента. Понятие мгновенной селективности имеет смысл только для сложных параллельных реакций.

Если в процессе химической реакции объем реакционной смеси не изменяется ($V=\text{const}$), то селективность можно рассчитывать, используя концентрацию реагента и целевого продукта в реакционной смеси. Например, для реакции $aA + bB \rightarrow rR + sS$, где R - целевой продукт

$$\beta = \frac{r}{r + s} \frac{C_A}{C_R} \quad (9)$$

где $M(A)$, $M(R)$ - молярные массы, C_A - начальная и текущая концентрация реагента, C_R - концентрация целевого продукта.

Выход целевого продукта - это отношение реально полученного количества продукта ($N_{\text{факт.}}$) к максимально возможному его количеству (N_{max}), которое могло быть получено при данных условиях осуществления химической реакции.

$$\beta = \frac{N_{\text{факт.}}}{N_{\text{max}}} \quad (10)$$

$N_{\text{факт.}}$ и N_{max} можно задавать в единицах количества вещества (моль, кмоль) или в единицах массы (г, кг и др.). Выход выражают в долях или процентах; в последнем случае выражение (10) умножают на 100. Расчет величины β зависит от типа химической реакции.

В случае необратимой реакции величину N_{max} (в молях) рассчитывают по уравнению реакции: $aA + bB \rightarrow rR + sS$, где R - целевой продукт

$$\beta = \frac{r}{r + s} \frac{N_A}{N_{\text{max}}} \quad (11)$$

Если N_A - количество подаваемого в реактор реагента, полученное значение N_{max} является максимально возможным для этой реакции, а рассчитанный по уравнению (10) выход называют выходом на поданный реагент A. Если N_A - количество превращенного реагента, то рассчитанная

по уравнению (10) величина называется выходом на превращенный реагент А.

В случае обратимой химической реакции пользуются понятием «равновесный выход» - β^* .

$$\beta^* = \frac{N^*}{N_{\max}} \quad (12)$$

где N^* - количество продукта, образовавшегося к моменту достижения химического равновесия; N_{\max} – максимальное количество продукта, которое может образоваться по данной реакции при условии, что поданный реагент полностью превращается в целевой продукт. Равновесный выход характеризует степень смещения равновесия в сторону образования целевого продукта.

Отношение $\frac{N_{\text{факт.}}}{N^*}$ (13), где $N_{\text{факт.}}$ – фактически полученное количество продукта, показывает степень достижения равновесия.

Расчет селективности и выхода продукта можно проводить по любому из реагентов; обычно выбирают тот реагент, который взят в недостатке, или наиболее дорогостоящий реагент.

Производительность – количество целевого продукта, производимое в единицу времени.

Интенсивность – количество целевого продукта, производимое в единицу времени с единицы объема реактора или с единицы поверхности катализатора.

Пропускная способность установки – количество сырья, пропускаемое через установку в единицу времени.

Расходный коэффициент по сырью - это масса сырья, которая расходуется на получение единицы массы целевого продукта.

$$\text{кг/кг, т/т и др.} \quad (14)$$

Расходный коэффициент рассчитывается по таблице материального баланса; он всегда больше теоретического расходного коэффициента, который рассчитывают по уравнению реакции:

$$(15)$$

Качество продукции – совокупность свойств целевого продукта, обуславливающих его пригодность удовлетворять определенные потребности в соответствии с его назначением.

Качество химического продукта зависит от качества исходного сырья и материалов, уровня развития науки и техники, прогрессивности применяемой технологии, организации труда и производства, квалификации кадров и регулируется различными нормативными документами:

ГОСТ – государственный стандарт,
ОСТ – отраслевой стандарт,
РСТ – республиканский стандарт,
СТП – стандарт предприятия,
ТУ – технические условия.

Лекция №5 по теме Сырье в химической промышленности.

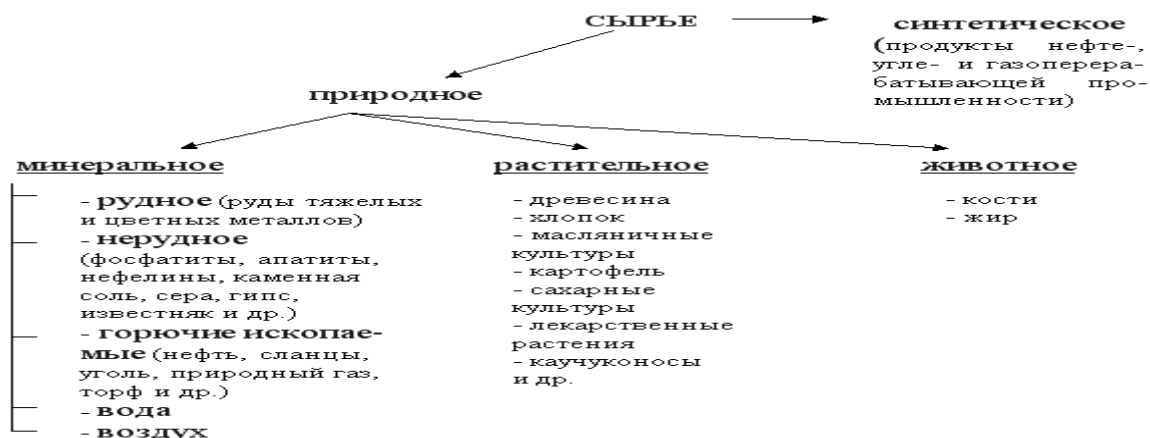
План темы:

Основные виды природного сырья химической промышленности. Твердые, жидкие и газообразные сырь.

Пути обогащения сырья. Флотация.

Комплексное использование сырья

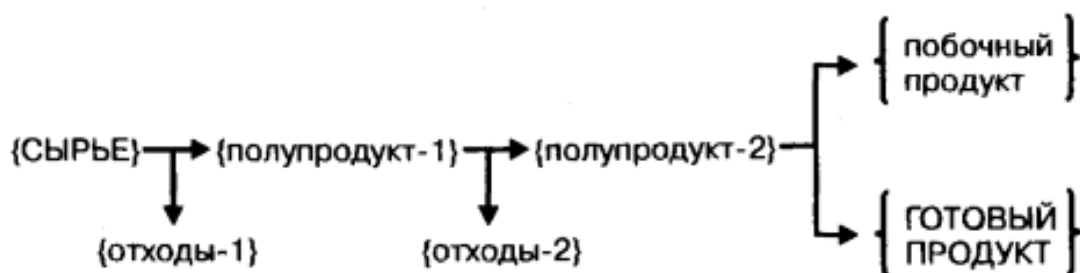
Сырье (переменный компонент производства) — вещества и материалы, подвергшиеся ранее воздействию труда и предназначенные для дальнейшей переработки. Это определение можно пояснить например: нефть, прежде чем использовать ее в качестве сырья, необходимо добыть из месторождения. Сырьевые ресурсы—источники сырья для переработки в промышленном производстве. Источниками сырья для химической промышленности являются природные материалы, полупродукты и вторичное сырье. Источником природных материалов является окружающая нас среда—земные недра, гидросфера и атмосфера; растительный и животный мир. Промышленные природные материалы классифицируют:1 по происхождению: минеральные, воздух и вода, растительные и животные;



Полупродукты—вещества и материалы, являющиеся продуктом в одном производстве и исходным в другом. Например, продукт производства аммиак может выступать в качестве продукта потребления—удобрения, непосредственно вносимого в почву, так и полупродукта—сырья для производства азотной кислоты. В свою очередь, азотная кислота может быть продуктом потребления, например, в текстильной

промышленности, и полупродуктом-сырьем в производстве селитры. На рисунке показаны возможные пути использования аммиака, полученного из природного сырья.

Сырьем называются природные материалы, используемые в производстве промышленной продукции. Сырье - это основной элемент производства, от которого в значительной степени зависят экономичность производства, выбор технологии и аппаратуры и качество производимой продукции. В химическом производстве на различных стадиях переработки можно выделить следующие материальные объекты: исходное вещество или собственно сырье, промежуточные продукты (полупродукты), побочные продукты и отходы.



{Каменный уголь} → {Обратный коксовый газ} → {Водород} → {Аммиак}.

Рудное минеральное сырье представляет собой горную породу, служащую источником получения из него металлов (чугун, цветные металлы). Металлы в этом типе сырья находятся большей частью (за исключением благородных, платиновых и некоторых других) в виде их окислов или сульфидов.

Нерудное (неметаллическое) минеральное сырье представляет собой различные горные породы или минералы, не являющиеся источником получения металлов (за исключением хлористых солей, щелочных металлов и магнезия). Бывают разнообразные строительные материалы: песок, гравий, глина, строительные камни - они используются после механической обработки.

Химическое минеральное сырье - природные ископаемые, идущие на химическую переработку (сера, фосфориты, уголь, природный газ, древесина, торф, нефть).

Растительное и животное сырье делится на:

- пищевое сырье - картофель, молоко, сахарная свекла, томат, растительные и животные пищевые жиры;
- техническое сырье - те виды продукции, которые для пищевых целей непригодны и после механической и химической обработки служат

продуктом бытового или промышленного применения (хлопок, лен, кожа, шерсть, кенаф, шелк).

Основное требование к сырью:

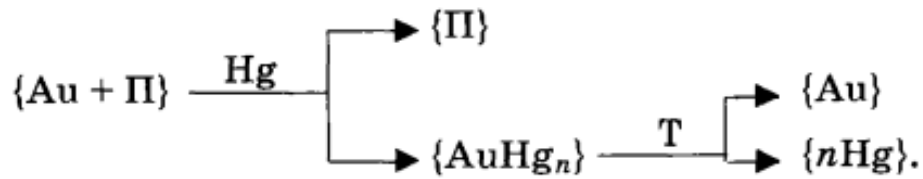
- малостадийность производственного процесса;
- агрегатное состояние системы, требующее минимальных затрат энергии для создания оптимальных условий протекания процесса;
- минимальное рассеяние подводимой энергии;
- возможно более низкие параметры процесса;
- максимальное содержание целевого продукта в реакционной смеси.

Всякие полезные ископаемые после добычи из земной коры, кроме полезной части всегда содержат много бесполезной примеси, которая не представляет практической ценности для данного производства (пустая порода – балласт: глины, кремнезем, известняк, различные полевые шпаты). Целью подготовки сырья является процесс придания ему состава и свойств, обеспечивающих оптимальное протекание химико-технологического процесса его переработки. В комплекс операций по подготовке сырья входят: классификация, измельчение(или укрупнение), обезвоживание, обогащение.

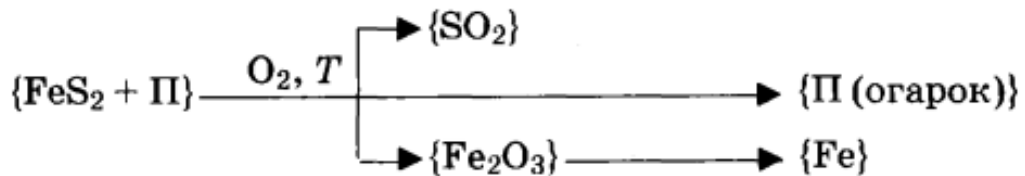
Всякие полезные ископаемые после добычи из земной коры, кроме полезной части всегда содержат много бесполезной примеси, которая не представляет практической ценности для данного производства (пустая порода – балласт: глины, кремнезем, известняк, различные полевые шпаты). Целью подготовки сырья является процесс придания ему состава и свойств, обеспечивающих оптимальное протекание химико-технологического процесса его переработки. В комплекс операций по подготовке сырья входят: классификация, измельчение(или укрупнение), обезвоживание, обогащение.

Всякие полезные ископаемые после добычи из земной коры, кроме полезной части всегда содержат много бесполезной примеси, которая не представляет практической ценности для данного производства (пустая порода – балласт: глины, кремнезем, известняк, различные полевые шпаты). Целью подготовки сырья является процесс придания ему состава и свойств, обеспечивающих оптимальное протекание химико-технологического процесса его переработки. В комплекс операций по подготовке сырья входят: классификация, измельчение(или укрупнение), обезвоживание, обогащение.

К химическим методам обогащения относится растворение при извлечении золота ртутным или цианидным методами, например:



где: Π — пустая порода, и обжиг, например, при получении железа из железного колчедана:



К физико-химическим методам обогащения относится наиболее распространенный метод флотации. *Флотацией* (от *floatation* — всплывание) называется метод обогащения твердого сырья, основанный на различии в смачиваемости его компонентов. Смачиваемость частиц вещества характеризуется работой адгезии на границе раздела фаз системы «твердое тело — жидкость» $W_{ж-т}$:

$$W_{ж-т} = \sigma_{ж-г} + \sigma_{т-г} - \sigma_{ж-т}, \quad (5.7)$$

где: $\sigma_{ж-т}$, $\sigma_{т-г}$, $\sigma_{ж-г}$ — удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела соответствующих фаз.

Для изменения флотирруемости минералов путем регулирования действия на их поверхность собирателей применяется группа реагентов, объединяемых под общим названием модификаторы: к ним относятся депрессоры, активаторы и регуляторы среды. К депрессорам, которые повышают смачиваемость твердых частиц, относятся известь, цианиды, цинковый купорос, силикат натрия (жидкое стекло), сульфит натрия и др. Активаторы (применяют для активации поверхности) — медный купорос, серная кислота, сульфид натрия и др. К регуляторам среды относят известь, соду, серную кислоту.

Сущность флотации заключается в следующем:

- 1) Измельчение сырья до размера 0,1-0,3 мм;
- 2) Получение суспензии из измельченного сырья с помощью механической мешалки или пропускания через струю воздуха.

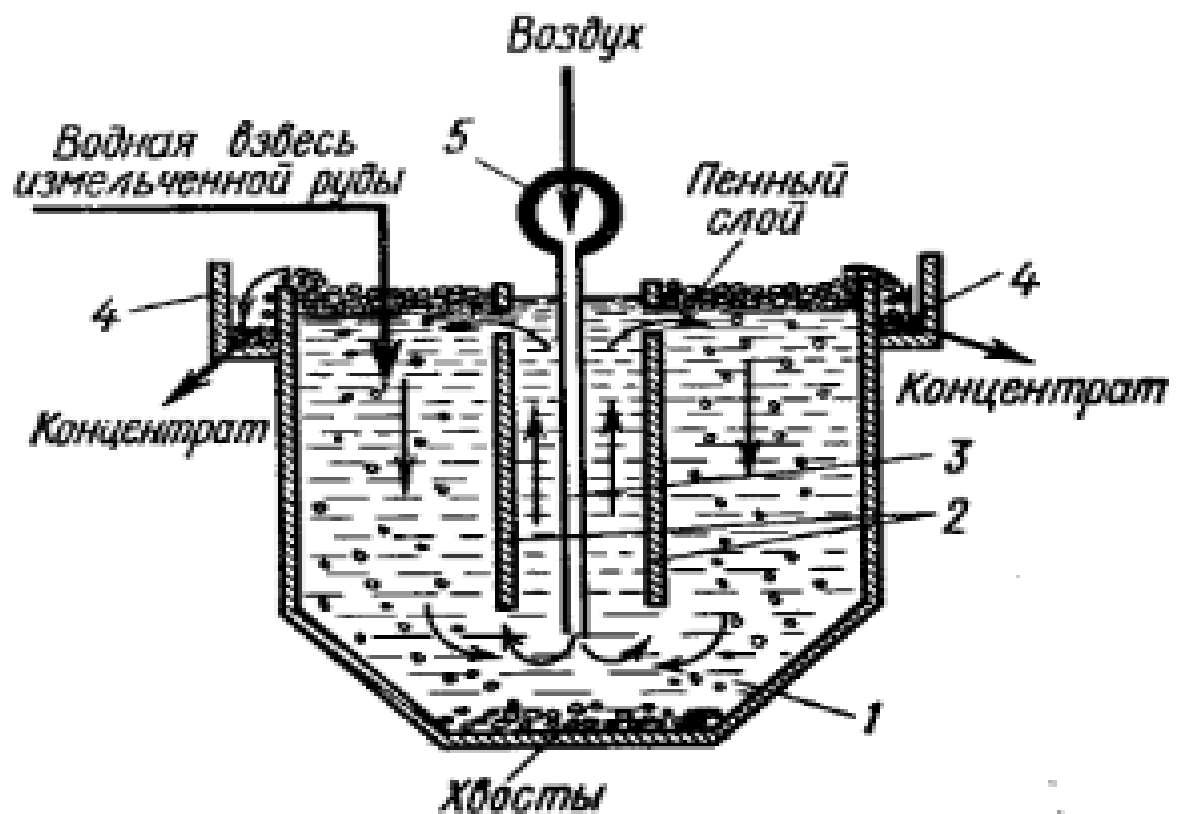


Рис. 5. Схема флотационной машины с воздушным перемешиванием:

1 — камера, 2 — перегородки, 3 — трубка, 4 — желоб,
5 — коллектор

Лекция №6 по теме: «Вода в химическом производстве»

План темы:

Вода и ее качественные показатели.

Водоподготовка. Очистка сточных вод. Способы умягчения воды. Ионообменные процессы. Подготовка питьевой воды.

Энергия в промышленности, роль и ее источники.

Химическая промышленность — один из крупнейших потребителей воды. Вода используется почти во всех химических производствах для разнообразных целей. На отдельных химических предприятиях потребление воды достигает 1 млн. м³ в сутки. Превращение воды в один из важнейших элементов химического производства объясняется:

— наличием комплекса ценных свойств (высокая теплоемкость, малая вязкость, низкая температура кипения и др.);

— доступностью и дешевизной (затраты исключительно на извлечение и очистку);

— нетоксичностью;

— удобством использования в производстве и транспортировке. В химической промышленности вода используется в следующих направлениях:

1. Для технологических целей в качестве:

— растворителя твердых, жидких и газообразных веществ;

— среды для осуществления физических и механических процессов (флотация, транспортировка твердых материалов в виде пульпы и др.);

— промывной жидкости для газов;

— экстрагента и абсорбента различных веществ.

Общее количество воды на Земле составляет $1,386 \cdot 10^9$ куб. км ($1,386 \cdot 10^{18}$ м³) или $1,4 \cdot 10^{18}$ тонн. Большая часть этой воды находится в постоянном кругообороте под воздействием тепловой энергии солнца и теплоты земных недр. Природная вода подразделяется на атмосферную, поверхностные воды, подземные воды и морскую (океанскую) воду.

К подземным водам относятся воды артезианских скважин, колодцев, ключей и гейзеров. Для них характерно высокое содержание минеральных солей, выщелачиваемых из почвы и осадочных пород, и малое содержание органических веществ.

Морская вода представляет многокомпонентный раствор электролитов и содержит практически все элементы, входящие в состав литосферы. В ней растворены также различные газы.

В зависимости от солесодержания природные воды делятся на пресные (содержание солей менее 1 г/кг), солоноватые (содержание солей 1—10 г/кг) и соленые (содержание солей более 10 г/кг). Из общего объема гидросферы планеты запасы пресных вод составляют всего 0,03%, при этом источниками промышленного водоснабжения становятся, преимущественно, только речные воды, что связано со значительной протяженностью их береговой линии. В настоящее время на промышленные цели в РФ расходуется до 9% общего стока пресной воды, что составляет 700 куб. км в год.

Атмосферная вода, выпадающая в виде дождя и снега, содержит минимальное количество примесей, главным образом, в виде растворенных газов (кислорода, оксида углерода (II), азота, сероводорода), бактерий, а в промышленных районах также оксиды азота и серы и различные органические вещества.

Поверхностные воды представляют воды открытых водоемов: рек, озер, каналов, водохранилищ. В состав поверхностных вод входят различные минеральные и органические вещества, природа и концентрация которых зависят от климатических, геоморфологических, почвенно-геологических условий, а также от агро- и гидротехнических мероприятий, развития промышленности в регионе и других факторов.

Требования, предъявляемые к воде в химическом производстве:

1.Цвет 2.Жесткость 3.Запах 4.прозрачность5.Общее солесодержание
6.Окисляемость 7. рН среды

Жесткостью называется свойство воды, обусловленное присутствием в ней солей кальция и магния. В зависимости от природы анионов различают временную (устранимую, карбонатную) жесткость, зависящую от наличия в воде бикарбонат-ионов HCO_3^- , $\mathcal{J}_в$, и постоянную (некарбонатную) жесткость, вызываемую присутствием хлорид-ионов Cl^- , нитрат-ионов NO_3^- и сульфат-ионов SO_4^{-2} , $\mathcal{J}_п$. Сумма временной и постоянной жесткости называется общей жесткостью воды:

$$\mathcal{J}_о = \mathcal{J}_в + \mathcal{J}_п. \quad (7.2)$$

Жесткость воды выражается суммой концентраций ионов кальция и магния, содержащихся в 1 литре воды, то есть в ммоль/л. По значению общей жесткости воды делятся на мягкую ($\mathcal{J}_о$ менее 2), средней жесткости ($\mathcal{J}_о = 2 - 10$) и жесткую ($\mathcal{J}_о$ более 10).

Окисляемостью называется свойство воды, обусловленное присутствием в ней органических веществ, легкоокисляющихся соединений железа и сероводорода, способных окисляться различными окислителями. Так как состав этих примесей неопределен, окисляемость воды выражается в количестве перманганата калия или эквивалентном ему количестве кислорода, затраченного на окисление 1 литра воды, то есть мг/л.

Активная реакция воды характеризует ее кислотность и щелочность. Она зависит от присутствия в воде некоторых газов, реагирующих с водой (хлор, оксид углерода и др.), растворимых гуминовых кислот и веществ, вносимых в водоем промышленными стоками. Для большинства природных вод активная среда характеризуется величиной $\text{pH} = 6,5 - 8,5$.

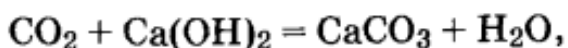
Промышленная водоподготовка.

Водоподготовкой называют комплекс операций по удалению из природной воды вредных для производства примесей, содержащихся в ней в виде взвесей, коллоидных частиц, растворенных солей и газов. В водоподготовку входят операции осветления, умягчения, дегазации, а в отдельных случаях обессоливания и для питьевой воды обеззараживания. Схема промышленной водоподготовки приведена на рис. 7.5.

Осветление воды достигается отстаиванием ее с последующим фильтрованием через зернистый материал различной дисперсности. Для коагуляции коллоидных примесей и абсорбции окрашенных веществ, содержащихся в воде, к ней добавляют электролиты — сульфаты алюминия и железа.

Обеззараживание воды обеспечивается ее хлорированием или озонированием.

Дегазация — удаление из воды растворенных газов достигается химическим способом, при котором газы поглощаются химическими реагентами, например, в случае диоксида углерода:



или физическими способами термической деаэрации на воздухе или в вакууме.

Обессоливание применяется в тех производствах, где к воде предъявляются особо жесткие требования по чистоте, например, при получении полупроводниковых материалов, химически чистых реактивов, фармацевтических препаратов. Обессоливание воды достигается методом ионного обмена, дистилляцией и электродиализом.

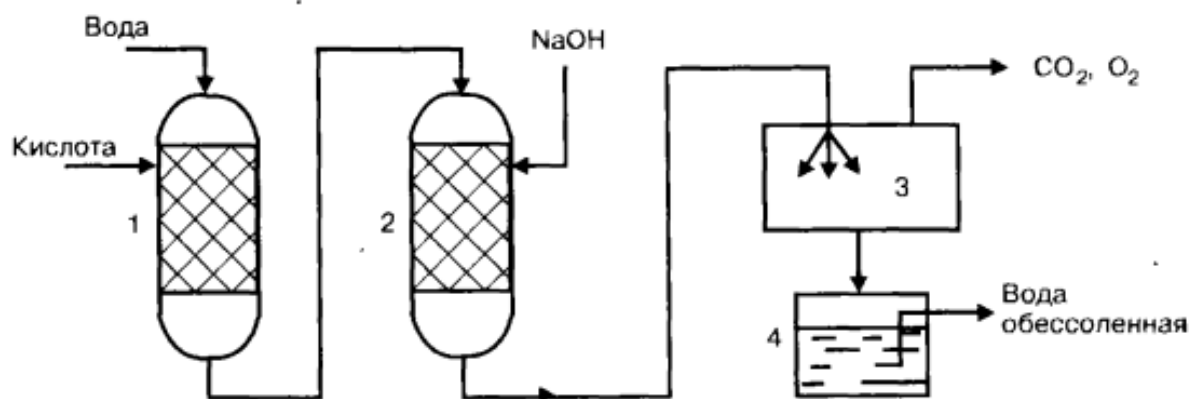


Рис. 7.6. Схема установки для обессоливания воды

1 — катионитный фильтр, 2 — анионитный фильтр, 3 — дегазатор, 4 — сборник очищенной воды.

Современная химическая промышленность является крупнейшим потребителем воды. По объему водопотребления химический завод средней мощности может быть приравнен к городу с 800 тысячным населением, т.е. 10-20 млн. м³ в год.

Вода используется как:

- реагент (в процессах гидратации, гидролиза, в производстве H₂ и др.);
- промывной агент;

- растворитель;
- разбавитель (в процессах пиролиза, крекинга, дегидрирования и др.);
- теплоноситель (перегретая вода, водяной пар, хладагент).

Вода является самым распространенным на Земле соединением. Но запасы пресной воды, пригодной для использования, составляют всего 0,3% объема гидросферы. Все природные воды обычно подразделяют на атмосферные, поверхностные и подземные.

Атмосферные воды выпадают на землю в виде дождя и снега. Они содержат наименьшее количество примесей. В основном, это растворенные газы (кислород, углекислый газ, азот и др.), соли, бактерии. Атмосферные воды используются как источник водоснабжения только в безводных и засушливых районах.

Поверхностные воды – это воды открытых водоемов : рек, озер, морей. В состав этих вод входят разнообразные минеральные и органические вещества.

Подземные воды – воды артезианских скважин, колодцев, ключей, гейзеров. Они характеризуются значительным содержанием минеральных солей.

В зависимости от солесодержания природные воды подразделяют на:

- пресные (до 1 г/кг солей),
- солоноватые (1-10 г/кг),
- соленые (более 10 г/кг).

Природные воды представляют собой сложную динамическую систему, содержащую газы, минеральные и органические вещества, находящиеся в истинно растворенном, коллоидном или взвешенном состоянии.

В истинно растворенном состоянии находятся, в основном, минеральные соли, содержащие катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} и анионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^{-} , Cl^{-} . В виде недиссоциированных молекул могут находиться некоторые органические соединения, а также растворенные газы (O_2 , CO_2 , H_2S и др.).

В коллоидном состоянии в воде находятся недиссоциированные и малодиссоциированные соединения алюмо- и железосиликатов, гидроксид железа, кремниевая кислота и др., различные органические соединения. Органические коллоиды состоят, в основном, из гуминовых кислот, фульвокислот, лигнина, протеина, клетчатки, различных смол и других сложных соединений.

Во взвешенном состоянии природные воды содержат глинистые, песчаные, известковые и гипсовые частицы. Они могут также содержать живые организмы в виде различных бактерий, грибков, водорослей и т.п.

В зависимости от назначения потребляемая вода условно подразделяется на промышленную и питьевую; содержание примесей в них регламентируется соответствующими стандартами.

Пресная природная вода используется без предварительной очистки в процессах первичной обработки сырья, для охлаждения продуктов и аппаратов и для различных вспомогательных операций. Во всех остальных случаях она подвергается очистке различными методами в зависимости от характера примесей и предъявляемых требований.

Можно выделить следующие группы методов очистки воды:

- механические методы:

1) отстаивание – осаждение песка и тяжелых минеральных примесей под действием силы тяжести;

2) фильтрация (через кварцевый песок, коксовую мелочь, мраморную крошку, неактивный уголь и др.) – выделение тонкодисперсных соединений;

Особым видом фильтрации являются ультрафильтрация и обратный осмос (мембранные методы). Это наиболее современные способы очистки воды. Мембраны задерживают частицы размером 0,05-0,1 мкм, что позволяет отделить мелкодисперсные или даже растворенные частицы. Ультрафильтрация очень часто используется для разрушения эмульсий.

Мембраны могут быть уплотняющие (полимерные), жесткие (металлические, керамические, стеклянные) и динамические (получаемые путем нанесения разделяющего слоя на пористую подложку до или в процессе фильтрации). Наиболее распространены полимерные мембраны.

Ультрафильтрация и обратный осмос проводятся под давлением и отличаются друг от друга его величиной. Поскольку при обратном осмосе используются мембраны, обладающие меньшей проницаемостью для молекул растворителя, этот метод требует более высоких давлений.

- механо-химические методы:

1) коагуляция – адсорбция мелкодисперсных примесей на хлопьях коагулянта и их совместное осаждение. Для ускорения процесса к воде добавляют флокулянты (например, полиакриламид), которые способствуют слипанию и укрупнению хлопьев коагулянта. Наиболее распространенными коагулянтами являются сульфаты алюминия и железа в присутствии едкого натра или извести.

2) флотация – выделение гидрофобных частиц примесей вместе с пузырьками воздуха и удаление их с поверхности воды.

- термические методы:

1) кипячение;

2) дистилляция – последовательное испарение воды с конденсацией пара;

- физические методы:

1) радиационный метод, основанный на разрушении примесей излучениями высоких энергий;

2) магнитная обработка, используемая для предотвращения образования накипи;

3) вымораживание;

4) ультрафиолетовое облучение;

5) ультразвуковая обработка.

- физико-химические методы:

1) метод ионного обмена, основанный на способности некоторых материалов, обмениваться ионами с водой. Такими материалы называют катионитами или анионитами. Катиониты отдают воде катион натрия (Na-катиониты) или катион водорода (H-катиониты); аниониты - OH- группу. Обмен ионов кальция и магния на Na⁺ или H⁺ называется умягчением воды, процесс полного освобождения воды от ионов – обессоливанием.

- химические методы:

1) хлорирование;

2) озонирование;

3) насыщение ионами серебра;

4) известково-содовый метод умягчения жесткой воды;

5) фосфатный метод умягчения жесткой воды;

6) каталитическое сжигание.

Первые три метода обычно используются для обеззараживания питьевой воды; последний - для обезвреживания очень загрязненных стоков.

- биохимические методы:

1) аэробный (в присутствии кислорода)

2) анаэробный (без кислорода).

Эти методы используются для очистки стоков и основаны на способности микроорганизмов использовать в качестве источников питания неорганические и органические соединения, содержащиеся в воде.

- биогидротанический метод

- доочистка воды в биологических прудах перед сбросом в водоемы.

Выбор и обоснование сырьевой базы

При выборе сырья для производства химического продукта следует учитывать:

- ожидаемый объем производства, который определяет объем потребляемого сырья. Следует убедиться в наличии достаточных запасов сырья.

- стоимость и доступность сырья; возможность и целесообразность его транспортировки.

- ресурсоемкость сырья. Переработка различного сырья требует использования разных технологических схем, а, следовательно, разного количества материальных, энергетических и трудовых ресурсов.

- содержание полезного компонента в сырье. Наличие примесей создает ряд проблем и требует дополнительных затрат на концентрирование и очистку сырья или разделение реакционной смеси и очистку целевого продукта. Также нежелательны колебания в составе сырья; они приводят к нарушению технологического режима, снижению производительности установки и качества целевого продукта.

- число химических стадий. Выбранное сырье должно перерабатываться по технологии с минимальным числом стадий.

- количество побочных продуктов. Количество побочных продуктов должно быть минимальным или побочные продукты должны находить применение в качестве вторичного сырья.

- возможность утилизации тепла и других видов энергии при переработке выбранного вида сырья.

- количество стоков и выбросов. Большое количество стоков и выбросов приводит к загрязнению окружающей среды; очистка и нейтрализация их повышает затраты на производство продукта.

- переработка сырья должна проводиться с высокой скоростью, конверсией и сел

Химическая промышленность - один из крупнейших потребителей воды. Вода используется почти во всех химических производствах для разнообразных целей. На отдельных химических предприятиях потребление воды достигает 1 млн м³ в сутки. Превращение воды в один из важнейших элементов химического производства объясняется:

- наличием комплекса ценных свойств (высокая теплоемкость, малая вязкость, низкая температура кипения и др.);
- доступностью и дешевизной (затраты исключительно на извлечение и очистку);
- нетоксичностью;
- удобством использования в производстве и транспортировки. В химической промышленности вода используется в следующих направлениях:

1. Для технологических целей в качестве:

- растворителя твердых, жидких и газообразных веществ;
- среды для осуществления физических и механических процессов (флотация, транспортировка твердых материалов в виде пульпы и др.);
- промывной жидкости для газов;
- экстрагента и абсорбента различных веществ.

2. Как теплоноситель (в виде горячей воды и пара) и хладоагента для обогрева и охлаждения аппаратуры.

3. В качестве сырья и реагента для производства различной химической продукции (например, водорода, ацетилен, серной и азотной кислот и др.)

Воды морей и океанов являются источниками сырья для добычи многих химических веществ. В промышленных масштабах из них извлекаются хлориды натрия и магния, бром, иод и другие продукты. В настоящее время их рассматривают и как потенциальные источники получения многих других элементов. Так, например, содержание элементов в водах Океана составляет (%): калия $3,8 \times 10^{-2}$, ванадия $5 \cdot 10^{-8}$, золота 4×10^{-10} , серебра $5 \cdot 10^{-9}$, урана $2 \cdot 10^{-7}$. Приняв массу воды на планете равной $1,4 \cdot 10^{18}$ тонн, получим соответственно содержание в ней золота $5,6 \times 10^6$ тонн и урана $2,8 \times 10^9$ т. Всего 0,01% этой массы урана достаточно для обеспечения энергией всей планеты на протяжении 100 лет.

К новым промышленным методам получения полезных компонентов из вод Мирового океана относятся эксплуатируемые в Японии установки по извлечению урана с помощью комплексных соединений и отечественный проект «Гидрометалл» по извлечению из конкреций Тихого океана железа и марганца, схема которого приведена на рис. 11.1.

Масштабы потребления воды химической промышленностью зависят от типа производства и колеблются в широких пределах. Так, расходные коэффициенты по воде (в м³ на тонну продукции) составляют: для азотной кислоты 200, вискозного волокна 1200, аммиака 1500, синтетического каучука 1600, капронового волокна 2500. Например, завод капронового волокна расходует такое же количество воды, как город с населением 120000 человек, а специализированный завод пластических масс по потреблению воды эквивалентен городу с населением 400000 человек.

Рисунок 11.1 - Схема «Гидрометалл»:

1 - подводный реактор для переработки конкреций;

2 - плавучая база.

А - извлекаемые со дна конкреции;

В - реагенты для переработки конкреций, подаваемые в реактор;

С - готовая продукция;

Д - отработанное сырье, возвращаемое в океан

Громадный расход технологической воды, наряду с большим объемом загрязненных вод, сбрасываемых химическими предприятиями (до 40% стока речных вод используется только на разбавление их до безопасной концентрации содержащихся в них веществ), выдвигает первоочередную задачу рационального использования водных ресурсов в химической и нефтехимической промышленности. Эта задача решается путем:

- разработки научно обоснованных норм расхода воды на технологические операции;
- максимально полного использования отходов и снижения за счет этого потребности в очистительных сооружениях;
- замены водяного охлаждения аппаратуры воздушным;
- организации замкнутых без сточных производств и водо-оборотных циклов.

Водооборотные циклы технологических установок, цехов и химических предприятий в целом являются важнейшим фактором рационального использования водных ресурсов. В этих циклах осуществляется многократное использование воды без выброса загрязненных стоков в водоемы, а потребление свежей воды для ее восполнения ограничено только технологическими превращениями (в качестве компонента сырья) и естественными потерями.

Рисунок 11.2 – Цикл с охлаждением оборотной воды:

Рисунок 11.3 – Цикл с очисткой оборотной воды:

1 - технологическая установка (цех); 2 - насосная станция;

3 - градирня (бассейн); 4 - очистные сооружения;

5 - камера для пополнения потерь воды

В химических производствах используются три схемы водооборота в зависимости от тех изменений, которые претерпевает вода в процессе производства:

- вода только нагревается и должна быть перед возвратом охлаждена в градирнях или бассейнах (рис. 11.2);

- вода только загрязняется и должна быть перед возвратом очищена в специальных очистных сооружениях (рис. 11.3);

- вода нагревается и загрязняется. Этот тип водооборота представляет комбинацию водо-оборотов первого и второго типов (рис. 11.4).

Рисунок 11.4 – Цикл с очисткой и охлаждением оборотной воды:

1 - технологическая установка (цех); 2 - насосная станция; 3 - градирня (бассейн); 4 - очистные сооружения; 5 - камера для пополнения потерь воды

Критерием эффективности водооборотного цикла является коэффициент использования воды:

, (11.1)

где: Q_1 и Q_2 - количества забираемой из источника свежей воды и сбрасываемой в водоем сточной воды соответственно. В химической промышленности доля оборотного водоснабжения достигает 85 - 90%.

Лекция №6 Технология производства неорганических веществ. Технология производство чугуна и стали

План темы:

1. Черная металлургия

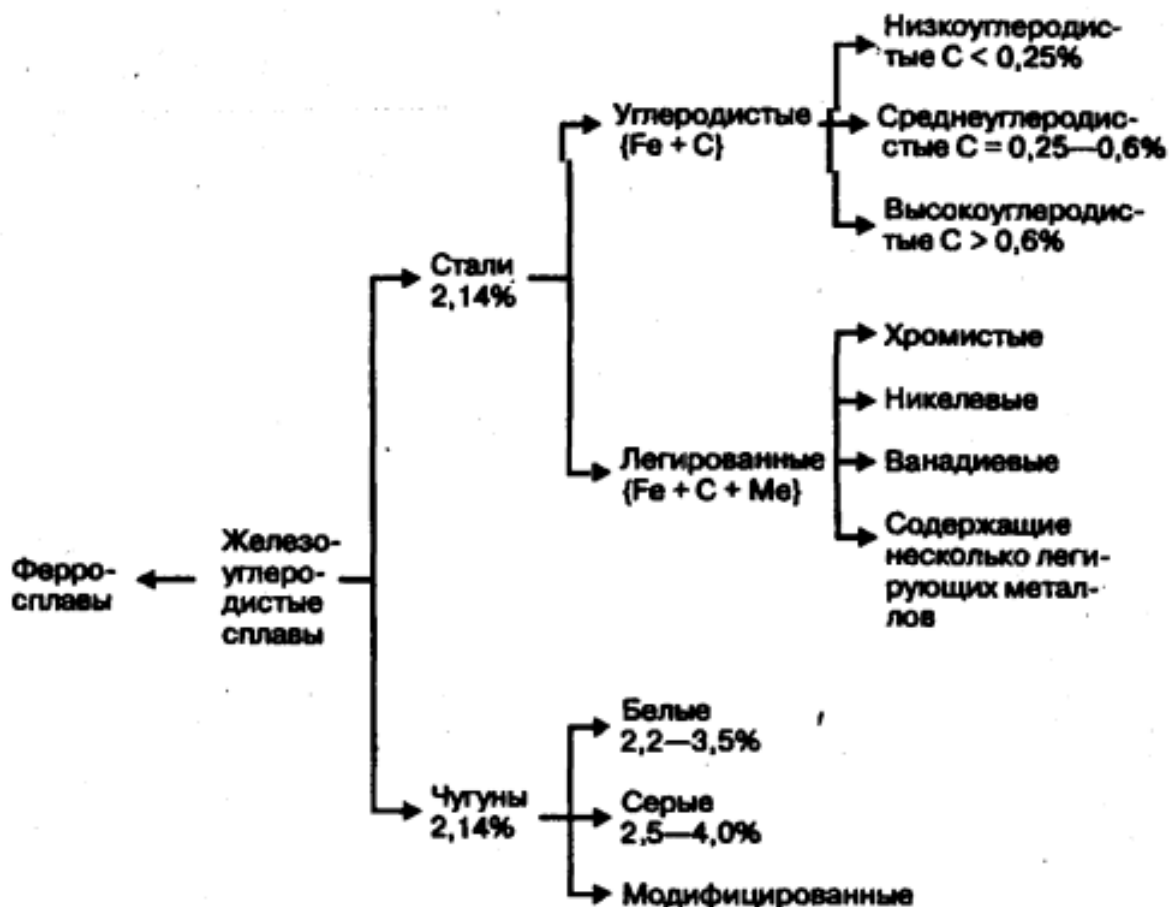
2. Производство чугуна

3. Производства стали

4. Цветная металлургия

1. Сплав железа с углеродом – содержит 93-95% железа, 2-4% углерода, в примеси: кремний, фосфор, марганец, сера; в стали содержание углерода – 0,2-1,9%; ковкое железо – 0,2%.

90% всего чугуна идёт на выплавку стали. Оставшиеся 10% идут на производство чугунных изделий (трубы, колёса и т.д.). Особую группу составляют ферросплавы - малоуглеродистые сплавы железа с высокой концентрацией других элементов: ферромарганец, ферросилиций, феррохром и т.п. Классификация черных металлов по химическому составу:



По форме соединений железа руды делятся на следующие разновидности:

1. *Магнетитовая руда* (магнитный железняк). Содержит железо в виде магнетита Fe_3O_4 (78,4% Fe), который можно рассматривать как состоящий из оксидов железа II и III $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Степень окисления магнетита, то есть соотношение в нем оксидов железа, характеризуется отношением $\text{Fe}_{\text{общ}}:\text{FeO}$. Для чистого магнетита оно равно 2. В рудах, за счет окисления оксида железа (II), оно повышается до 7 и выше. Подобные руды называются *мартитом*. В наиболее распространенных рудах содержание железа составляет 50—60%, обычно они содержат серу и фосфор и трудно восстанавливаются.

2. *Гематитовая руда* (красный железняк). Содержит железо в виде безводного оксида Fe_2O_3 (70,0% Fe), образовавшегося в результате выветривания и окисления магнитного железняка. Содержит 50—70% железа с небольшим количеством серы и фосфора. Легко восстанавливается.

3. *Бурый железняк*. Содержит железо в виде гидратированного оксида железа (III): *лимонита* $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и *гетита* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и образуется при выветривании и окислении других железных руд. Наиболее распространенный лимонит содержит значительную примесь оксидов алюминия и кремния при содержании железа 30—40%. Легко восстанавливается.

4. *Сидерит* (шпатовый железняк). Содержит железо в виде его карбоната FeCO_3 без каких либо вредных примесей. Содержание железа не превышает 30—40%.

Чугун получают из железных руд, наша промышленность использует 5 видов железных руд:

- магнитный железняк (магнетит) – руда содержит Fe_3O_4
- красный железняк (гематит) – руда содержит Fe_2O_3
- бурый железняк (лимонит) – содержит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- шпатовый железняк (сидерит) – содержит FeCO_3
- марганцовая руда – содержит – содержит Fe_2O_3 и Fe_3O_4 + примеси соединений марганца.

Сначала руду обогащают с целью удаления пустой породы, обогащают электромагнитным методом. При пропускании электрического тока внутри возникает электрическое поле. Руду измельчают и на транспортировочную ленту. Пустая порода не притягивается к магниту и отлетает далеко, а соединения железа притягиваются и упадут ближе. Обогащенную руду

подвергают агломерации, цель – получить пористые куски концентрата размером 3-8 см в поперечнике. Концентрат – обогащенную руду перемешивают мелочью кокса, добавляют флюсы (CaCO_3 , доломиты ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)), увлажняют водой, эту тестообразную массу погружают на движущуюся решётку агломерационной машины. Над лентой горит мазут или газ, вся масса на ленте нагревается, а снизу ленты создаётся вакуум. Воздух через слой сверху проходя, делает сквозные отверстия, потому получается спекшая пористая масса, при прохождении ленты масса выбрасывается в виде кусков, частично железо восстанавливается Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , органика сгорает. Эти куски используют для плавки чугуна в доменной печи.

Делается из стали, диаметр = 12 метров, высота 50-60 м. Изнутри футирована огнеупорными кирпичами. Масса домны 150 тыс. тонн. Сверху у домны засыпной аппарат – состоит из двух воронок с двумя конусами. Не дать газам вырваться в атмосферу при загрузке домны. Загружается вагонетками (скипы) по рельсовой дороге (порция = галоша). Нижний конус автоматически поднимается вверх, зазора не будет; а верхняя воронка опускается и сырьё опрокидывается в нижнюю воронку. Затем верхний конус поднимается, а нижний опускается и сырьё попадает в доменную печь. При каждом опускании нижней воронки, она поворачивается на 60°C , чтобы пол всему сечению равномерно попадало сырьё. Минимальная температура вверху, максимальная над шлаком. Нижняя часть печи – горн. В горн над шлаком подаётся дутьё (воздух) для горения кокса, предварительно нагретый до $800-1200^\circ\text{C}$ и под $P = 3-4$ атм. Лежка для выпуска шлака, под шлаком – чугун, отверстие быстро забивают огнеупорной массой. Расстояние от чугунной лежки до верхней засыпки называется полезной высотой печи, а объём этой части печи – полезным объёмом печи.

Объём = 5000 куб.см – самая мощная печь, для обычной – 1000-1500 куб.см.

Какие процессы проходят в доменной печи?

В нижней части, где подаётся дутьё, кокс горит: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$. Здесь температура самая высокая. Этот CO_2 под ним чуть-чуть и встретившись с коксом взаимодействуют:

$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ – восстанавливает оксид железа

$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ при $t = 500^\circ\text{C}$

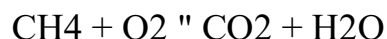
600°C : $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$

700°C : $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$

Железо расплавляется, поэтому сечение печи суживается. Железо стекает вниз и по пути часть железа взаимодействует с коксом:

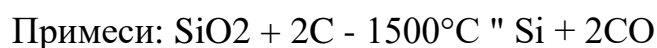


0,01% восстанавливается коксом, если есть дешёвый кислород, то воздух обогащают кислородом – это увеличивает производительность. Если есть природный газ, то с дутьём подают метан.



Экономит кокс.

Углекислый газ не дают в дому, т.к. печь остывает, нет источника сырья.

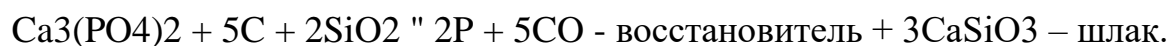


Кремний весь растворяется в чугуна; сера со всеми металлами образует сульфиды: в основном $\text{FeS} + \text{CaO} \rightarrow \text{FeO} + \text{CaS}$

Весь сульфид кальция переходит в шлак. Шлак:

$\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$ – легкоплавкий, образует шлак, в котором растворяется сульфид кальция. Расплавленный шлак легче чугуна, лежит на верху чугуна, и защищает его от окисления.

Фосфор попадает в исходное сырьё в виде $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.



Фосфор весь попадает в чугун. Если фосфора много в руде – больше 0,15%, то такую руду не используют.

Что выходит из печи: чугун, шлак, доменный газ. Чугун выпускают периодически 8-10 раз в сутки в чугуновозный ковш ёмкостью 100 тонн. Этим ковшом чугун отвозится либо на переплавку на сталь, либо перевозят в хранилище для чугуна (огромный бассейн, футированный огнеупорами, обогревается). В нём весь состав усредняется.

В зависимости от состава руды получают разные чугуны:

1. пердеальный чугун (в нём много Fe_3C цемендита (твёрдый, не поддаётся никакой обработке)) – весь идёт на выплавку стали.
2. литейный (содержит мало цемендита, поддаётся обработке) – изготавливают чугунные изделия – 8-10%
3. 2-3% - специальные чугуны – зеркальный (до 25% марганца)

Если в чугуна много лигирующих добавок (вольфрам, молибден...) – природно-лигирующий чугун – лигированная сталь.

Доменный шлак – его складывают в отвал, либо гранулируют, т.е. небольшими порциями шлак пускают в воду; используют в теплоизоляции, в строительстве дорог. Если шлак содержит оксид алюминия – ценный, идёт на производство цемента.

Доменный газ содержит много пыли

$2CO + C \text{ (в виде сажи)} + CO_2$.

Сажу её пыль отделяют в циклонах, а затем загружают в домну. Очищенный от пыли газ содержит по объёму 30% CO ($2C + O_2 \rightarrow 2CO$); $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$. Выделяется много тепла, а потому этот доменный газ используют: часть используют как энергоноситель, большую часть доменного газа сжигают в регенераторах (устройство для нагрева воздуха, которое подаётся в домну).

Производство стали

Чтобы получить из чугуна сталь необходимо снизить содержание примесей: C – 1,7%; Si – 0,1-0,5%; Mn – 0,2-0,8%; S – 0,04-0,05%, P – 0,05-0,08%. Необходима высокая температура и кислород.

3 метода получения стали.

1. мартеновский метод
2. кислородно-конверторный
3. метод электроплавки

Печь прямоугольной формы, сверху покрыта сводами, выложена печь из огнеупорных кирпичей. В середине по всей длине ванна (длина = 15-20 м, ширина = 5-7 м, глубина = 2-3 м). Впереди загрузочные окна. В задней части печи отверстия для выпуска стали и шлака из ванны. Через окна с помощью желобов в ванну заливают расплавленный чугун. Через окна загружают металлолом с крапом. Над ванной горит газ и воздух. Т.о. над ванной горит газ непрерывно, $t = 1900^\circ\text{C}$.

В ванне варится сталь. Воздух для горения поддаётся через каналы. Насадка (регенераторы) раскаливается до конца и направление потоков меняется через 2-3 часа (чтобы насадка остывала). Воздух нагревается в регенераторах до 1200°C . Печь работает 6-8 часов. Эту сталь выпускают из задней части печи, а печь снова загружают чугуном с крапом.

Как удаляются примеси?

Часть железа, которая есть в ванне $2Fe + O_2 \rightarrow 2FeO$ (закись железа)

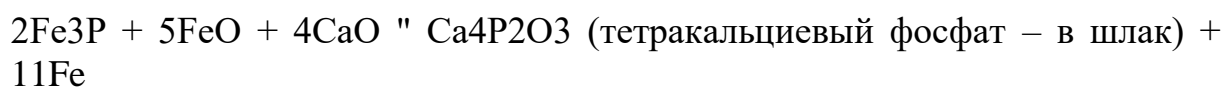
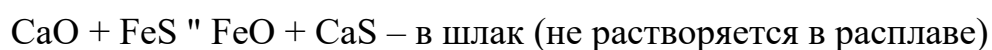
Эта закись железа очень хорошо растворяется во всём объёме расплава и она окисляет примеси.



$\text{Mn} + \text{FeO} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{MnO}$ – в шлак, (оксид марганца в расплаве железа не растворяется)



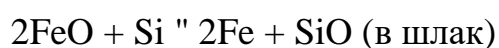
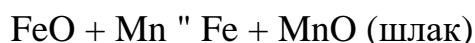
S с Fe образует FeS, обязательно в печь добавляют CaCO_3 (при t) $\rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$



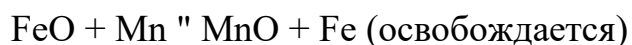
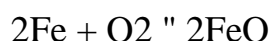
Сера придаёт красноломкость (хрупкость при повышении температуры).

Фосфор придаёт холодноломкость (хрупкость при пониженной температуре).

Когда примеси удалены, в расплаве остаётся FeO, его тоже необходимо убрать, т.к. придаёт стали хрупкость. К концу плавки в расплав вводят ферромарганец или ферросилиций (сплав железа с кремнием). Эти вещества в печи расплавляются и кремний и марганец восстанавливают FeO.



В начале варки, расплав чугуна имеет контакт с O_2 .



Потом появляется шлак, который всплывает и изолирует расплав. Как же поступает кислород? Часть FeO диффундирует через шлак на его поверхность и там переходит в Fe_2O_3 (т.е. обогащается кислородом). Fe_2O_3 диффундирует вниз $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} \rightarrow 3\text{FeO}$. Диффузия идёт по всей поверхности – $2/3$ FeO диффундирует в объём и окисляет примеси, $1/3$ диффундирует наверх. Сначала сливается шлак из одного отверстия, затем сталь из другого отверстия.

Достоинства этого метода:

- можно погружать много металлолома

- варить столько, сколько необходимо – пока не дойдёт до нужного качества.

Недостаток:

- малая производительность, 6-8 ч – 1 раз можно выпустить

Перспективы:

8 тысяч лет назад умели выплавлять чугун из руды, в 1856 г. англичанин Бессемер изобрёл конверторный метод, сталь стала дешёвой; железо – металл №1. В конвертер подавали воздух, со временем копился металл и не знали как его переработать. Конвертер с воздухом металлолом не перерабатывал. Встала проблема!

1864 г. – Мартен решил задачу – дал мартеновский способ и конверторный метод стал отходить. Основной метод мартеновский.

С 50-х стали получать дешёвый кислород, стали использовать кислород в конвертере, загружать металлолом – преимущество конвертерного метода – становится основным и доминирующим.

Когда потребовались легированные стали – стали использовать электроплавку: 50% - конвертерным, 35% - мартеновским, 15% - электроплавкой.

- железо, сплавы железа – материал №1

- железных руд хватит на столетия

- неповторимые, уникальные свойства

1. Будет расти доля конвертерного метода и электроплавки.

2. Получит развитие биометаллургия. Суть – раствором, содержащим определённые бактерии, обрабатывают руду, и из раствора может выделяться металл.

3. Получит развитие солнечная металлургия.

4. Использование ядерной энергии для металлургии, ядерная энергия даёт температуру 750°C.

Лекция №7 по теме. ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.

План темы:

Область применения и производства серной кислоты.

Основные этапы производства серной кислоты.

Получение SO₂ от сырья. Контактное окисление SO₂ на SO₃.

Устройства контактного аппарата и его принципы работы. Адсорбция SO₃.

Типовые солевые технологии.

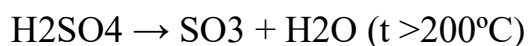
Производство серной кислоты.

плотность чистой H₂SO₄-100% = 1,83

1 л – 1,83 кг

1 м куб. – 1,83 т.

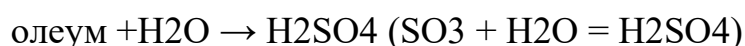
К нагреванию H₂SO₄ устойчива до 200°C, выше 200°C она разлагается:



при 500°C – равновесие полностью смещено вправо.

При концентрации водного раствора H₂SO₄ >75% водный раствор H₂SO₄ на сталь не действует (можно хранить в стальных бочках). Если концентрация < 75% - сталь разлагается, необходимо футеровать кислотностойкими материалами.

При нагревании разбавленной H₂SO₄ (50%) сначала испаряется вода, концентрация кислоты растёт, в результате начинается и испарение, когда концентрация H₂SO₄ достигает 92-93%, H₂O – 7-8%. Объём испаряемой кислоты и воды сравнивается при концентрации H₂SO₄ 92-93% и H₂O образует азеотропную смесь. Кислоту перевозят в цистернах, t раствора может разная, важна t замерзания растворов H₂SO₄ 100% кислоту разбавляют водой до концентрации 92-93%. Чистая (100%) H₂SO₄ очень хорошо растворяет газообразный SO₃ и получается олеум. На заводах очень часто получают олеум.



1. Сырьё для производства H₂SO₄

4 вида сырья: FeS₂ – пирит, S, SO₂, H₂S

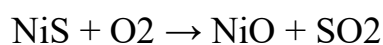
FeS₂ – залегает в земной коре, горная порода, находится в смеси с другими металлами: ZnS, CuS, NiS, CoS.

Всю смесь подвергают разделению методом флотации. Измельчают, в корыто, порошок, получают отдельно ZnS, CuS, NiS, CoS на производство металлов, а FeS₂ – на производство H₂SO₄.

Пирит получил название флотационный колчедан – в виде тонкого порошка/

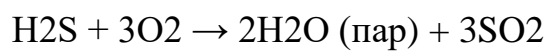
S – имеется в природе с примесями, добывают $S + O_2 \rightarrow SO_2$ т.д.

Все цветные металлы получают обжигом сульфидных руд:



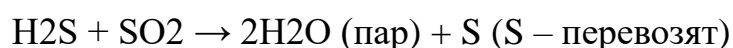
H₂SO₄ из SO₂ – не рентабельно, большие затраты, необходимо строить новый завод по получению H₂SO₄ из SO₂.

H₂S – природный газ CH₄ + примесь H₂S. Перед пуском в трубы природный газ очищают от H₂S, т.к. H₂S взаимодействует с парами H₂O → H₂SO₃ – идёт разрушение труб.



(очень хорошее сырьё)

Если не выгодно на месте производить H₂SO₄, то 1/3 имеющегося H₂S сжигают, получая SO₂, полученные газы смешивают с оставшимся 2/3 H₂S, идёт реакция:

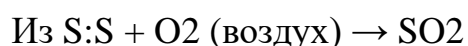


С точки зрения технолога самое лучшее сырьё – S, когда S горит получается чистый SO₂ без примесей и концентрированный.

Одной серы не хватает, H₂S зависит от газодобычи, SO₂ в цветной металлургии никто не ловит.

Получение SO₂.

Из пирита и серы необходимо получить SO₂:



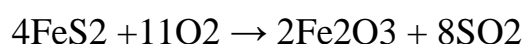
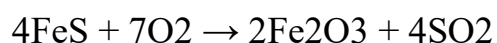
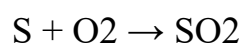
1. Сначала серу расплавляют в плавильнике, который представляет собой, внутри змеевик, в змеевик подаётся нагретый пар из котельни.

2. Расплавленную серу сжигают, т.е. распыляют в печи:

реакция: $S + O_2 \rightarrow SO_2 + Q$ – экзотермическая, за счёт тепла реакции температура в печи повышается до 1400-1500°C. Сама печь стальная, изнутри футерована огнеупорными материалами. При $t > 1300^\circ C$ – футеровка разрушается. Принимают меры: охлаждают, t поддерживают 1000-1200°C. Для регулировки t в печь монтируют змеевик, по которому подают воду с необходимым объёмом. При $t 1000^\circ C$ – вода в змеевике испаряется, пар используется по назначению. Такая печь сжигает за сутки 20-50 тонн S. Содержание выходящего SO_2 равно 12-14 объёмам (в%).

Дают избыток воздуха в 1,2-2 раза - SO_2 окисляется далее в SO_3 ; остатки % на N_2 и воздух.

Изпирита:



Всё это механизмы горения. Необходимо создать оптимальные условия, потери S должны быть сведены к минимуму. Реакция гетерогенная, необратимая, простая, экзотермическая. Необходимо увеличить площадь соприкосновения реагирующих веществ, для этого пирит измельчают. Если используют флотационный колчедан, он уже измельчённый как мука.

Руда: FeS_2 , ZnS , CuS , NiS , CoS – измельчают, получают по отдельности. Если кусковый – его измельчают. Для увеличения площади соприкосновения используют печи «Кипящего слоя» (КС)

Данная печь – стальная, изнутри футерована. Воздух подаётся с объёмом, чтобы частички не оседали и не улетали в трубу, а были во взвешенном, «кипящем» слое. Сначала использовали механическую печь – это цилиндр, в нём полки, вмонтирован вал, который крутится и частицы падают с полки на полку. Механическая печь малопроизводительна. Форсуночная печь – быстро забивалась.

Пирит горит при 600°C, тогда температура в печи достигает 1400°C. При температуре 850°C и выше происходит спекание и пирита и огарка - твёрдый продукт горения FeS_2 . Температура 750-800°C поддерживается в печи. В печи имеется змеевик, когда подают воду и получают пар - избыток воздуха в 1,5-2 раза. Эта реакция может идти до конца, т.е. до полного сгорания серы.

Объём падает, уменьшается концентрация серы, реакцию прерывают, когда остаётся в пирите 2% от исходного. Большие потери. В результате горения FeS_2 получают обжиговый газ и огарок. Печь «К.С.» сжигает 400т

FeS₂. В обжиговом газе - 10-15% по объёму – SO₂ + избыток воздуха и очень много пыли. Этот газ имеет высокую температуру, его пропускают через котёл-утилизатор, газ охлаждается, а потом его на очистку.

Огарок – это FeS₂ + недогоревшая S + примеси. 50% по массе – Fe; 5% - Cu, Au, Ag, Pt.

На 1 тонну получаемой кислоты образуется 0,7 тонн огарка. Проблема утилизации огарка решена. Его можно сжечь в присутствии хлорсодержащих реагентов, в результате металлы переходят в хлориды, хорошо растворимые в воде. Из водного раствора цементацией извлекают драгоценные металлы. А Fe можно оставить в растворе и использовать в качестве коагулянта. Расчёты показывают – переработка рентабельна и даёт экологический эффект.

Окисление SO₂ в SO₃ в производстве серной кислоты.



газ газ

Эта реакция гомогенная, обратимая, экзотермическая в прямом направлении. В промышленности провести эту реакцию без катализатора не возможно. Катализатор подбирают опытным путём. Любой катализатор имеет определённую температуру зажигания.

Если нагревать равновесие смещается в обратном направлении.

Для этой реакции подобрали только три катализатора:

Pt – t зажигания = 350°C

Fe₂O₃, FeO + добавки - 550°C

V₂O₅ = добавки – 400°C

При Fe₂O₃ маленький выход; Pt – дорогой катализатор. Во всём мире используют V₂O₅.

Используют в виде зёрен, газ проходит через этот слой зёрен.

Выбираем температуру. На V₂O₅ нижний предел температуры - 400°C; верхний предел - 620°C. Выше катализатор термически отравляется, теряет каталитические свойства.

при 400°C – минимальный объём – максимальный выход

при 620°C – максимальный объём - минимальный выход

Технологи создают условия, чтобы температура была максимальной, заставим быстро реагировать, а к концу температура минимальная – выход больше. Учитывая разработали следующий аппарат.

Если повысить концентрацию SO₂ и O₂ – выход будет расти. Концентрация задана по SO₂ – 15 объёмов %, менять нельзя. Можно взять чистый O₂, а не воздух – выход высокий, но расчёт показывает, что это экономически не выгодно. Стоимость O₂ выше чем выход, но дают избыток кислорода воздуха (на 7V SO₂ – должно приходится 11V O₂).

В воздухе 1/5 O₂, на 7 куб.м – 11 куб.м O₂, на каждые 7 куб.м. – 55 куб.м. воздуха – такой избыток ускоряет реакцию, повышает производительность.

Давление. Если повысить давление – равновесие сместиться вправо.



Повышение давления усложняет технологический процесс.

1 атм = 1,033 кг/кв.см. К давлению прибегают в крайних случаях, когда никакими методами проблему решить нельзя. Выход 98% SO₃ достигаем без давления.

Выгодно использовать тепло этой реакции для нагрева исходного газа до 400°C. SO₂ с избытком O₂ подаётся в теплообменник и нагревается за счёт SO₃, который подаётся из контактного аппарата с t = 400°C в теплообменник. SO₃ выходит из теплообменника; предварительно нагретый SO₂ подаётся в нижнюю часть контактного аппарата по трубе и подаётся сверху, затем равномерно распределяется. SO₂ и O₂ проходит через слой катализатора, через сетку проходит 2,3,4 слоя, реакция заканчивается SO₂ → SO₃.

SO₃ дают в теплообменник для нагрева SO₂.

На первой полке реакция идёт очень быстро, т.к. концентрации высокие; концентрация SO₂

максимальна = 90% SO₂ → SO₃

Выделяется очень много Q и газ нагревается с 400-600°C. Далее по ходу газа он должен охлаждаться, реакция замедляется, тепла меньше, реагенты отдают Q – SO₂. На выходе из последней сетки температура будет 400°C, SO₂ нагревается, реагенты охлаждаются.

С начала первую порцию нагревают искусственно.

3 стадия. SO₃ + H₂O → H₂SO₄

Там где вода есть и пары воды, SO_3 – газ + вода = H_2SO_4 (туман)

Часть SO_3 даёт небольшие капельки H_2SO_4 - уловить их нельзя, выбрасывать тоже нельзя.

1. Потери

2. Загрязнения.

Как поглотить SO_3 , чтобы не было тумана?

Поглощаем SO_3 – 98% H_2SO_4

$\text{SO}_3 + 98\% \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

2% H_2O 100%

Над 98% H_2SO_4 паров воды нет.

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{олеум (19-20\%)}$

Из этого олеума путём разбавления водой получают товарную серную кислоту (92-94%)

$\text{SO}_3 (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж.}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Экзотермическая, гетерогенная реакция. Необходимо увеличить площадь соприкосновения реагентов, а потому реакцию проводят в башне, заполненной кольцами Рашига.

98% H_2SO_4 подаётся в башню №2, внизу на встречу подаётся SO_3 – идёт реакция, в результате получается 100% H_2SO_4 , далее SO_3 начинает растворяться в H_2SO_4 – получается олеум (4-5%) и подаётся в башню №1, туда же подаётся SO_3 из контактного аппарата. Олеум 4-5% насыщается SO_3 – образуется олеум 20% - его поставляют на склад. SO_3 не чистый; поглощается весь SO_3 , а N_2 , O_2 , SO_2 – уходят в атмосферу. Не весь SO_2 удаётся перевести в SO_3 . 2% SO_2 остаётся и выбрасывается в атмосферу.

Нельзя ли взять одну башню?

1) В одной башне не удаётся получить H_2SO_4 , т.к. башня сильно разогревается, растворимость уменьшается.

2) Башня должна быть 80 м, т.е. слишком высокая.

На выходе олеум контактирует непосредственно с SO_3 , концентрация H_2SO_4 увеличивается, а концентрация SO_3 расходуется по типу противотока. Часть олеума отбирают, добавляют воды до получения 98% H_2SO_4 .

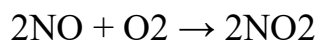
Т.к. SO₂ окисляется в SO₃ в контакте с твёрдым катализатором, поэтому называется контактным способом.

Нитрозный способ получения H₂SO₄

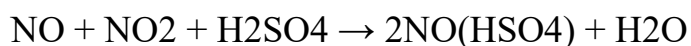
Суть: Окисление SO₂ до SO₃ производят не на твёрдом катализаторе, а с помощью оксидов азота (NO₂, N₂O₃) в жидкой фазе. Вгазообразной – медленнее.



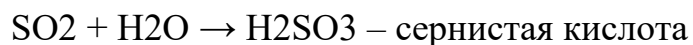
В окислительную башню №3 (полюй цилиндр) подают NO с воздухом в таком соотношении, чтобы половина NO превратилась в NO₂



Выходит из башни №3 смесь газов NO и NO₂ одинакового объёма. Эта смесь проходит последовательно через адсорбционные (поглотительные) башни 4 и 5, которые сверху орошаются 75% раствором H₂SO₄. В этих башнях оксиды азота взаимодействуют с серной кислотой по реакции:

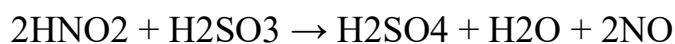
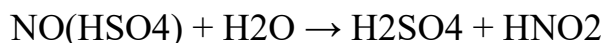


Эта кислота хорошо растворяется в H₂SO₄ – полученный раствор называют нитрозой. Этой нитрозой орошают сверху башни 1 и 2, туда же подают воду (непрерывно), снизу подаётся SO₂. Часть SO₂, не прореагировавшего в башне №1 поступает во вторую башню, а в атмосферу выбрасываются выхлопные газы из башни №2 (N₂, избыток O₂)



1 операция – адсорбция

2 операция – гидролиз нитрозил серной кислоты



NO – освобождается и поступает в башню №3, часть NO уходит с выхлопными газами.

Чтобы восполнить потери в башни 1 и 2 периодически сверху вводят HNO₃. HNO₃ – как бы расходуется. На 1 тонну H₂SO₄ расходуется 10-20 кг HNO₃. H₂SO₄ расходуется на приготовление нитрозы в башнях 1 и 2 – H₂SO₄ получается в 2 раза больше, эта разница и есть готовая продукция, которая идёт на склад.

Недостатки: по этому методу получают H_2SO_4 с концентрацией не больше 75%. При более высоких концентрациях почти не идёт гидролиз $NO(HSO_4)$. Кислота очень загрязнённая, при контактном методе, боясь отравить катализатор, тщательно очищают SO_2 от примесей, а в нитрозном методе не очищают и эти примеси оказываются в H_2SO_4 . В выхлопных газах есть NO – загрязняет атмосферу + теряем NO .

Применение.

50% серной кислоты идёт на производство минеральных удобрений.

8-9% всей серной кислоты используется для очистки нефтепродуктов.

5% - для травления деталей, очистки их от ржавчины.

Остальные на другие цели: взрывчатые вещества, химические волокна, красители, заполнение аккумуляторов.

Из всех неорганических кислот серная кислота – самая универсальная, самая дешёвая (как минимум в 2 раза), самая обеспечиваемая сырьём и занимает 1 место.

Каковы пути усовершенствования?

2 направления:

1. Все операции проводить под давлением 10-12 атм (это усложнит процесс, но в десятки раз ускорит реакции в газовой среде, оборудование станет компактным)

2. Везде, где требуется кислород применять не воздух, а чистый кислород (немного ускорит реакции)

Сырья много для серной кислоты, но запасы серы, пириты ограничены и быстро истощаются, быстрее расходуются, чем открываются новые запасы. В то же время энергетика и цветная металлургия выбрасывают SO_2 150 млн. тонн в год. Серной кислоты можно получить намного больше. Все заводы мира дают 160 млн. тонн серной кислоты в год. Необходимо уловить выбросы SO_2 с экономической выгодой.

Лекция №8 по теме: Производство аммиака

План темы:

Производство аммиака в промышленности

Методы связывание свободного азота.

Технология синтеза получения аммиака контактном способом из азота и водорода
Физико-химические основы процессов производства аммиака.
Приготовление и очистки азотно-водородной смеси.

Технология синтеза аммиака при среднем давлении. Устройства башни синтеза аммиака, их строение и принципы работы.

Азот является одним из четырёх элементов, без которых живая клетка существовать не может (ещё С, О, Н). Растение питается азотом в виде NO_3^- , NH_4^+ , другие соединения не усваивает. А животные получают азот от растений в виде сложных органических соединений. В природе сложился чёткий круговорот азота (приход = расход).

Приход: В почве микроорганизмы, которые переводят атмосферный азот в связанное состояние. Отмершие растения оставляют соединения азота в почве, также газовые разряды в почву.

В молнии $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$, в виде HNO_3 оседает в почве. В год за счёт газовых разрядов связывается 4-6 кг азота.

Расход: 1) питание растений 2) вымывание водой из почвы
3) соединения азота разлагаются на простой N_2 - в атмосфере.

В естественных условиях приход чуть больше чем расход – почвы становятся плодородными.

Когда стали заниматься земледелием с урожаем стали уносить связанный азот (130 млн. тонн в год) – уход стал превышать приход. К концу XIX – началу XX веков возникла проблема вводить и компенсировать эти потери. Возникла проблема связывания азота

Методы связывания атмосферного азота.

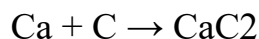


Сырьё бесплатное, реакция обратимая. Метод очень энергообъёмный. Давлением выход повысить нельзя. 100 куб м воздуха нагреваем до 3-4 тыс. $^\circ\text{C}$ – получаем 1-2 куб м NO – необходимо много энергии. При 3 тыс. теплообмен трудно осуществить. 1 завод по этому методу построен в Северной Америке в 1901 г. и работа показала, что это невозможно и завод закрыли.

2. Цианамидный



цианамид Ca



Отдельно необходимо получить CaC₂ – дорого.

В почве CaCN разлагается до NO₃⁻, NH₄⁺. Расход энергии в пять раз меньше, чем в первом способе. В 1905 г. Италия построила 1 завод. Работа показала, что не выгодно. Реакция протекает при t = 1000°C



Этот метод из всех остальных самый дешёвый. В 1013г. – 1 завод в Германии. Работа показала, что это самый экономичный способ, ныне во всём мире единственный метод связывания N₂.

Синтез аммиака

Необходимо выбрать оптимальные условия. Без катализатора реакция не протекает ни при каких условиях. Катализатор выбирают эмпирически на протяжении многих лет опробовали 10000 веществ и в результате подобрали катализатор Fe с добавками: в нём 92-93% Fe, 7-9% добавки Al₂O₃, K₂O, CaO, SiO. Добавки получают чисто опытным путём. Добавки изменяют структуру железа, искривляют поверхность, в результате в 10 раз увеличивается площадь соприкосновения катализатора с реагентами 1г. – площадь 12 кв.м. Катализатор применяется в виде зёрен 3-5 мм. Смесь N₂ и H₂ должна проходить через катализатор. Катализатор проявляет активность при 350-400°C, ниже не действует. Катализатор термостойкий до 600°C. – выше изменяет структуру, теряет свои свойства. Долговечный - 3-4 года. Соединения с серой и фосфором отравляют катализатор необратимо, а чистый кислород и его соединения (H₂O, Co, CO₂) отравляют катализатор обратимо (если долго пропускать H₂ и N₂ катализатор восстанавливается).

Приготовление катализатора.

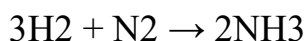
Чистое железо с необходимыми добавками расплавляют и окисляют кислородом воздуха до Fe₃O₄, полученный сплав после охлаждения измельчают до нужных размеров (3-5 мм). Полученную смесь загружают в контактный аппарат, через который пропускают H₂ и N₂. Водород восстанавливает Fe₃O₄ до чистого Fe. На катализаторе адсорбируется и H₂ и N₂.

Активный центр – атом на выступе имеет ненасыщенное поле. У каждой молекулы свой размер. Расстояние между активными центрами чуть больше чем размеры молекул, поэтому при адсорбции связи разрушаются.

Выбор оптимальных условий:

1. температура.

t = 400-600°C. С ростом температуры выход аммиака падает



Чем ниже температура, тем выше выход аммиака.

Выше 600°C – термическое отравление

при 400°C – долго ждать наступления равновесия, скорость маленькая. Практика показала, что необходимо увеличивать температуру: начать реакцию при 500-560°C, к концу снизить до 400-450°C

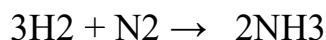
при 500°C – выигрываем в производительности

при 400°C – выигрываем в выходе продукта.

2. давление.

В присутствии катализатора при оптимальной температуре, без повышения давления реакция не идёт. Чем выше давление, тем выше выход реакции.

P



При 500°C и 100 атм. – выход реакции = 7-8%. Остаётся не прореагировавшие N₂ и H₂

При 400°C и 100 атм. – выход 20%; при 1000 атм. – 35%; до 3500 атм. на 1 куб. см – выход 97%.

С увеличением давления выигрываем в выходе, но проигрываем в расходе энергии при сжатии смеси газов и в стоимости оборудования. Выбор давления производится технико-экономическим путём.

Синтез аммиака в разных странах ведут по-разному: минимум – 100 атм., среднее – 200300 атм., максимум – 750-1000 атм. У нас в стране принято среднее давление, в Канаде высокое давление, в Восточных странах – низкое.

Продолжительность реакции.

(время контакта катализатора с реагентами).

Время выбирают в пределах 10 сек. не дожидаясь полного равновесия (не выгодно ждать долго – производительность падает). Изменяем концентрации – не удаётся. На 3 V H₂ – 1 V N₂ – азот-водородная смесь

Вывод: реакция сложная, обратимая, с неблагоприятным положением равновесия, гетерогенная, каталитическая. Вот почему долго не могли

осуществить эту реакцию. При соблюдении всех оптимальных условий выход аммиака – 15-20% - остальное непрореагировавшие реагенты. Учитывая, что выход невысокий, используют циркуляционную схему. После наступления равновесия аммиак снижается, конденсируется – в жидком виде убирают готовую продукцию. Непрореагировавшие реагенты снова пускают в работу + новые порции. После выбора оптимальных условий разрабатывают конструкцию. Давление высокое, минимум 300 атм. (300 кг на кв.см).

Внутри аппарата $t = 450^{\circ}\text{C}$, снаружи 20°C . Возникает внутреннее напряжение (изнутри стенка расширяется, снаружи – нет, деформация). Водород способен проникать внутрь стали – сталь становится хрупкой (наводороживание). Азот – нитрует сталь. С учётом этого предложили конструкцию.

Холодная смесь проходит часть вверх, часть по низу вверх – охлаждая стенки аппарата изнутри, заходит сверху – выходит внизу по центральной трубе – проходит через катализатор – реакция идёт, далее выходит из аппарата по трубе.

Диаметр колонны – 2,5 м

Длина колонны – 25 м

Хранение и перевозка аммиака

Жидкий аммиак кипит при $t = -33^{\circ}\text{C}$. Хранить при обычных условиях под давлением. Хранят в танках (сальные цилиндры ёмкостью 50-100 куб. м) под давлением 16 атм. Перевозят в цистернах. Очень перспективная перевозка по трубам.

Весь аммиак идёт на производство азотной кислоты – сырьём на минеральные удобрения, хладагент (в холодильниках, при испарении отбирает тепло).

Аммиачные заводы: Новгород, Северодонецк, Черкасск, Новомосковск.

Пути совершенствования этого производства:

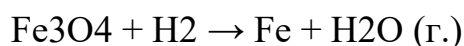
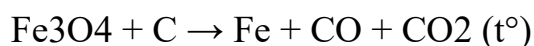
1. Повышение единичной мощности оборудования (агрегатов). 1 завод Дзержинск в 1928 – 35000 тонн в год, на сегодняшний день 40000 тонн в год. Увеличение производительности завода снизило себестоимость на 70%. Расчёты показали, что выгода будет при высокой единичной мощности до 1000000 тонн в год.
2. Искать пути снижения себестоимости водорода, на его долю приходится 80%
3. Поиск новых катализаторов

Эти направления сложные и вряд ли что дадут в ближайшее время.

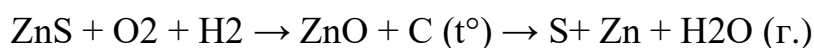
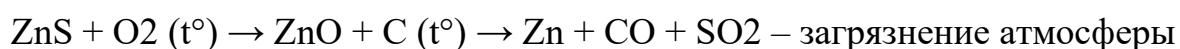
Задача: раскрыть секрет связывания азота. Азот легче кислорода – испаряется, его ловят конденсируют. Водород можно получить из воды: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$; из метана (CH_4); коксового газа.

Водород, его практическое значение и применение.

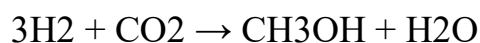
1. В производстве чугуна:



2. В цветной металлургии. Металлы получают из сульфидных руд.



3. Из Водорода и углекислого газа получают метанол.



Из метанола получают пластмассы и другие ценные вещества.

4. Водородом можно успешно заменить любое горючее.

C_xH_y , CH_4 газ – вместо него H_2 .

5. Горючее для транспорта.

$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ – сильно экзотермическая реакция, чистый процесс.

6. В производстве аммиака.

Получение: из коксового газа (газ образующийся при коксовании угля), природного газа, электролизом воды.

-Коксовый газ подвергают дальнейшей переработки от примесей – 10% водород

- электролиз воды: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

-метан – отнять углерод

Получение водорода из природного газа.

Природный газ очищают от соединений серы (яды для катализатора, который используется в производстве водорода), смешивают с водяным паром в соотношении пар : газ = 3 : 4; сжимают компрессором до 4 атм. и нагревают эту смесь в трубчатой печи до 800°C . Внутри трубки заполнены катализатором (найден эмпирически): оксиды Al, Ba, соли Ni .

Катализатор в виде таблеток. Водяной пар с природным газом проходит по трубам.

Протекает реакция: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$

- такие реакции называют конверсией. Отнимая C, получают H₂.

1. В трубчатой печи – 9-11% метана до конца не реагирует с водяным паром. Реакция обратимая, равновесие наступает.

2. А потому смеси в отдельном аппарате (конверторе) обрабатывают кислородом – остаточный аммиак реагирует.

$\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$

подают воздух обогащённый кислородом, метана остаётся 0,5%

3. В смеси много угарного газа взаимодействует с водяным паром.

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г.}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ - в другом аппарате на Fe-Cr катализаторе.

Углекислый газ и водород пропускают через адсорбционную башню, которая орошается сверху слабым раствором щёлочи (редко водой).

$\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ (р-р)

Пока этот водород идёт на производство метана и метанола.

Лучший способ получения водорода – электролиз воды.

Необходима энергия – где её взять? - в солнечной энергии.

На солнце за 1 секунду 564 млн. тонн превращается в гелий,

4 млн. тонн переходит в энергию.

Лекция №9 по теме: Производство азотной кислоты.

Минеральные удобрения.

План темы:

Свойства и области применения азотной кислоты.

Методы производства азотной кислоты в промышленности.

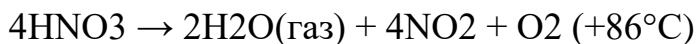
Технология производства разбавленной азотной кислоты. Концентрирование разбавленной азотной кислоты.

Минеральные удобрения. Виды минеральных удобрений, классификация и применение их. Производство минеральных удобрений в Узбекистане. Применение:

80% азотной кислоты – на производство минеральных удобрений.

20% - взрывчатые вещества, красители, пластмассы, киноплёнка, нитролаки.

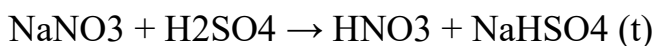
Чистая азотная кислота: t замерзания = -41°C ; t кипения = $+86^{\circ}\text{C}$



Неустойчива даже при обычных условиях и медленно разлагается. Растворы азотной кислоты более устойчивы - чем разбавление раствор азотной кислоты, тем устойчивее при хранении. Для необходимости – концентрируют. Кислотостойкая футировка.

68,4% HNO_3 – азиотропная смесь, т.е. разбавленную азотную кислоту медленно нагреть, сначала она будет концентрированной, до 68,4% - испаряется и вода и кислота. Концентрация 100% азотной кислоты получается специальным методом.

Из чего получают азотную кислоту?



Пары азотной кислоты улавливают, конденсируют и получают азотную кислоту. Этот метод в наше время не используют, на сегодня азотную кислоту получают из аммиака в 3 стадии:

1. $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$
2. $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ (окисление проводят кислородом воздуха)
3. $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ (уходит)

1 стадия. Окисление аммиака.

Первая реакция каталитическая (катализатор: $\text{Pt} + 4\%\text{Pd} + 3\%\text{Ra}$ – сплав). Назначение катализатора – направить реакцию так чтобы $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$. Без катализатора аммиак горит с образованием N_2 и H_2O . В присутствии других катализаторов образуется N_2O и другие оксиды. Главное требование к катализатору не активность, а селективность действия.

В какой форме использовать аммиак?

Исходные реагенты должны контактировать с катализатором на секунду, если задержка – аммиак горит.

Его недостаток: очень дорогой, более того катализатор изнашивается – эрозия сетки (мощный поток аммиака и кислорода, высокая температура), разрушения выносятся в виде аэрозолей (0,3-0,4 г катализатора на 1 тонну

азотной кислоты), катализатор стойкий в течении года пригоден. Изношенные сетки переплавляют и изготавливают новые сетки.

Какие дать концентрации аммиака и кислорода: 4NH_3 и 5O_2 (чистый), т.е. на 4 объёма аммиака приходится 25 объёмов воздуха. Но если давать такое соотношение, только половина аммиака переходит в NO (это практика показала), а остальной аммиак в N_2 . Если повышать долю кислорода, то выход растёт, и достигает максимума – 98%. Но есть условие: на 4 объёма аммиака приходится 7,2 объёма кислорода.

Почему нужен избыток кислорода: на поверхности катализатора есть активные центры, и наш катализатор адсорбирует атомы кислорода. Касаясь поверхности, атомы водорода (от аммиака) соединяются с кислородом. Также кислород соединяется с атомами азота, а если избытка кислорода нет, то атомы азота легко соединяются друг с другом.

Варианты окисления аммиака: $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{NO}$

Температура:

При $t = 800-850^\circ\text{C}$ наиболее быстро идёт реакция: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$. Поэтому поддерживают именно эту температуру. Перед пуском контактный аппарат электронагревателем нагревает до нужной температуры и поддерживают до тепла реакции, т.к. реакция $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$ экзотермическая.

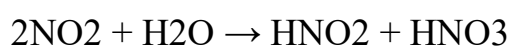
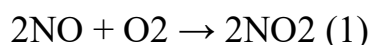
Продолжительность реакции:

Аммиак с кислородом должен соприкасаться с катализатором 0,0001 секунду. Как поддержать нужную скорость? Чтобы была высока скорость реакции необходимо уменьшить сечение аппарата.

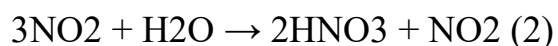
Давление:

Концентрация высокая, давление до 10 атм., выход NO уменьшается на 2-3%, но увеличение давление до 10 атм., объём всех газов меньше в 10 раз, следовательно, концентрация реагентов возвышается в 10 раз, следовательно, скорость возрастает. Кроме того, аппаратура будет более компактная, и поэтому все те процессы ведут под давлением. Но катализатор изнашивается быстрее.

2 стадия.



Азотистая кислота неустойчива и разлагается до H_2O и NO.



Реакция (1) и (2) проводится в одной башне - поглотительной башне. Цилиндрическая башня с сетками, на них жидкость. Снизу подаётся NO + воздух. Высота = 30-45 м, диаметр = 3 м. Внутри до 40 тарелок с мелкими отверстиями. Сверху подаётся вода, снизу NO и воздух, напротив, в виде пузырьков идёт через жидкость и реагирует с ней. Остаточный газ O₂, N₂, NO через трубу выходит в атмосферу. Вся подаваемая жидкость стекает через сливную трубу и потом снизу выходит кислота.

Условия процесса:

Температура – с ростом температуры уменьшается скорость реакции №1 $2NO + (NO)_2 \rightarrow 2NO_2$, 2 молекулы NO образуют димер (NO)₂ + O₂ → 2NO₂, а потом димер + кислород даёт NO₂. Первая реакция обратимая и с повышением температуры равновесие смещается влево, т.е. к NO. При повышении температуры идёт адсорбция,

$NO_2 + H_2O \rightarrow$ вывод: чем ниже температура, тем лучше. Пробовали охлаждать башню изнутри с помощью холодостойких веществ (жидкий аммиак), реакция ускоряется. В отходной жидкости оказывается очень много растворённых газов. Стали вести процесс при обычных условиях.

С увеличением давления ускоряются все реакции, облегчается адсорбция, кислота получается более концентрированная, но усложняется аппарат. Все новые заводы ведут этот процесс под повышенным давлением (до 10 атм.).

Какое время дать для контакта газов и жидкости: чем больше времени, тем лучше.

NO → NO₂ → HNO₃

Практика показала, чтобы весь NO → HNO₃, то время контакта должно быть несколько часов. Чтобы это время выдержать высота колонны должна быть 300-400 м (не реально). Дают выдержку 92% NO → HNO₃, остаётся 8% выход из колонны. Время пропорционально колонне, газ проходит в течении 25-30 мин. – 92% NO. Можно вместо воздуха подавать кислород – процесс пойдёт быстрее, но расходы на кислород не перекрывают выгоды за счёт высокой производительности, поэтому дают воздух, а заводы, где кислород более дешёвый, там дают воздух, обогащённый кислородом.

Воздух, аммиак, кислород смешиваются в смесителе один в нужном соотношении, эту смесь подают в контактный аппарат №2, где аммиак окисляется, из №2 – смесь газов (аммиак, пары воды, кислород не прореагировавший) с t = 850°C поступает в котёл – утилизатор (полый, внутри футерован, внутри – змеевик, по трубам в змеевике подают воду, выходит пар). Газы необходимо охладить, но в котле газы полностью не

охлаждаются (t более 100°C), дальнейшее охлаждение в холодильнике №4; здесь газ охлаждается так, что вся вода конденсируется, часть NO " NO_2 , частично NO_2 растворяется в конденсированной воде. В холодильнике №4 – разбавленная азотная кислота, она подаётся насосом в среднюю часть поглотительной колонны №5, туда сверху подают воду, снизу в №5 подают охлаждённые газы, подаётся добавочный воздух. Сверху отводятся выхлопные газы (N_2 , O_2 , NO).

60% полученной азотной кислоты высокой концентрации не дают, есть заводы где все аппараты находятся под давлением. На ряде заводов окисление аммиака производят при обычных условиях, а остальные процессы под повышенным давлением (до 10 атм.). Самые старые заводы ведут все операции под обычным давлением.

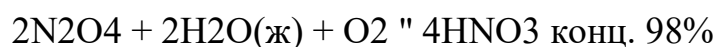
Получение концентрированной азотной кислоты.

Для производства пластмасс, взрывчатых веществ требуется 96%-98% азотной кислоты.

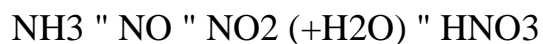
2 метода:

1. Перегонка разбавленной азотной кислоты. Но перегонкой может достигаться 68,4%, далее испарение и воды и кислоты. Перегонку азотной кислоты ведут в присутствии Серной кислоты (связывает воду), сама серная кислота разбавляется и становится 70%, её концентрируют или перегонкой, или SO_3 .

2. NO_2 , получают в производстве азотной кислоты, поглощают 98% азотную кислоту в поглотительной башне и получается 30% нитро-олеум (раствор NO_2 в азотной кислоте). Этот нитро-олеум растворяют и выделяют чистейший NO_2 . При обычных условиях N_2O_4 – жидкость, её смешивают с водой и в присутствии кислорода воздуха под давлением около 50 атм. Идёт реакция:



Проблемы и перспективы развития.



С 16-го начали получать, до этого из чилийской селитры.

1913 г. – в Царской России из чилийской селитры получают 18 тыс. тонн в год.

1914 г. – блокада всех дорог (I мировая война), Россия остаётся без селитры.

1915 г. – Андреев изобрёл способ получения из аммиака.

1916 г. – 1 завод в Донецке по производству азотной кислоты из аммиака.

1. Дороговизна катализатора (делается всё чтобы уменьшить унос, усовершенствовать способ улавливания каталитической пыли)

2. NO → NO₂, не весь NO удаётся перевести в NO₂, не переведённый NO не поглощается и выбрасывается в атмосферу.

Установки для улавливания NO громоздкие. Идёт загрязнение атмосферы – лисьи хвосты. Как их убрать?

1. $4\text{NO} + \text{CH}_4$ (природный газ) → $2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (t)

2. $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ (Pt)

Но не все заводы этим занимаются. Единичная мощность составляет 350 тонн в сутки азотной кислоты. Не исчерпаны все возможности. В будущем можно повысить единичную мощность до 1200 тонн в сутки азотной кислоты – выгодно. Революция в азотной кислоте: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$

Удобрения – вещества, которые содержат элементы, необходимые для питания растения (N, P, K).

1. органические - содержат питательные элементы в виде органических соединений (навоз, торф)

2. минеральные – вещества, которые содержат питательные вещества в виде неорганических соединений.

1. Жидкие (дешевле), перевозить и хранить их не выгодно.

2. Твёрдые:

а) гранулированные (в виде гранул) - используют больше, т.к. не слипаются при хранении. Труднее вымываются из почвы, не распыляются

б) негранулированные – дешевле.

По основному питательному элементу:

- фосфорные

- азотные

- калийные

По числу питательных элементов:

- простые (аморфная селитра)

- комплексные (2 или 3 питательных элемента)

Лекция №10

Азотные удобрения. Производство фосфорных и калийных удобрений

Производство Аммиачной селитры и карбамида.

Фосфорные удобрения. Производство простого суперфосфата.

Производство фосфорной кислоты. Производство двойного суперфосфата.
Производство преципитата.

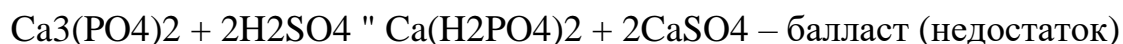
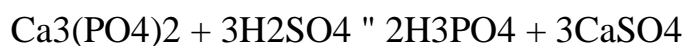
Калийные удобрения. Производство хлористого калия. Производство комплексных удобрений. Микроудобрения.

Основные азотные удобрения:

1. жидкий аммиак – 82% - ведущее место из всех удобрений
2. карбамид (мочевина) $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$; 46% - азот. Дорогое удобрение.
3. сульфат аммония $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Ухудшает структуру почвы.
4. аммиачная селитра $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$
5. калиевая и натриевая селитра $\text{KNO}_3, \text{NaNO}_3$. Дорого обходится.

Основные фосфорные удобрения:

1. простой суперфосфат



CaSO_4 – отделять не выгодно, дорого и тяжело

2. Двойной суперфосфат

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ Смешивают с фосфорной кислотой " чисто удобрение без балласта. Фосфорная кислота дороже серной " это удобрение дорогое.

3. Преципитат

$\text{CH}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4$ (водный раствор).
Можно использовать как в жидком состоянии, так и в гранулированном.

4. Фосфоритная мука.

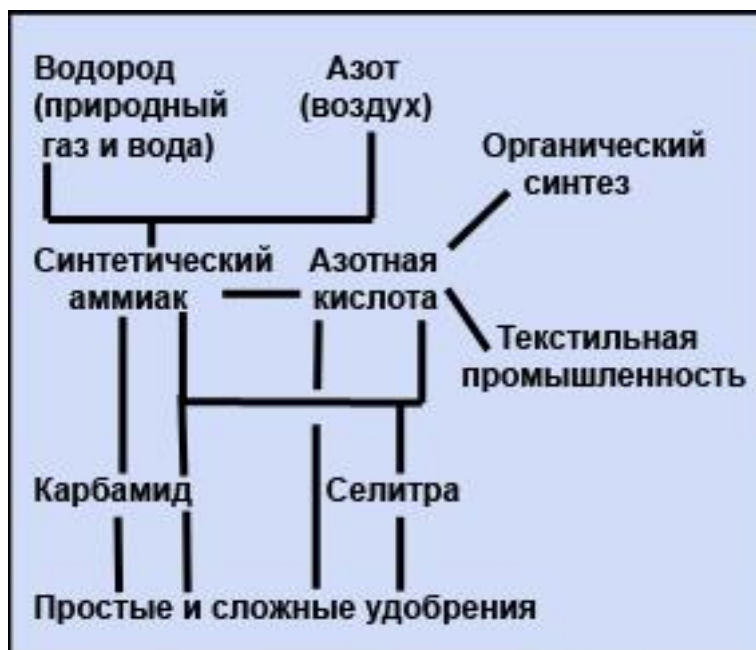
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ подвергается тонкому измельчению (как мука)

Основные калийные удобрения:

KCl

Получение: из сильвинита (KCl, NaCl)

Технология: отделение KCl от NaCl. Смесь нагревают до насыщения и охлаждают — KCl выпадает



Фосфорные удобрения

Фосфорные удобрения в зависимости от их состава в различной степени растворимы в почвенных растворах и, следовательно, неодинаково усваиваются растениями. По степени раст-

воримости фосфорные удобрения разделяют на водорастворимые, усвояемые растениями и нерастворимые фосфаты. К водорастворимым относятся простой и двойной суперфосфаты. К усвояемым, т. е. растворимым в почвенных кислотах, относятся преципитат, термофосфат, плавленные фосфаты и томас-шлак. Нерастворимые удобрения содержат трудноусваиваемые соли фосфора, растворимые только в сильных минеральных кислотах. К ним относятся фосфоритная мука, апатиты, костяная мука.

С ы р ь е м для производства элементарного фосфора, фосфорных удобрений и других соединений фосфора служат природные фосфаты: апатиты и фосфориты. В этих рудах фосфор находится в нерастворимой форме, главным образом, в виде фторапатита $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ или гидроксилapatита $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$.

А п а т и т ы сосредоточены в виде концентрированных месторождений. Самое крупное в мире месторождение апатитов находится в СССР на Кольском полуострове, в районе г. Кировска (Хибины). В этом месторождении апатиты залегают вместе с нефелином $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и другими минералами. Апатитонепфелиновую породу разделяют флотацией на апатитовый концентрат, содержащий 39—41% P_2O_5 , и нефелиновую фракцию, содержащую до 30% Al_2O_3 — сырье для алюминиевой промышленности.

Ф о с ф о р и т ы — порода осадочного происхождения, содержащая фосфор, главным образом, в виде фторапатита и различные примеси. Содержание P_2O_5 в обогащенных фосфоритах колеблется в пределах 20—30% P_2O_5 . В СССР имеется большое количество фосфоритных месторождений, среди них самое мощное в мире месторождение Кара-Тау в Казахстане. Часть фосфатного сырья используется непосредственно как удобрение в тонкоразмолотом виде под названием фосфоритная мука.

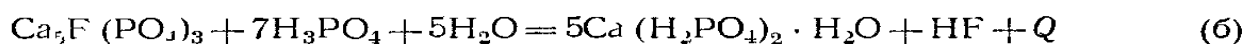
Для получения легкоусваиваемых фосфорных удобрений, применяемых на любых почвах, требуется перевести нерастворимые фосфорные соли природных фосфатов в водорастворимые или легкоусваиваемые соли. В этом и состоит основная задача технологии фосфорных удобрений. Растворимость фосфорнокислых солей повышается по мере увеличения их кислотности. Средняя соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ растворима лишь в минеральных кислотах, CaHPO_4 растворима в почвенных кислотах, а наиболее кислая соль $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ растворима в воде. В производстве фосфорных удобрений стремятся получить возможно большую часть фосфора в виде монокальцийфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Перевод нерастворимых природных солей в растворимые осуществляется разложением их кислотами, щелочами, нагреванием (термическая возгонка фосфора). Одновременно с получением растворимых солей стремятся получить фосфорные удобрения с возможно большей концентрацией фосфора.

Производство суперфосфата. Химическая промышленность выпускает простой и двойной суперфосфаты. Простой суперфосфат — самое распространенное минеральное удобрение, выпускаемое в наибольших количествах. Он представляет собой порошок (или гранулы)

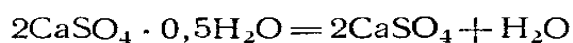
серого цвета, содержащий в основном монофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и сульфат кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. В состав суперфосфата входят примеси: фосфаты железа и алюминия, кремнезем, а также фосфорная кислота. Сущность производства суперфосфата состоит в разложении природных фосфатов серной кислотой. Процесс получения суперфосфата при взаимодействии серной кислоты с кальцийфторапатитом является многофазным гетерогенным процессом, протекающим в основном в диффузионной области. Этот процесс можно условно разбить на два этапа. Первый этап — это диффузия серной кислоты к частицам апатита, сопровождаемая быстрой химической реакцией на поверхности частиц, которая идет до полного израсходования кислоты, и кристаллизация сульфата кальция:



Второй этап — диффузия образовавшейся фосфорной кислоты в порах неразложившихся частиц апатита, сопровождаемая реакцией



Образующийся монокальцийфосфат находится сначала в растворе, при пересыщении которого начинает кристаллизоваться. Реакция (а) начинается сразу же после смешения и заканчивается в реакционной суперфосфатной камере в течение 20—40 мин в период схватывания и затвердевания суперфосфатной массы, которые происходят за счет сравнительно быстрой кристаллизации малорастворимого сульфата кальция и перекристаллизации полугидрата в ангидрит по уравнению реакции



Последующая стадия процесса — созревание суперфосфата, т. е. образование и кристаллизация монокальцийфосфата, происходит медленно и заканчивается лишь на складе (дозревание) при вылеживании суперфосфата в течение 6—25 суток. Малая скорость этой стадии объясняется замедленной диффузией фосфорной кислоты через образовавшуюся корку монокальцийфосфата, покрывающую зерна апатита, и крайне медленной кристаллизацией новой твердой фазы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Оптимальный режим в реакционной камере определяется не только кинетикой реакций и диффузией кислот, но и структурой образовавшихся кристаллов сульфата кальция, которая влияет на суммарную скорость процесса и качество суперфосфата. Ускорить диффузионные процессы и реакции (а) и (б) можно повышением начальной концентрации серной кислоты до оптимальной и температуры.

Зависимость степени разложения фосфатного сырья от концентрации исходной серной кислоты за определенный период времени (изохрона) представлена на рис. 29. Кривая имеет два максимума. При повышении концентрации серной кислоты в области разбавленных растворов и понижении концентрации в области концентри-

Производство экстракционной фосфорной кислоты и двойного суперфосфата. Фосфорная кислота является полупродуктом в производстве двойного суперфосфата, сложных концентрированных удобрений и других соединений фосфора. Фосфорную кислоту получают электротермическим и экстракционным методами, т. е. извлечением H_3PO_4 из природных фосфатов при помощи кислот.

Электротермический метод получения фосфорной кислоты основан на восстановлении фосфора из фосфата кальция при высоких температурах (1400—1600 °С) в электрических печах. Пары фосфора, выходящие из печи, окисляют (сжигают) с образованием пятиоксида фосфора, гидратацией которого получают фосфорную кислоту (так называемую термическую фосфорную кислоту). Основное преимущество электротермического способа перед экстракционным заключается в возможности получения фосфорной кислоты любой концентрации (вплоть до 100%-ной H_3PO_4) и высокой степени чистоты; сырьем для электротермической возгонки фосфора могут служить любые фосфаты, в том числе низкокачественные, без необходимости их обогащения. Однако велики расходные коэффициенты по электроэнергии: они значительно превышают расход электроэнергии при экстракционном способе производства фосфорной кислоты.

Двойной (тройной) суперфосфат получают разложением природных фосфатов 70—80%-ной фосфорной кислотой:



Двойной суперфосфат в отличие от простого состоит в основном из монокальцийфосфата и является концентрированным удобрением, содержащим 40—50% P_2O_5 , т. е. в 2—3 раза больше, чем простой. Аппаратурное оформление производства двойного суперфосфата примерно то же, что и при получении простого суперфосфата, т. е. различные типы смесителей фосфорной кислоты с фосфатным сырьем и камеры непрерывного действия. В некоторых схемах производства двойного суперфосфата затвердевание пульпы после смесителя происходит на ленточном транспортере, передающем продукт на склад. В так называемых бескамерных способах пульпа непосредственно из смесителей поступает в гранулятор и сушилку и полученный гранулированный продукт не требует дозревания.

Сернокислотное разложение фосфатов позволяет получать простые удобрения. Азотнокислое разложение фосфатов дает вытяжку, содержащую кальций, азот и фосфор, которая может быть переработана на концентрированные и сложные удобрения, в частности с добавкой калийных солей на тройное удобрение — нитрофоску.

2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ И ТИПОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА СОЛЕЙ

Производство солей включает два основных процесса: добычу природных солей и получение минеральных солей из природного минерального сырья или других видов сырья.

Добыча и переработка растворимых природных солей (галлургия) основана на сочетании процессов выщелачивания, выпаривания, кристаллизации и обезвоживания при обработке природных солевых растворов. Этими приемами достигается разделение солевых систем на индивидуальные соли. Научной основой галлургии служат работы Л. Г. Вант-Гоффа, Н. С. Курнакова и их школ по физико-химическому анализу солевых систем, в котором изучается связь между составом, состоянием и свойствами этих систем. Диаграммы растворимости позволяют установить условия кристаллизации солей из растворов (см. ч. I, гл. V).

Природные растворимые соли встречаются в виде солевых залежей или естественных растворов (рассолы, рапы) озер, морей и подземных источников. Основные составляющие солевых залежей или рапы соляных озер: хлорид натрия, сульфат натрия, хлориды и сульфаты калия, магния и кальция, соли брома, бора, карбонаты (природная сода). Советский Союз обладает мощными месторождениями природных солей. В СССР имеется более половины разведанных мировых запасов калийных солей (60%), более трети мирового запаса фосфорных солей и огромные ресурсы природного и коксового газа для получения азотнокислых и аммиачных солей (азотных удобрений). У нас есть большое количество соляных озер, рапа которых служит источником для получения солей натрия, магния, кальция, а также соединений брома, бора и др. Основными методами эксплуатации твердых солевых отложений являются горные разработки в коях и подземное выщелачивание. Выемку соли в коях ведут открытым или подземным способом в зависимости от глубины залегания пласта. Таким путем добывают каменную соль, сульфат натрия (тенардит), природные соли калия и магния (сильвинит, карналлит) и т. д. Подземное выщелачивание является способом добычи солей (главным образом поваренной соли) в виде рассола. Этот метод удобен, когда поваренная соль должна применяться в растворенном виде — для производства кальцинированной соды, хлора и едкого натра и т. п. Подземное выщелачивание ведут, размывая пласт водой, накачиваемой в него через буровые скважины. Естественные рассолы

Лекция 11. Технология производства синтетических моющих средств

План:

Физико-химические свойства поверхностно активных веществ.

Химия и технология поверхностно активных веществ.

Состав моющих средств и их производство.

Производство технологии мыла. Производство технологии стиральных порошков и др. моющих средств.

Современные СМС представляют собой сложные по составу многокомпонентные смеси (табл.). Основным компонентом являются синтетические моющие вещества и их смеси, которые уменьшают поверхностное натяжение воды, улучшают смачиваемость ткани, повышают эмульгирующую и пенообразующую способность СМС. В качестве основного компонента используются анионоактивные, катионоактивные, амфотерные и неионогенные поверхностно-активные вещества.

Анионоактивные ПАВ в воде диссоциируют на гидрофобный анион, обладающий моющим действием, и неорганический катион, не оказывающий моющего действия, но придающий СМС растворимость в воде. Это наиболее часто применяемая в производстве группа ПАВ. Практическое применение нашли также олефинсульфонаты, обладающие отличным моющим действием, в том числе в жесткой воде, что особенно важно для бесфосфатных моющих средств; гидроксioлефинсульфонаты; сульфонаты эфира жирной кислоты; алкилсульфаты и сульфаты оксиэтилированного жирного спирта. Они обладают отличным моющим действием и 100%-ной биоразлагаемостью. Широко применяются в рецептурах в Европе, США, Японии. В типичных российских составах применения не находят.

Катионоактивные ПАВ по объему производства значительно уступают анионоактивным и неионогенным, но благодаря своим ценным свойствам эффективно используются во многих областях, поэтому их выпуск возрастает. Наибольшее практическое применение (более 80 % выпуска) получили четвертичные аммониевые основания. Катионоактивные ПАВ используются как ингибиторы коррозии, антистатики, гидрофобизаторы, эмульгаторы, дезинфектанты. В сочетании с неионогенными ПАВ находят применение в моющих средствах, обладающих бактерицидным действием.

Типичные рецептуры СМС по данным Groups/ESA на 2000 г. (массовая доля, %)

Компоненты	Производители
------------	---------------

	Европейские страны	США	Япония	Страны Азии и Латинской Америки	Россия
Поверхностно-активные вещества					
алкилбензол сульфат	4-12	7-20	8-25	4-30	6-15
алкилсульфат	0-12	0-11	0-5	—	—
этоксилат оксо спирта	5-10	2-5	2-8	0,1-12	0 — 5*
алкилнонилфенолы	—	—	—	—	0-5
МЫЛО C ₂₀ ~ C ₂₂ или силиконы	1-3	0-0,5	1-12	0-4	0-3
Комплексообразователи (наполнители)					
цеолит 4А или Р	20-35	10-35	10-25	5-25	0-20*
триполифосфат натрия	—	—	—	10-23	10-35
карбонат натрия	5-20	10-35	10—28	7-45	5-30
Отбеливающая система					
перборат натрия	10-15	0-6	3-4	1-10	10-15
перкарбонат натрия	12-20	Нет данных	3-4	1-10	10-15
ТАЭД (тетраацетил-этилендиамин)	2-7	0-3	1-3	0,1-2,5	0-5*
оптические отбеливатели	0,1-0,3	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,1-0,3
Силикаты					
силикат натрия (жидкий)	0-10	1-15	0-16	2-20	2-8
слоистый силикат	0-15	—	19	—	—
Полимеры					
натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы	1	0-4	0,5	0-0,5	0,5-1,0
поликарбоксилат	1-4	1-6	1-5	0,3-3,5	0-3*
поливинилпирролидон	0,2-1	0,2-1	Нет данных	Нет данных	0-1*

Ферменты (протеаза, амилаза, липаза, целлюлаза)	0,3-1,5	< 1	< 1	< 1	0-1,5
Отдушка	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,5	0,1-0,3	0,1-0,3
Сульфат натрия	2-7	Нет данных	Нет данных	Нет данных	10-50

- Применяется редко.

Амфотерные ПАВ применяются для производства пеномоющих средств, в том числе шампуней для волос. Наиболее известен карбоксибетаин.

Неионогенные ПАВ представляют собой оксиэтилированные первичные жирные спирты, обладающие высокой биоразлагаемостью. Они отличаются хорошей смачивающей способностью, но низкими пенообразованием и пеноустойчивостью.

Критериями выбора ПАВ для производства СМС являются, с одной стороны, их функциональные свойства, и прежде всего моющая способность, с другой — все больше возрастающие экологические требования. Экологические свойства ПАВ (биоразлагаемость) дают основания подразделить поверхностно-активные вещества на три поколения:

- бионеразлагаемые или биоразлагаемые менее чем на 30%. К ним относятся тетрапропиленбензолсульфонат и все оксиэтилированные алкилфенолы;
- биоразлагаемые более чем на 80 %, но не до простейших неорганических веществ. К ним относятся линейные алкилбензолсульфаты;
- полностью биоразлагаемые соединения. Это алкилсульфаты, алкансульфонаты, олефинсульфонаты.

В некоторые рецептуры СМС вводят мыло (C_{20} — C_{22}), которое служит пеногасителем, так как в присутствии ионов кальция образует нерастворимый стеарат.

Щелочные (карбонат и силикат натрия) и нейтральные соли — электролиты, — гидролизуясь, создают щелочную среду, что ускоряет переход загрязнений из ткани в раствор, умягчают воду. Кроме того, анионоактивные моющие вещества проявляют свое действие только в щелочной среде. Однако щелочная среда отрицательно сказывается на сохранности изделий из шерстяных и синтетических волокон, поэтому щелочные электролиты вводят в основном в состав СМС для хлопчатобумажных и льняных тканей, причем окрашенные ткани предпочтительнее отстирывать с применением универсальных СМС, что

предотвращает обесцвечивание красителя. Силикат натрия замедляет коррозию металлических частей стиральных машин, усиливает антиресорбционную способность СМС, уменьшает гигроскопичность порошковых СМС. Карбонат натрия (кальцинированная сода) снижает антиресорбционную способность полифосфатов, поэтому его применение ограничено.

Нейтральные соли (сульфат и фосфат натрия) используются для улучшения сыпучести и растворимости СМС, а также в качестве водоумягчающего средства, увеличивающего моющую способность. Этот компонент входит во все виды СМС, но в наибольшем количестве присутствует в СМС для шерстяных, шелковых и синтетических тканей.

Современные моющие средства содержат до 35 % триполифосфатов, оказывающих более мягкое действие на ткани, так как число рН их раствора примерно равно 7. Это также необходимо для действия таких добавок, как ферменты (энзимы). Они входят в состав СМС для шерсти и шелка и СМС универсального действия, чтобы, прочно связав двух- и трехзарядные ионы металлов солей жесткости воды, устранить серый налет на тканях, появляющийся при образовании известкового мыла и других труднорастворимых соединений. При использовании триполифосфатов белье можно стирать без предварительного замачивания.

Кроме того, полифосфаты усиливают действие ПАВ. Десорбируясь на волокнах, молекулы полифосфатов отталкивают частицы грязи с поверхности ткани и вследствие электростатического отталкивания способствуют их переносу в моющий раствор. Однако они имеют существенный недостаток — загрязняют окружающую среду, поэтому в настоящее время продажа СМС, содержащих фосфатные соединения, запрещена в США, Европе и Японии, а фирмы-изготовители активно ищут заменители этих соединений. Возможно использование лимонной кислоты в виде цитрата натрия, нитрилотриацетата, оксикарбоновых кислот, полиакрилата и других полимеров. В России эта проблема пока не решена.

Карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), точнее, натриевую соль простого эфира целлюлозы и гликолевой кислоты, вводят в состав СМС для льняных и хлопчатобумажных тканей для предотвращения повторного осаждения загрязнений на поверхность ткани.

В растворе присутствует в виде аниона, обволакивающего частицы грязи и придающего им отрицательный заряд. В результате электростатического отталкивания отрицательно заряженной сорбированными анионами моющего вещества поверхности ткани и отрицательно заряженных частиц грязи повторного осаждения (ре-сорбции) частиц грязи на ткань не происходит, и ткань меньше застирывается. СМС для шерсти и

полиамидных волокон обладают хорошей антиресорбционной способностью и добавление к ним КМЦ не требуется. Для предотвращения посерения шерстяных и шелковых тканей в СМС добавляют поливинилпирролидон (до 1 %). В СМС для стирки изделий из тканей на основе синтетических и смешанных волокон КМЦ активно вытесняется поликарбоксилатами. Обладая всеми положительными свойствами КМЦ, они весьма эффективны для предотвращения зольности. Поликарбоксилаты используют не только в производстве средств для посудомоечных машин, чтобы предотвратить образование налета солей на посуде, но и в производстве жидких средств для стирки, а также таблетированных средств.

Моющая способность современных СМС лишь частично определяется количеством образующейся при стирке пены. Существуют ПАВ, не дающие пены, но отлично устраняющие загрязнения. Это неионогенные этоксилаты оксоспирта, доля которых в европейских рецептурах достигает 12 %.

Пена важна лишь при ручной стирке изделий из тонких тканей, трикотажа. Пенообразующая способность таких СМС обеспечивается введением стабилизаторов пены. В качестве стабилизаторов пены применяют алкилоламиды, которые не только увеличивают стабильность пены, но и суспензируют загрязнения, предотвращают их осаждение на ткани.

Обильная и устойчивая пена в моющих растворах существенно осложняет стирку в стиральных машинах барабанного типа. Поэтому растет выпуск малопенящихся средств и средств с регулируемым пенообразованием. В этом случае в состав СМС вводят пеногасители — водонерастворимые хлортриазиновые производные, мыло или силиконовые полимеры.

Для придания большей белизны изделиям белого цвета, изготовленным из тканей различной природы, в состав СМС вводят химические и оптические отбеливатели. Из химических отбеливателей чаще применяют перборат натрия. При температуре раствора выше 60 °С это вещество гидролизует, выделяя атомарный кислород, который и является белящим и дезинфицирующим агентом.

Химические отбеливатели довольно сильные окислители, они вступают в химическую реакцию с тканью и разрушают ее. Чтобы сохранить волокна от разрушения, к химическим отбеливателям добавляют силикат натрия. Химические отбеливатели обычно входят в состав СМС для хлопчатобумажных и льняных тканей. Что касается тканей из смешанных волокон, то их стирка при температуре раствора выше 60 °С вызывает их нежелательную усадку. Снижение температуры влечет за собой резкое уменьшение эффективности отбеливания.

В последние годы в состав моющей композиции вводятся соединения, ускоряющие распад перекисной соли при умеренной температуре. Наиболее часто в роли активаторов выступают органические вещества, молекулы которых содержат сложноэфирные и амидные группы. Например, фирма «Хенкель» выпустила на рынок порошковые СМС, содержащие тетраацетилгликольурил (ТАГУ), который значительно повышает отбеливающий эффект. Широко применяется как активатор пентаацетат глюкозы (ПАГ).

Практически все универсальные порошковые СМС содержат персоль (перборат или перкарбонат натрия), а также активирующую систему. Наиболее известна отбеливающая система ТАЭД (тетраацетилэтилендиамин). Она отличается высокими экологическими характеристиками и биоразлагаемостью, а также высоким содержанием активного кислорода и быстрым образованием активатора — надуксусной кислоты.

Чтобы устранить желтый оттенок неокрашенных тканей применяют оптические отбеливатели — бесцветные флуоресцирующие органические соединения, которые поглощаются тканями из раствора. Они входят в состав универсальных СМС, предназначенных для стирки шерстяных, шелковых и синтетических тканей. В качестве оптических отбеливателей применяют производные стильбена, кумарина и пиразолина, а также гидроксисианины. Они придают неокрашенным тканям особенно яркую белизну, а ткани окрашенные, частично утратившие цвет, приобретают после стирки особую яркость.

Оптические отбеливатели обладают способностью поглощать УФ-лучи в области 300 — 400 нм и преобразовывать их в видимые лучи с большей длиной волны (400 — 500 нм), лежащие в голубой и фиолетовой областях солнечного спектра. В случае полного отсутствия УФ-лучей (при искусственном освещении) эффект оптического отбеливания не проявляется. Следует учитывать, что не-растворившиеся оптические отбеливатели могут давать «светящиеся» пятна на одежде.

Без биодобавок СМС не обеспечивают полного удаления всех видов загрязнений. В процессе стирки они удаляют загрязнения жирового происхождения, но слабо действуют на следы белковых веществ, содержащих протеин (кровь, яичный белок, молоко). В этом случае на помощь приходят биодобавки — ферменты (энзимы). Например, протеолитические ферменты атакуют полипептидные группы в крупных молекулах протеина и разрушают их до небольших аминокислотных групп, которые легко удаляются с волокон при стирке.

В качестве протеолитических ферментов используются протеа-зы, катализирующие разложение белков до водорастворимых соединений,

которые можно удалить с ткани обычными средствами, а также амилазы — ферменты, гидролизующие углеводы, и липазы — ферменты, способствующие разрушению жировых загрязнений. Чтобы стабилизировать активность фермента при длительном хранении в присутствии компонентов СМС, применяют коллаген, сульфированные эфиры многоосновных карбоновых кислот.

Эффективность моющих средств с ферментами достигает максимума при температуре моющего раствора 40 — 45 °С и резко снижается при температуре 60 °С и более. Поскольку есть тенденция к уменьшению содержания фосфатов в моющих средствах, а значит, к повышению щелочности их растворов, растет производство сильно щелочноактивных ферментов. Решается проблема создания ферментов, устойчивых к окислению, что связано с присутствием в составе СМС отбеливателей.

В состав СМС иногда вводят антиэлектростатическое вещество (антистатик), которое снимает заряды статического электричества. В США предложен способ получения СМС с капсулированным антистатиком. Капсулы сорбируются во время стирки на ткани, а при сушке изделия разрушаются и выделяют антистатик, смачивающий ткань. В качестве антистатиков обычно используют неионогенные и катионоактивные ПАВ.

Для предотвращения слеживаемости СМС и улучшения их технологических свойств в рецептуры добавляют гидротропные вещества — щелочные соли алкилбензолсульфокилот: толуолсульфонат натрия, ксилолсульфонат натрия и др.

Для ароматизации моющих средств в их состав вводят парфюмерные отдушки. Причем их запах создается с учетом направления моды. Так, в 90-х годах популярными были запахи фруктового направления, особенно цитрусовой ноты, сейчас модными являются цветочные запахи. Неприятный запах порошковых СМС, содержащих ферменты, уменьшается или совсем устраняется введением катионоактивных агентов, например: диалкиламмоний галогенида, неорганического коллоидального материала — оксида кремния, алюмосиликатов.

В качестве дезинфицирующих добавок применяют кислотостойкие альдегиды, четвертичные аммониевые, фосфониевые и арсониевые соли, а также ПАВ, обладающие фунгицидным, бактерицидным или бактериостатическим действием.

Применение красителей основано на оптическом эффекте. Никакого химического действия на ткань они не оказывают. В рецептурах присутствуют ультрамарин, индиго, синтетические органические красители. Окрашенные СМС используют для стирки изделий из

натуральных и синтетических волокон. При этом ткань приобретает белизну, голубоватый или розоватый оттенок.

Определенное влияние на потребительские свойства СМС оказывают особенности их производства. Технология изготовления синтетических моющих средств включает приготовление композиций, сушку, фасовку и упаковку.

Приготовление композиции заключается в смешивании ПАВ с полезными добавками. Затем раствор фильтруют и пропускают через коллоидную мельницу для придания однородности. При распылении раствора в сушильной башне под давлением 30 — 50 ат и температуре 250 — 350 °С происходит сушка — порошки получают в гранулированном виде. Для производства моющих средств применяют метод кристаллизации: распылительные установки работают при низкой температуре в сушильной башне.

Основную массу порошковых СМС у нас в стране и за рубежом производят методом высокотемпературной распылительной сушки, обеспечивающим получение гранулированного продукта высокого качества. Однако этот метод отличается энергоемкостью, возможностью разложения триполифосфата натрия, большим расходом упаковочного материала, загрязнением окружающей среды пылью СМС из отработавшего воздуха.

Кроме небашенного способа производства порошковых моющих средств существуют также: сухое смешение исходных компонентов в смесителях (образующийся продукт, однако, содержит значительное количество пылевидной фракции), напыление жидких компонентов на сухую основу в механических смесителях (не нашел широкого применения), напыление жидких компонентов на сухую основу, находящуюся во взвешенном состоянии (может быть получен гранулированный продукт, по качественным показателям не уступающий продукту распылительной сушки, но при меньших затратах).

Наряду с порошковыми моющими средствами выпускают жидкие, которые лучше растворяются в воде, легко дозируются, их производство менее затратно.

Качество вырабатываемой продукции прямо зависит от повышения чистоты применяемого сырья — улучшения цвета, уменьшения содержания примесей; расширения производства полезных добавок и повышения их качества; совершенствования технологии производства СМС. Новые экологические требования привели к созданию технологий, альтернативных башенной, — таблетирование, экструзия, гранулирование, агломерирование в «кипящем» СМС и т.д. Получаемая при этом

продукция больше соответствует новым типам стиральных машин, не содержит наполнителя, требует меньше упаковочного материала.

Повышение спроса на моющие средства высокого качества, увеличение их потребления на душу населения выдвинули ряд требований к упаковке для СМС — эстетичной, экономичной, современной по технологии производства.

Порошковые СМС массой от 200 до 500 г для бытового потребления фасуются в основном в картонные пачки вместимостью по 1100 см³. Кроме того, используется так называемая экономичная упаковка по 1; 3 и 5 кг. Чем крупнее упаковка, тем меньше стоимость единицы массы. Такие упаковки удобны для больших семей.

Материал упаковки — картон или полимерная пленка. Картонные коробки могут быть с ручкой для удобства переноски, откидывающейся крышкой или с дозатором порошка. Широко распространена мелкая фасовка — содержимое пачки расходуется за одну стирку. Бумажные мешки по 10 — 25 кг предназначены для механизированных прачечных.

Оформление упаковки используется как рекламное средство. Цвет упаковки должен обеспечивать видимость товара в условиях особого освещения магазинов. В графическом оформлении отражаются специфические свойства товара. Например, высокая стабильность при хранении передается коричневым цветом. Текст на упаковке должен легко читаться. Сейчас все шире используется цветная фотография, демонстрирующая способ применения продукта.

Жидкие и пастообразные моющие средства фасуют в основном в полимерную тару — флаконы, банки, тубы, кюветы и др. Полимерная тара позволяет полностью автоматизировать ее производство, фасование моющих средств и их укладку. Оптимальной является вместимость 0,5 л; есть тенденция к увеличению объема фасовки. Жидкие СМС разливают в стеклянную или полиэтиленовую тару. Пастообразные СМС при температуре 60 — 80 °С разливают в банки из стекла, ламинированного картона или мягкой пластмассы по 300—500 г и охлаждают. Паста при этом загустевает. В последнее время как эффективная и удобная форма фасовки товаров бытовой химии, в том числе жидких СМС, используется аэрозольная упаковка.

Источник: <https://znaytovar.ru/s/Sostav-i-texnologiya-proizvodst.html>

Определённое влияние на потребительские свойства СМС оказывают особенности их производства. Технология изготовления синтетических моющих средств включает приготовление композиций, сушку, фасовку и упаковку.

Приготовление композиции заключается в смешивании ПАВ с полезными добавками. Затем раствор фильтруют и пропускают через коллоидную мельницу для придания однородности. При распылении раствора в сушильной башне под давлением 30 – 50 ат. и температуре 250 – 350 °С происходит сушка – порошки получают в гранулированном виде. Для производства моющих средств применяют метод кристаллизации: распылительные установки работают при низкой температуре в сушильной башне.

Основную массу порошковых СМС у нас в стране и за рубежом производят методом высокотемпературной распылительной сушки, обеспечивающим получение гранулированного продукта высокого качества. Однако этот метод отличается энергоёмкостью, возможностью разложения триполифосфата натрия, большим расходом упаковочного материала, загрязнением окружающей среды пылью СМС из отработавшего воздуха.

Кроме небашенного способа производства порошковых моющих средств существуют также: сухое смешение исходных компонентов в смесителях (образующийся продукт, однако, содержит значительное количество пылевидной фракции), напыление жидких компонентов на сухую основу, находящуюся во взвешенном состоянии (может быть получен гранулированный продукт, по качественным показателям не уступающий продукту распылительной сушки, но при меньших затратах).

Лекция №12. Тема: Технология производства стекла.

План темы

Общие свойства, классификации, виды и области применений силикатных материалов.

Стекло, их классификации и состав. Основные и вспомогательные материалы при производстве стекла. Печи варки стекла. Технология производства листовых окон в промышленности. Основные этапы приготовления стекла.

Методы Флоата и Фурко. Методы формовки стекла. Ситаллы, их свойства и получение..

.Начало промышленного производства стекла в России относится к первой половине 17 века. В 18 столетии наряду обычными стекольными были заложены хрустальные заводы – Дятьковский и Гусевский. На хрустальном Императорском и стекольном заводе в Петербурге освоены в конце 18 века варка свинцового хрусталя и алмазное гранение (имитация огранки бриллиантов).

Важную роль в развитии научного стеклоделия сыграла первая печатная работа, посвященная вопросам изготовления стекла. Эта книга «Об искусстве стеклоделия» была опубликована во Флоренции в 1612 Антонио Нери (1576-1614. Основателем научного подхода к производству стеклянных изделий в нашей стране был гениальный

М.В. Ломоносов. В своей мастерской Ломоносов (с помощниками) создал около 40 мозаик (сохранились 23 мозаики), из которых наиболее знамениты: «Нерукотворный Спас» (1753) и портрет Петра Первого (1755-1757), ныне находящиеся соответственно в Историческом музее и Эрмитаже. В портрете Елизаветы Петровны он применяет изобретенные им ярко-красную и зеленую смальты.

Значительный вклад в науку о стекле и разработку технологии его производства внесли Э. Г. Лаксман, С. П. Петухов, А. К. Чугунов, Д. И. Менделеев, В. У. Тищенко, Э. Г. Лаксман. Он создал новую технологию стеклоделия,

Великий химик Менделеев – автор глубоких идей о строении и физико-химической природе стекла. Наиболее ценным оказалось представление Д. И. Менделеева о полимерном строении «кремнеземного стекла». Согласно современным представлениям, отраженным в определении, данном комиссией по терминологии АН СССР, стеклом называются аморфные тела, полученные при переохлаждении расплава независимо от их химического состава и температурного интервала затвердевания, которые постепенно обладают механическими свойствами твердых тел. В настоящее время не существует универсальной теории строения стекла. Среди пользующихся известностью гипотез в этой области «ведущей», по мнению А.А. Аппена, следует признать «теорию аморфной вязаной структуры». Слово «вязаная» означает непрерывную «вязь», которую образуют простирающиеся в трех измерениях силикатные радикалы (Si_2O) В (простейшем случае SiO) составляющие скелет структуры..

Три с половиной тысячи лет назад египетские фараоны, награбив или получив в подарок иноземное добро, приказывали высекать на стенах храмов перечни поступивших богатств. Среди упоминаний о золоте, серебре, самоцветах непременно встречаются и записи о «сверкающем огненном драгоценном камне», то есть о стекле.

Химический состав оконного стекла отвечает формуле



Na_2O -12,9%,

CaO - 11,6%,

SiO_2 -75,5%.

Однако на практике наблюдается отклонение от этого стандарта. Современное стекло получают на основе многокомпонентных систем.

Самая распространенная система



Процесс стекловарения условно разделяют на несколько стадий:

- силикатообразование,
- стеклообразование,
- осветление,
- гомогенизацию и охлаждение («студку»).

На стадии *силикатообразования* происходит термическое разложение компонентов, с образованием силикатов. Стадия силикатообразования завершается при 1100-1200 С.

На стадии *стеклообразования* растворяются остатки шихты, и удаляется пена, расплав становится прозрачным; стадия протекает, при температуре 1150-1200 С.

На стадии *осветления* при температуре 1500-1600 С уменьшается степень пересыщения стекломассы газами, в результате чего пузырьки больших размеров поднимаются на поверхность стекломассы, а малые растворяются в ней. Для ускорения осветления в шихту вводят осветлители.

Одновременно с осветлением идет *гомогенизация* – усреднение стекломассы по составу. Неоднородность стекломассы обычно образуется в результате плохого перемешивания компонентов шихты.

Последняя стадия стекловарения - *охлаждение* стекломассы («студка») до вязкости, что соответствует температуре 700-1000 С. Главное требование при «студке» - непрерывное медленное снижение температуры без изменения состава и давления газовой среды; при нарушении образуются мелкие пузыри.

С 6 в. центры художественного стеклоделия сосредоточились в Византии, где процветала выделка цветного непрозрачного стекла для посуды и смальт. В средней вековой Западной Европе эпохи *готики* важнейшей областью искусства, стимулировавшей развитие вкуса к художественному стеклу, было изготовление витражей. На востоке в 12-14 вв. производством стеклянных изделий славилась Сирия.

В 15-16 вв. ведущее значение в декоративно-прикладном искусстве Европы приобрело *венецианское стекло*. Венецианское стекло- застывшая музыка ...

Венецианское стекло – это тяжелые цветные кубки, расписанные эмалью, и тонкие, прозрачные, как воздух, бокалы, это и нежные вазы, и стеклянные сосуды, очень похожие на фарфор; это и сверкающие, как драгоценные камни, люстры, зеркала, витражи.

О материале, сочетающем в себе столь разнообразные свойства, раньше и не мечтали. Ситалл ждут и строители, и химики, и машиностроители. И когда будут сооружены ситалловые заводы, появятся вечные тротуары и дороги, трубы для самых едких кислот и щелочей, красивые и дешевые детали машин и станков, подоконники, ступени, полы, раковины – разноцветные, яркие, незнающие износа.

Но самое интересное то, что ситалл можно вырабатывать «из ничего» - из отходов металлургической промышленности. Стекольное сырье (кварцевые пески, песчаники и кварциты).

Стекло - это материал, получаемый при остывании неметаллического расплава в виде аморфного, изотропного, хрупкого, в различной степени прозрачного твердого продукта. В отличие от кристаллических тел стекло при нагревании не плавится, а постепенно размягчается, переходя в высоковязкое тягучее, а затем и в жидкое состояние. Этот процесс обратим при охлаждении жидкой массы. При определенных температурных условиях стекло обнаруживает склонность к кристаллизации. Среди различных видов неорганического стекла господствующим является стекло, полученное на основе кремнезема (так называемое силикатное стекло). Стекло, содержащее только кремнезем и не более 1% различных примесей, называется кварцевым.

В соответствии с назначением стекольная промышленность выпускает разнообразную по своему ассортименту продукцию: листовое стекло, стеклотару, бытовое стекло (посуду), стекла специального назначения (оптическое, электровакуумное, химико-лабораторное, жаростойкое и др.), стекловолокно и т. д. В табл. 36 приведен химический состав некоторых промышленных стекол.

Таблица 36. Примерный химический состав некоторых промышленных стекол (мас.%)

	Виды стекол							
	оконное	посудное	бутылочное	хрусталь	химико-лабораторное	термостойкое "пайрекс"	электровакуумное	стекловолоконное
SiO ₂	70-72	70-74	74-75	55-57	68-69	80-81	72-73	54-55

Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	1-2	0-2	1-2	-	3-4	1-2	1-2	14-15
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	11-12	-	9-10
CaO	7-8	5-10	5-6	-	7-8	0-1	5-6	15-16
MgO	3-4	0-4	3-4	-	3-4	-	3-4	4-5
BaO	-	-	-	-	3-4	-	-	-
PbO	-	-	-	30-35	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	0-1
Na ₂ O	14- 15	15-17	15-16	-	10-11	3-4	16-17	-
K ₂ O	1-2	-	-	10-13	2-3	1-2	0-1	-

В последние годы вырос спрос на кварцевое стекло для получения волоконисто-оптического кабеля. Как потенциальный материал перспективных систем хранения информации кварцевое волокно превосходно: в его 1 г помещается 50 Гб информации.

Современная технология получения стекла включает ряд последовательных операций: подготовку необходимых сырьевых компонентов, их смешивание в определенных соотношениях в однородную шихту в соответствии с требуемым химическим составом, варку шихты в стекловаренных печах для получения однородной жидкой стекломассы, доведение этой стекломассы до оптимальной для формования изделий температуры и вязкости, формование изделий, постепенное охлаждение (отжиг) полученных изделий для ликвидации внутренних напряжений, обработку (термическую, химическую, механическую) отформованных изделий.

Сырьевые материалы, используемые в производстве стекла, подразделяют на главные и вспомогательные. К главному сырью относятся кремнезем (обычно в виде кварцевого песка или молотого кварца), борный ангидрит (в виде буры или борной кислоты), фосфорный ангидрит, оксид алюминия (в виде глины, каолина, полевошпатовых пород или чистого глинозема), оксиды щелочных металлов (в виде поташа, соды или безводного сульфата натрия, Li-содержащих минералов) и др.

К вспомогательным сырьевым материалам относят всевозможные осветлители (сульфаты натрия и алюминия, хлористый натрий и другие, способствующие удалению пузырей), обесцвечиватели (для окисления соединений железа), красители (оксиды различных металлов), глушители (различные фтористые соединения, рассеивающие свет, для получения белых малопрозрачных стекол) и восстановители (углеродистые вещества).

Для варки высококачественных бесцветных стекол кварцевый песок очищают физическими или химическими методами, причем размер его зерен должен находиться в пределах 0,1-0,5 мм.

Стекловарение ведется при температурах 1400-1600°С; в нем выделяется три стадии: провар, или собственно варка, когда происходят химическое взаимодействие между компонентами шихты и образование вязкой массы; очистка, или осветление, - удаление пузырьков и растворение остаточных кварцевых зерен; студка - охлаждение стекломассы до оптимальной температуры для получения из нее изделий.

Изготовление стекольных изделий из стекломассы производится специальными стеклоформовочными машинами методом прессования, прессовыдувания, выдувания, вытягивания, прокатки, отливки и моллирования.

Помимо обычных силикатных стекол продукцией стекольной промышленности являются растворимое стекло и ситаллы. Растворимое, или жидкое, стекло (применяется преимущественно в виде водных растворов) представляет собой расплав чистых силикатов натрия или калия или их смеси. Его состав выражают формулой $R_2O \cdot mSiO_2$ (где R_2O - Na_2O или K_2O). Благодаря отсутствию оксидов кальция и магния это стекло растворимо в воде. Его также получают в стекловаренных печах в виде силикоглыбы или силиката-гранулята. Заданная растворимость жидкого стекла определяется кремнеземным модулем SiO_2 (2-4,5), подбираемым шихтовкой кварцевого песка содой, или сульфатом натрия, или углем. Растворимое стекло применяют в электроизоляционной и лакокрасочной промышленности, для упрочнения грунтов, при изготовлении огнеупорных цементов, при флотации руд и т.д.

Стекло известно уже несколько тысячелетий. Первые упоминания о стекле связываются с находками из Древнего Египта датированными 7000 годами до нашей эры - стеклянными бусами и амулетами. А первые стекольные заводы начали появляться только в XVIII веке.

Стекло представляет собой находящуюся в застывшем состоянии жидкость. Это - аморфное вещество, которое не обладает в твердом состоянии свойствами кристаллического вещества. Основными компонентами, образующими стекло, являются :

- кварцевый песок (69 - 74%),
- сода (12 - 16%),
- известняк
- доломит (5 - 12%)
- и в небольших процентных соотношениях некоторые другие компоненты.

Кроме основных сырьевых компонентов можно вводить различные добавки, например, для окрашивания стекла в желаемый цвет или для изменения других свойств стекла.

Технология получения листового стекла в основном базируется на двух основных методах : Фурко и Флоат.

В 1902 году Эмиль Фурко разработал метод машинной вытяжки стекла. При этом способе стекло вытягивается из стекловаренной печи в виде непрерывной ленты между двумя прокатными валиками, поступает в шахту охлаждения, где режется на отдельные листы. На сегодняшний день в Европе метод Фурко практически не применяется, его вытеснил более совершенный Флоат - метод.

Флоат - метод был разработан в 1959 году фирмой "Пилкингтон". При этом процессе стекло поступает из печи плавления в горизонтальной плоскости в виде плоской ленты через ванну с расплавленным оловом на дальнейшее охлаждение и отжиг. Преимуществами этого метода по сравнению со всеми предыдущими являются стабильная толщина стекла, высокое качество поверхности стекла, не требующее дальнейшей полировки, отсутствие оптических дефектов в стекле, высокая производительность процесса.

Наибольший размер получаемого стекла, как правило, составляет 5000-6000мм X 3210мм, а толщина листа может быть от 2мм до 25мм. В массе выпускаемого стекла в последнее время значительно возрастает доля функционального (с особыми свойствами) и декоративного стекла. Связано это с тем, что обычное стекло, применяемое в архитектуре не отвечает современным требованиям. В настоящее время к нему предъявляются чрезвычайно высокие требования по теплосбережению, механической прочности, спектральному диапазону пропускаемого излучения и т. д. Флоат - метод позволяет придавать стеклу некоторые необходимые свойства на стадии его производства.

Ситаллы - это микрокристаллические материалы, получаемые путем принудительной кристаллизации стекла. Микрокристаллическая структура предопределяет их высокую механическую и термическую прочность. Получены ситаллы, обладающие кратковременной жаростойкостью до 3000°С, выдерживающие резкую смену температур от 1000 до 0°С, обладающие свойствами чугуна и высоколегированных сталей. Освоена технология разливки расплавленного стекла в различные формы или его прокатки с последующей или одновременной ситаллизацией, что позволяет изготавливать различные конструкционные материалы, обладающие ценными свойствами.

Как уже отмечалось, основной компонент стекольной шихты (кремнезем) поступает в производство в виде кварцевого песка или молотого кварца,

причем последний получают главным образом за счет измельчения кварцевых песчаников и кварцитов.

Главное требование стекольной промышленности к этому сырью - его чистота, определяемая содержанием SiO_2 , а также вредных примесей TiO_2 , Fe_2O_3 и других хромофоров; второе требование - гранулометрический состав (наиболее оптимальный размер зерен 0,1-0,5 мм). При оценке соответствующих месторождений решается вопрос об обогатимости сырья, то есть удалении или снижении содержания в нем вредных примесей.

Самое чистое кварцевое сырье, используемое для получения кварцевых и оптических стекол и представленное жильным и гранулированным кварцем, рассмотрено в [гл. 13.1](#).

ЛЕКЦИЯ №13 ПРОИЗВОДСТВО СВЯЗЫВАЮЩИХ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

СВЯЗЫВАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ, ОТВЕРДЕВАЮЩИЕ НА ВОЗДУХЕ. ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

План темы:

Связывающие материалы. Цемент, его свойства и виды. Отвердывание массы цемента.

Керамические материалы. Технологии производства фарфорных и фаянсовых изделий.

Огнеупорные материалы, их виды, свойства и применение Методы производства цемента в промышленности.

1. ВИДЫ И ПРИМЕНЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ СИЛИКАТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В технологии силикатов рассматривается искусственное получение различных минералов или их смесей и изделий из них, а также стекол и изделий из них. Материалы и изделия, вырабатываемые силикатной промышленностью, обладают разнообразными ценными техническими свойствами. Свойства большинства силикатов обусловлены особым строением их молекул, основным структурным элементом которых является тетраэдрическая группа SiO_4^{4-} . Для этой структуры характерна высокая прочность связи между Si^{4+} и O^{2-} , благодаря которой большинство силикатов обладает высокой твердостью и тугоплавкостью. Общими для большинства силикатов свойствами являются химическая устойчивость, огнеупорность, а также сравнительная дешевизна вследствие доступности сырья.

Сырье для силикатной промышленности широко распространено в природе в виде горных пород: глин, мергелей*, известняка, мела, доломита, кварцевого песка, туфа, трепела, кварцита, полевых шпатов, нефелина и т. п. Кроме природных сырьевых материалов для производства силикатов применяются различные искусственные и синтетические материалы, получаемые в промышленности: сода, бура, сульфат натрия, окислы и соединения различных металлов и т. п. Как сырье для силикатной промышленности могут быть использованы также отходы заводов черной и цветной металлургии и ряда химических заводов: доменный шлак, сланцевая зола, нефелиновый шлак глиноземного производства и т. п. В настоящее время технология силикатов включает получение многих минералов и изделий, не содержащих кремнезема и его соединений, например, получение высокоогнеупорных окислов и специальных изделий из них — керметов, магнезиальных, хромомагнезиальных и графитовых огнеупоров, воздушных вяжущих веществ (гипс, известь). Производство этих материалов и изделий условно относят к технологии силикатов из-за сходства применяемых методов производства.

Продукция силикатной промышленности имеет огромное значение для народного хозяйства, причем виды ее изделий чрезвычайно разнообразны. Силикатная промышленность разделяется на ряд

* Мергелями называют осадочные горные породы, переходные от известняков и доломитов к глинам и содержащие 50—80% CaCO_3 и MgCO_3 , 20—50% глинисто-песчаного материала.

самостоятельных отраслей, главными из которых является производство керамики и огнеупоров, вяжущих веществ, стекла и ситаллов.

К е р а м и к о й называют изделия, изготовленные из керамических масс (смесей различной влажности, как правило, включающих глину) формованием или отливкой с последующей сушкой и обжигом до спекания. В соответствии с главными областями их применения керамические материалы и изделия можно разделить на следующие основные группы:

1. Строительная керамика — изделия, предназначенные главным образом для кладки зданий и сооружений. К этой группе относятся строительный кирпич — обычный и пустотелый, кирпичные блоки, кровельная черепица, дренажные трубы, каменный товар (глиняный кирпич, керамические плитки для полов, канализационные трубы и т. п.).

2. Облицовочные материалы — изделия, предназначенные для внутренней и наружной отделки зданий: облицовочные кирпичи и плитки, печные изразцы.

3. Огнеупоры — материалы, сохраняющие свои механические свойства при высоких температурах (выше 1000°C) и предназначенные для постройки различных частей промышленных печей, топков и аппаратов, работающих в условиях высокотемпературного нагрева.

4. Тонкая керамика — группа изделий, главным образом фарфоровых и фаянсовых, применяющихся в различных областях; в быту (хозяйственная посуда, умывальники, раковины, художественно-декоративные изделия), в электротехнике (электротехническая керамика), в лабораторной технике (химическая посуда и аппаратура) и т. п.

5. Специальная керамика — группа изделий со специальными свойствами, которые применяются в радио- и авиапромышленности, приборостроении и т. п.

В технологии керамических изделий различают грубую керамику, к которой относятся строительные материалы и огнеупоры, изготовленные из грубозернистых керамических масс, обладающие пористым черепком с неоднородной структурой, и тонкую керамику, к которой относятся спекшиеся или мелкопористые изделия с однородной структурой черепка: фарфор, фаянс, специальная керамика. Сырьем для производства керамики служат: а) пластичные материалы — глины; б) непластичные (отошающие) добавки — кремнеземистые (кварц, песок), измельченный шамот и другие и в) плавни и минерализаторы, т. е. вещества, добавление которых способствует появлению жидкой фазы, — полевого шпата $[(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2]$, карбонаты (CaCO_3 , MgCO_3) и др.

В я ж у щ и м и называют порошкообразные минеральные вещества, образующие при смешении с водой (затворении) пластичную, удобную для формования массу, которая со временем затвердевает в прочное, камневидное тело. По основному назначению и свойствам вяжущие вещества делятся на три группы: воздушные,

способные твердеть и сохранять прочность только на воздухе, гидравлические, способные твердеть и сохранять прочность также и в воде, и кислотоупорные, которые после твердения устойчивы к действию минеральных кислот. К воздушным вяжущим веществам относятся воздушная известь, гипсовые и магнезиальные вяжущие. Эти материалы применяются для приготовления строительных и штукатурных растворов (известь), строительных и архитектурно-декоративных деталей (гипс, магнезиальные вяжущие). Гидравлические вяжущие вещества имеют несравненно большее значение, чем воздушные, и применяются для изготовления сборных бетонных и железобетонных конструкций и деталей надземных, подземных и гидротехнических сооружений из бетона. К гидравлическим вяжущим относятся гидравлическая известь, роман-цемент, портланд-цемент, цементы с различными добавками (пуццолановый цемент, шлакопортланд-цемент, глиноземистый цемент и т. п.). Цемент — наиболее крупнотоннажный продукт силикатной промышленности, широко применяемый для строительства жилых домов, промышленных зданий и других сооружений.

В строительной практике вяжущие вещества применяются в виде строительных смесей нескольких типов: цементного теста — смеси вяжущего вещества с водой, строительных растворов — смеси вяжущего вещества, воды и мелкого наполнителя (песка) и бетонной смеси — смеси вяжущего вещества, воды, мелкого и крупного наполнителей (песок, гравий, щебень). Отвердевшая бетонная смесь называется бетоном; бетон, армированный сталью, — железобетон. Сырьем для производства вяжущих веществ служат природные материалы и некоторые промышленные отходы. Из природных материалов используются гипсовые породы (гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрит CaSO_4), известковые породы (известняк, мел, доломит), глинистые породы — глины и мергели, кварцевый песок, бокситы. Из промышленных отходов для производства вяжущих материалов применяют металлургические шлаки, нефелиновый шлак глиноземного производства, шлак производства едкого натра, содержащий CaCO_3 , колчеданный огарок и т. п.

2. ТИПОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТОВ

В технологии различных силикатных материалов имеется много общего, поскольку физико-химические основы большинства силикатных производств сходны. Технологические схемы производства различных силикатов (керамических изделий, огнеупоров, вяжущих веществ), как правило, складываются из однотипных процессов и операций. К ним относятся чисто механические операции: дробление, размол, смешение твердых материалов при подготовке сырьевой смеси и физико-химические процессы, происходящие при высокотемпературной обработке шихты, с образованием тех или иных минералов или их смесей. Подготовка сырьевой смеси в производстве силикатов должна обеспечить высокую интенсивность последующих высокотемпературных процессов обжига, спекания или плавления с получением материалов или изделий с заданными составом и свойствами. Для этого производятся тонкое измельчение твердых сырьевых материалов, точный расчет и дозировка их, тщательное перемешивание шихты, ее увлажнение и брикетирование или формование и сушка отформованных изделий, способствующая сохранению однородности шихты, а также формы изделия при обжиге (производство керамики).

Центральной стадией производства всех силикатов является высокотемпературная обработка шихты, при которой происходит синтез минералов и образование стекла (или стекловидной фазы в спекшемся материале). Поэтому для технологии силикатов особо важное значение имеет исследование физико-химических основ процессов, протекающих при нагревании силикатной шихты. В технологии силикатов в качестве кислотных окислов наиболее часто применяются SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , а в качестве основных окислов — Na_2O , K_2O , CaO , MgO и др. При нагревании силикатной шихты, включающей эти окислы (в виде карбонатов, алюмосиликатов, гидроксидов), последовательно происходят следующие элементарные процессы: удаление влаги физической и гидратной, кальцинация (удаление конституционной воды и CO_2), разрыхление кристаллических решеток, их перестройка вследствие полиморфных

102

вов в определенных условиях дает не кристаллическое, а аморфное вещество — стекло. Для многих готовых силикатных материалов или изделий характерно присутствие в них стеклообразной фазы.

Д и а г р а м м ы с о с т о я н и я и к р и в ы е н а г р е в а - н и я широко применяются для исследования поведения сложных силикатных систем. При нагревании и охлаждении пользуются кривыми нагревания и диаграммами состояния, которые строят по опытным данным, выражая основное свойство системы — температуру плавления или кристаллизации как функцию состава.

Диаграммы состояния дают наиболее ясное представление о взаимодействиях между компонентами и новыми соединениями, твердыми и жидкими фазами. При помощи диаграмм определяют химический состав отдельных фаз, температуры начала и завершения процессов плавления и кристаллизации, изменение соотношения между жидкими и твердыми фазами. В промышленной практике при помощи диаграмм состояния и кривых нагревания составляют шихту для обжига, спекания или расплавления, определяют температурный режим в различных зонах печи, время выдержки при каждой температуре и т. п.

Кремнезем может существовать в различных формах: в кристаллических в виде α - и β -кварца, α -, β - и γ -тридимита или α - и β -кристобалита * и одной некристаллической — кварцевое стекло. Каждая из этих форм имеет техническое значение и в свою очередь имеет ряд модификаций, устойчивых в определенных температурных пределах. При изменении температуры происходят полиморфные превращения форм и модификаций кремнезема, которые определяют ход высокотемпературной обработки силикатной шихты и свойства получаемых изделий.

Превращения модификаций кремнезема можно проследить по диаграмме состояния (рис. 42), которая показывает устойчивость модификаций кремнезема в зависимости от температуры. Устойчивость модификации определяется по упругости пара, которая для наиболее устойчивой модификации при заданной температуре минимальна. Каждая кривая диаграммы отвечает одной из четырех форм кремнезема. Пунктирные кривые соответствуют неустойчивому состоянию данной модификации, а сплошные — стабильному. Из диаграммы (рис. 42) видно, что наиболее распространенная в природе форма кремнезема — кварц — устойчива до 870°C , где эта кривая пересекается с кривой тридимита. При 573°C β -кварц переходит в α -кварц, который после 870°C становится неустойчивой модификацией вплоть до 1600°C , т. е. до расплавления. Перехода α -кварца непосредственно в тридимит без специальных добавок практически не происходит. В равновесных условиях α -кварц претерпевает ряд сложных превращений, частично переходя при 1200 — 1470°C в кристобалит (через метастабильную фазу α -кристобалита, называемую метакристобалитом). Остальные формы кремнезема ниже

* Стабильная форма при наиболее высоких температурах обозначается α , следующая форма, возникающая по мере охлаждения, обозначается β и т. п.

870°C неустойчивы. Наиболее важная для практики модификация α -тридимит (т. пл. 1670°C) устойчива в интервале 870 — 1470°C , после чего медленно переходит в α -кристобалит, обладающий максимальной температурой плавления (1713°C). Кристобалит устойчив лишь выше 1470°C в модификации α -кристобалита.

превращений, диффузия реагентов, образование твердых растворов, спекание, плавление, кристаллизация из расплавов, возгонка и, наконец, образование эвтектик и новых химических соединений, сопровождающее многие из этих процессов.

Реакции в твердой фазе. Одним из этапов минералообразования при нагревании шихты являются процессы, протекающие в твердой фазе. Процессы получения многих керамических изделий, а также цементов происходят за счет взаимодействия между твердыми веществами при температурах ниже температуры появления заметных количеств расплава. При нагревании шихты в твердой фазе происходит изменение кристаллических решеток, образование твердых растворов, диффузия и химические реакции. При отсутствии жидкой или газовой фазы диффузия реагентов и химические реакции идут с очень малыми скоростями. Фактически в промышленных условиях реакции в кристаллических смесях происходят при участии жидких и газовых фаз, образовавшихся в небольших количествах в результате диссоциации, возгонки и плавления кристаллов. Плавление часто происходит благодаря присутствию в твердой смеси добавки или примеси плавня (минерализатора), образующего легкоплавкие эвтектики с компонентами смеси. При дальнейшем нагревании смеси твердых веществ появляются заметные количества жидкой фазы, в результате чего скорости диффузии и химических реакций возрастают. Окончательное формирование минералов заданного состава заканчивается при спекании или расплавлении нагреваемой смеси и охлаждении расплава.

С п е к а н и е — важнейший процесс, происходящий при нагревании смеси твердых веществ. В технологии силикатов оно служит завершающим этапом обжига керамики, огнеупоров и цемента; в результате спекания окончательно формируется прочный керамический черепок или минералы цементного клинкера.

Различают спекание в твердой фазе и жидкостное спекание с участием жидкой фазы. Сущность спекания в твердой фазе заключается в заполнении свободного пространства внутри зерен (пор) и между зернами веществом. Заполнение происходит в результате повышенной подвижности частиц в кристаллической решетке при высоких температурах. Одновременно происходит рекристаллизация зерен, т. е. рост одних кристаллов за счет других. Скорость твердофазного спекания зависит от величины зерен и степени совершенства кристаллической решетки и увеличивается с повышением степени измельчения и дефектности кристаллов. Спекание с участием жидкой фазы, наиболее характерное для промышленной практики, является диффузионным процессом и зависит от количества и свойств расплава, заполняющего пространство между зернами. Скорость спекания возрастает с уменьшением вязкости расплава и увеличением его смачивающей способности. При спекании в результате появления жидких фаз и взаимодействий между компонентами спека или расплава образуются новые химические соединения.

При охлаждении спекшихся материалов могут образоваться прежние или новые кристаллические решетки. Охлаждение распла-

3. ПРОИЗВОДСТВО ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТА

Портланд-цемент занимает первое место среди всех вяжущих веществ по масштабам производства и потребления (в среднем около 50% общего выпуска цемента). Портланд-цемент изготовляется из сравнительно доступного и дешевого сырья; изделия из него обладают высокой механической прочностью, полной воздухоустойчивостью, высокой морозостойкостью, быстро твердеют как на воздухе, так и под водой. Портланд-цемент представляет собой смеси минералов — трехкальциевого силиката $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, трехкальциевого алюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, трехкальциевого алюмоферрита $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, свободных окисей кальция CaO и магния MgO .

Технологическая схема и оборудование производства портланд-цемента являются типичными для технологии большинства вяжущих материалов. Портланд-цемент получают обжигом до спекания (максимальная температура обжига $1400\text{—}1450^\circ\text{C}$) точно дозированной смеси глины и карбоната кальция с последующим тонким измельчением полученной спекшейся массы, называемой клинкером. Соотношение основных минералов, составляющих порт-

ланд-цементный клинкер, колеблется в следующих пределах (вес. %): $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 42—60; $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 15—35; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 5—14; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 10—16. В заводской практике при расчете шихты исходят из заданных процентных соотношений главнейших окислов в клинкере. Эти соотношения называются модулями — силикатным модулем n и глиноземным модулем p :

$$n = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3}, \quad (V.1)$$

$$p = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}, \quad (V.2)$$

$$\text{КН} = \frac{(\text{CaO}_{\text{общ}} - \text{CaO}_{\text{своб}}) - (1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3)}{2,8(\text{SiO}_{2\text{общ}} - \text{SiO}_{2\text{своб}})}. \quad (V.3)$$

Главной характеристикой минералогического состава клинкера портланд-цемента служит коэффициент насыщения КН кремнезема известью, выражающий отношение количества извести, оставшейся в клинкере после образования $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и CaSO_4 , к количеству извести, необходимому для связывания кремнезема в виде $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Пользуясь заданными модулями и КН, а также данными химического анализа сырьевых материалов — известняка и глины, рассчитывают их весовое соотношение в шихте. Для портланд-цемента коэффициент насыщения составляет 0,8—0,95. Чем меньше КН, тем больше содержание в клинкере $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и тем ниже активность цемента.

Производство портланд-цемента складывается из двух самостоятельных процессов: а) производство полуфабриката — клинкера, включающее подготовку сырьевой смеси и ее обжиг, и б) помол клинкера с добавками, складирование и упаковка портланд-цемента. Существуют два способа подготовки сырьевой смеси — мокрый и сухой; в соответствии с этим различают мокрый и сухой способы производства портланд-цемента. Мокрый способ отличается подготовкой сырых материалов в присутствии воды, а по сухому способу материалы размалывают и перемешивают в сухом виде. В настоящее время мокрый способ наиболее распространен в СССР и за рубежом.

Схема производства портланд-цемента по мокрому способу приведена на рис. 47. Известняк дробят в дробилках, дробленый известняк подается в трубные мельницы, где происходит совместное тонкое измельчение известняка и глины, подаваемой в виде жидкой массы из глиноболтушек. Из мельниц сырьевой шлам подается в железобетонные резервуары с мешалками или с пневматическим перемешиванием смеси, называемые шламбассейнами. В шламовых бассейнах производится хранение и корректировка сырьевой смеси, т. е. смешение шламов разного химического состава для получения требуемого соотношения компонентов. Сырьевая смесь обжигается в барабанных вращающихся печах. Печь отапливается угольной пылью, газообразным топливом или мазутом, причем топливо сжигается внутри печи. Сырьевой шлам, подаваемый в печь из горизонтального шламбассейна,

движется противотоком горячим толочным газам. При этом последовательно происходит испарение воды, дегидратация минералов, диссоциация известняка и реакции между образующимся основным оксидом CaO и составляющими глиняного компонента SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . В зоне спекания при 1450°C окончательно формируется цементный клинкер. Полученный клинкер охлаждается холодным воздухом в колосниковых холодильниках до $50\text{--}60^\circ\text{C}$. В этих холодильниках, расположенных под печами, зерна клин-

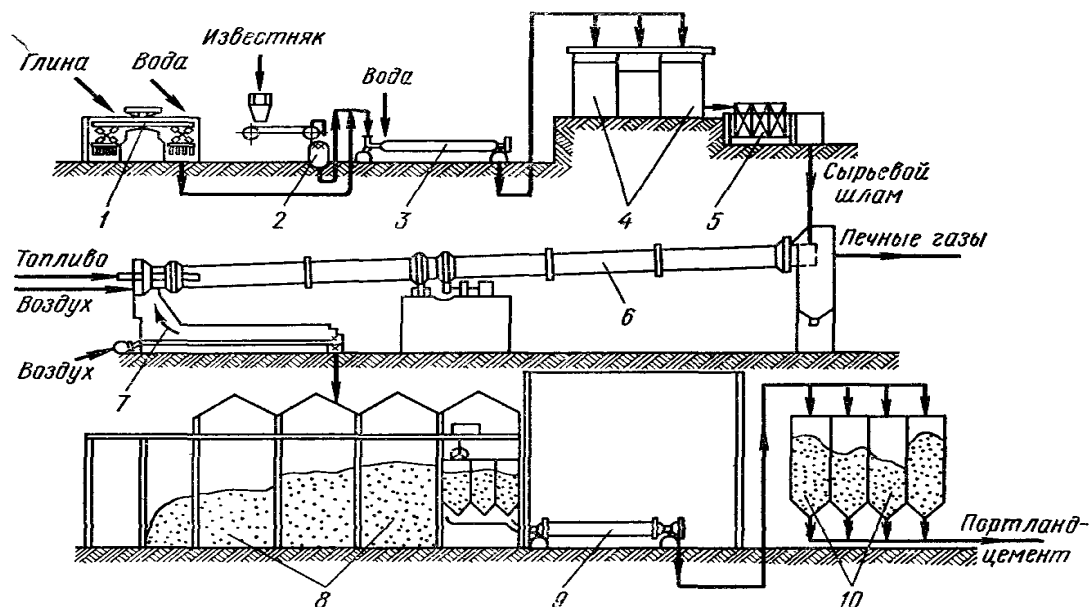


Рис. 47. Схема производства портланд-цемента мокрым способом:

1 — глиноболтушка, 2 — молотковая дробилка; 3 — сырьевая мельница; 4 — корректировочные шламбассейны; 5 — горизонтальные шламбассейны; 6 — барабанная вращающаяся печь; 7 — колосниковый холодильник; 8 — склад; 9 — цементная мельница; 10 — цементные силосы

кера равномерным слоем распределяются на колосниковой решетке, под которую подается воздух, направляемый далее в печь для горения топлива. Из холодильников клинкер подается на склад, где он вылеживается некоторое время для гашения (гидратации) свободной извести и связывания ее гидравлическими добавками. Вылежавшийся клинкер совместно с гидравлическими или инертными добавками и добавкой гипса, регулирующей сроки схватывания, размалывают в шаровых цементных мельницах. Цемент хранится в железобетонных силосах, снабженных аэрирующими днищами, через которые в период разгрузки силоса нагнетается воздух, разрыхляющий цемент. Отpravку цемента потребителю производят навалом в авто- или железнодорожных цементовозах или бумажных многослойных мешках.

Термин "керамика" происходит от греческого слова "керамос", что означает — глина.

Керамическими называют изделия, изготовленные из глины с различными добавками и обожённые до каменного состояния.

Керамика (др.-греч. κέραμος — глина) — изделия из неорганических, неметаллических материалов (например, глины) и их смесей с минеральными добавками, изготавливаемые под воздействием высокой температуры с последующим охлаждением.

- В узком смысле слово керамика обозначает глину, прошедшую обжиг.
- Самая ранняя керамика использовалась как посуда из глины или из смесей её с другими материалами. В настоящее время керамика применяется как индустриальный материал (машиностроение, приборостроение, авиационная промышленность и др.), как строительный материал, художественный, как материал, широко используемый в медицине, науке. В XX столетии новые керамические материалы были созданы для использования в полупроводниковой индустрии и др. областях.
- Современные высокотемпературные сверхпроводящие материалы также являются керамикой.

С древнейших времён вплоть до наших дней керамические изделия занимают одно из ведущих мест в декоративно-прикладном искусстве всех народов мира. Технологическая схема производства керамической плитки включает следующие основные фазы:

1. Приготовление шликера;
2. Формовка изделия;
3. Сушка;
4. Приготовление глазури и глазуровка (эмалировка);
5. Обжиг.

Сырьё для керамических масс подразделяется на пластичное (глины и каолины) и непластичное. Добавки шамота и кварца уменьшают усадку изделий и вероятность растрескивания на стадии формования. В качестве стеклообразователей используют свинцовый сурик, буру.

Гончарное ремесло известно с незапамятных времён. Глина была повсеместно распространённым подручным материалом, богатые пластические и художественные возможности которого привлекали человека ещё в древнейшие времена. Глина очень легко поддается обработке, из неё можно вылепить что угодно. В зависимости от строения различают тонкую керамику (черепок стекловидный или мелкозернистый) и грубую (черепок крупнозернистый). Основные виды тонкой керамики — фарфор, полуфарфор, фаянс, майолика. Основным видом грубой керамики — гончарная керамика. В зависимости от строения различают тонкую керамику (черепок стекловидный или мелкозернистый) и грубую (черепок крупнозернистый). Основные виды тонкой керамики — фарфор, полуфарфор, фаянс, майолика. Основным видом грубой керамики — гончарная керамика.

Виды керамики

В зависимости от строения различают тонкую керамику (черепок стекловидный или мелкозернистый) и грубую (черепок крупнозернистый). Основные виды тонкой керамики — фарфор, полуфарфор, фаянс, майолика. Основным видом грубой керамики — гончарная керамика. Кроме того различают керамику карбидную, боридную, силицидную и пр.

Фарфор имеет плотный спекшийся черепок белого цвета (иногда с голубоватым оттенком) с низким водопоглощением (до 0,2 %), при постукивании издает высокий мелодичный звук, в тонких слоях может просвечивать. Глазурь не покрывает край борта или основание изделия из фарфора. Сырье для фарфора — каолин, песок, полевой шпат и другие добавки.

Фаянс имеет пористый белый черепок с желтоватым оттенком, пористость черепка 9 — 12 %. Из-за высокой пористости изделия из фаянса полностью покрываются бесцветной глазурью невысокой термостойкости. Фаянс применяется для производства столовой посуды повседневного использования. Сырье для производства фаянса — беложгущиеся глины с добавлением мела и кварцевого песка.

Полуфарфор по свойствам занимает промежуточное положение между фарфором и фаянсом, черепок белый, водопоглощение 3 — 5 %, используется в производстве посуды.

Майолика имеет пористый черепок, водопоглощение около 15 %, изделия имеют гладкую поверхность, блеск, малую толщину стенок, покрываются цветными глазурями и могут иметь декоративные рельефные украшения. Для изготовления майолики применяется литьё. Сырье — беложгущиеся глины (фаянсовая майолика) или красножгущиеся глины (гончарная майолика), плавни, мел, кварцевый песок.

Лекция №14

По теме: Электрохимические процессы в химической промышленности. Metallургическая промышленность. Черная металлургия, производства чугуна.

Цель: рассмотреть основы черной, цветной металлургии и производство силикатных изделий.

Физико-химические основы электролиза. Электролиз поваренной соли, производство хлора и каустической соды. Области применения продуктов электролиза. Технология производства каустической соды методом ртутно-катодным, мембранным и диафрагмовым методами. Производство алюминия электрохимическим способом в промышленности. Сырье для производства алюминия и их обогащение. Технологические схема производства алюминия.

Процессы металлургии. Metallические руды. Физико-химические основы восстановления металлов из руды. Черные металлы

Электролиз водного раствора хлорида натрия в промышленности используют для получения хлора, водорода и гидроксида натрия.

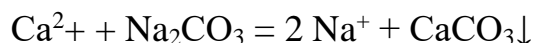
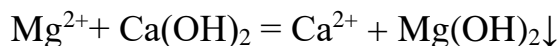
В настоящее время в промышленности используют два способа электролиза - диафрагменный и ртутный. Основной процесс в том и другом способах - электролиз насыщенного раствора поваренной соли. В обоих методах анодные процессы подобны; их основной продукт - газообразный хлор. Катодные же процессы различны.

При *диафрагменном способе* применяют стальной катод, к которому подают раствор хлорида натрия. Часть хлорида натрия превращается в гидроксид натрия, и выделяется водород. Хлорид натрия отделяют от гидроксида натрия при упаривании раствора. При этом из-за снижения растворимости он выпадает в осадок. Товарный продукт - раствор гидроксида натрия концентрацией 42-50 %(мас.) содержит 2-4 %(мас.) хлорида натрия.

В *ртутном электролизе* катод из ртути. Ионы натрия, разряжаясь на нем, образуют натриевую амальгаму. В отдельном аппарате – разлагателе - амальгама натрия разлагается водой, образуя водород и раствор гидроксида натрия. В разлагателе сразу может быть получен раствор гидроксида натрия с товарной концентрацией 42-50 %(мас), не содержащий примесей хлорида натрия.

Раствор поваренной соли (рассол) перед электролизом подвергается очистке. Рассол очищают от солей кальция и магния. Очистка производится осаждением примесей строго дозированными осадительными реактивами: суспензией соды и известковым молоком.

Осаждение примесей происходит по реакциям:



Помимо химической очистки рассол освобождают от механических примесей отстаиванием и фильтрованием.

Диафрагменное производство (рис. 9.1) включает следующие стадии:

1) приготовление и очистка рассола. На этой стадии растворяют твердую поваренную соль и очищают рассол от ионов кальция и магния. Подготовленный рассол направляют на электролиз;

2) электролиз;

3) выпаривание электролитических щелоков. На этой стадии слабые растворы едкого натра и хлорида натрия, полученные при электролизе, упаривают до товарной концентрации по гидроксиду натрия. Выпадающую при этом соль отделяют от раствора, растворяют в воде и передают на стадию приготовления рассола, где этот рассол присоединяется к рассолу, приготовленному из свежей соли;

4) вывод сульфатов. На эту стадию поступает хлорид натрия, полученный на последней ступени выпаривания электролитических щелоков и содержащий повышенное количество сульфатов. Из соли выделяют сульфат натрия в виде товарной продукции. Очищенный раствор соли передают на стадию приготовления рассола;

5) охлаждение и сушка хлора;

6) охлаждение и сушка водорода.

Реакции, протекающие в диафрагменном электролизере, зависят от материалов и конструкций электролизеров, концентрации рассола, pH среды, плотности тока, температуры и содержания кислородсодержащих ионов.

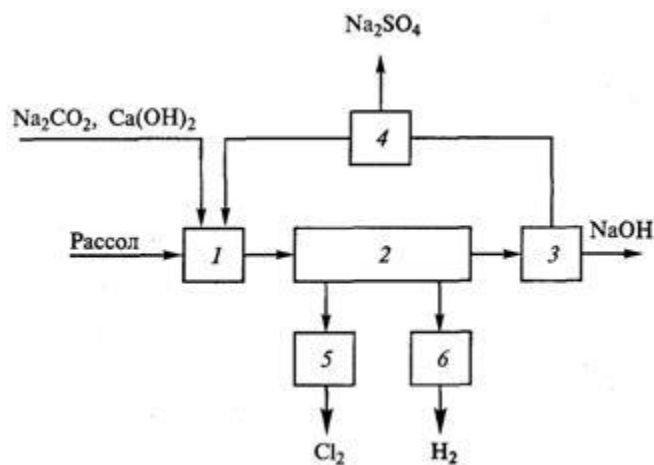


Рис. 9.1. Структурная схема

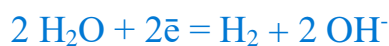
диафрагменного метода:

1- приготовление и очистка рассола; 2 - электролиз; 3 - выпаривание электролитических щелоков; 4 - вывод сульфидов; 5 - охлаждение, осушка и компрессирование хлора; 6 - охлаждение, осушка и компрессирование водорода.

Аэродромные автотопливозаправщики Объем 10-45 м3. ТЗА с допуском на дорогу. Доработка по запросу. Объем 10-45 м3. ТЗА с допуском на дорогу. Доработка по запросу. graz.aero ТЗА-10 ТЗА-20 ТЗА-30 ТЗА-40
Перейти Яндекс.Директ

В промышленных электролизерах анод выполняется из графита, катод - из железа.

На железном катоде основной процесс - выделение водорода:



Разряд ионов натрия невозможен, так как равновесный потенциал разряда иона натрия на железном катоде в нейтральном насыщенном растворе хлорида натрия значительно выше (-2,71 В), чем у водорода (-0,415 В).

Основная реакция на графитовом аноде:



Кроме этой реакции на аноде протекают побочные реакции:



Равновесный электродный потенциал разряда гидроксид-ионов в нейтральном насыщенном растворе хлорида натрия равен +0,82 В, а ионов хлора +1,32 В. Следовательно, на аноде с малым перенапряжением должен бы в первую очередь выделяться кислород.

Как известно из теоретической электрохимии, параллельные электродные реакции проходят с такими частными плотностями тока, которые дают одинаковый потенциал электрода. Поэтому можно записать:

$$\varphi_a = \varphi(\text{Cl}_2) + \psi(\text{Cl}_2) = \varphi(\text{O}_2) + \psi(\text{O}_2)$$

(9.12)

где: φ_a - потенциал анода, В; $\varphi(\text{Cl}_2)$, $\varphi(\text{O}_2)$ - равновесные потенциалы выделения хлора и кислорода определяются по формуле Нернста и зависят от концентрации (активности) ионов хлора или гидроксида, а также от температуры; $\psi(\text{Cl}_2)$, $\psi(\text{O}_2)$ — перенапряжение хлора и кислорода; величина перенапряжения увеличивается с ростом плотности тока.

Перенапряжение для выделения хлора снижается с повышением температуры в большей мере, чем у кислорода. При повышении плотности тока процесс на аноде также сдвигается в сторону выделения хлора. Как видно из рис. 9.2, с повышением плотности тока потенциал выделения хлора возрастает в меньшей мере, чем у кислорода. На аноде могут разряжаться гипохлорит-ионы. В результате выделяется кислород:



Наличие гипохлоритных ионов вызвано частичным гидролизом хлора.

При диафрагменном электролизе вместе с хлором всегда выделяется кислород. Нормальный уровень выделения кислорода определяется установленным технологическим режимом (материалом анодов,

плотностью тока, температурой, составом рассола и др.). Важнейшее условие при этом — нормальная кислотность анолита (раствор находящегося в анодном пространстве).

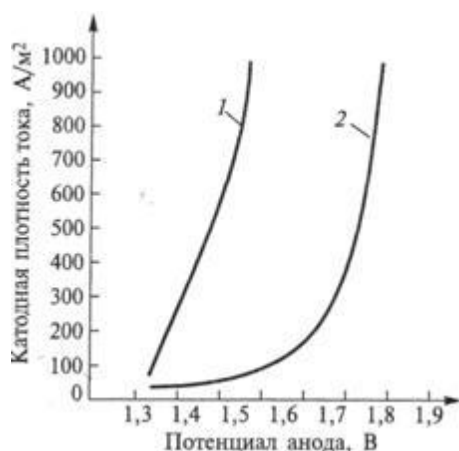
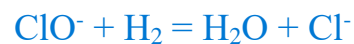
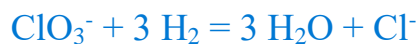


Рис. 9.2. Анодные поляризационные кривые на графите при 250 °С в 22.6 % (мас.) растворе хлорида натрия:

1- выделение хлора; 2 - выделение кислорода.

Наличие в электролите гипохлорит- и гипохлорат-ионов может вызвать протекание побочных реакций на катоде:



Повышение щелочности анолита увеличивает интенсивность выделения кислорода на аноде. Поэтому процесс электролиза в диафрагменных электролизерах строят таким образом, чтобы в максимальной степени снизить электролитический перенос иона гидроксида к аноду. Это удается достигнуть за счет применения *фильтрующей диафрагмы*.

Фильтрующую диафрагму выполняют в виде пористой перегородки, разделяющей катодное и анодное пространства. Она препятствует смешиванию продуктов электролиза. Через нее непрерывно проходит поток анолита из анодного пространства к катоду.

Протекаемость диафрагмы и степень превращения (ориентировочно) контролируют по концентрации гидроксида натрия в католите (электролите, находящемся в катодном пространстве). Практически у современных промышленных электролизеров предельному значению степени превращения соответствует концентрация гидроксида натрия в

католите 140-150 г/л. Когда концентрация щелочи превышает его значение, ход электролиза отклоняется от нормы.

Данные, показывающие зависимость выхода по току от концентрации щелочи, приведены на рис. 9.3. Наблюдается снижение выхода по току при работе с католитом, имеющим концентрацию щелочи выше 150 г/л.

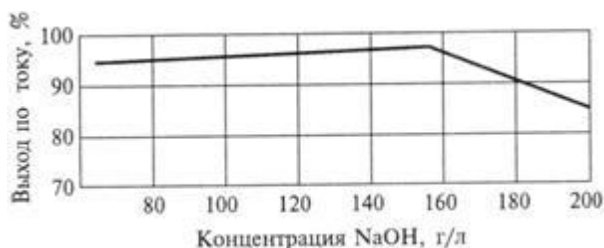


Рис. 9.3. Зависимость выхода по току от концентрации гидроксида натрия в католите

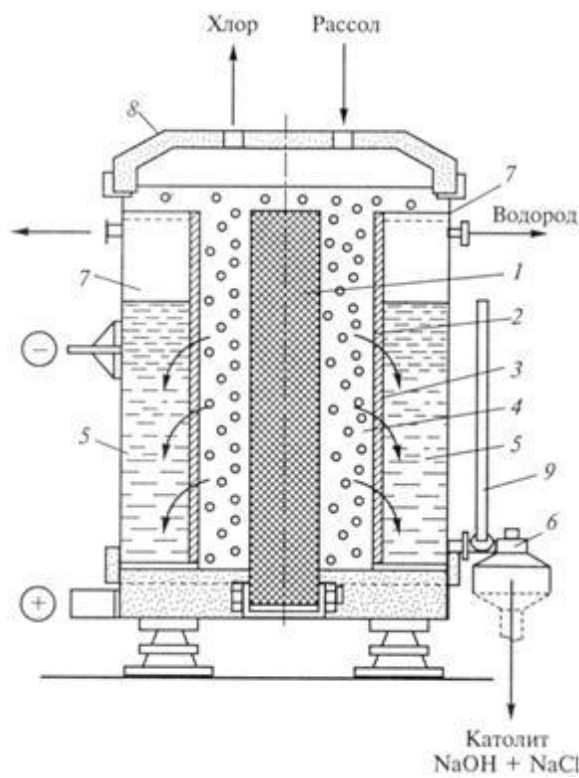
Повышенные температуры электролиза и конденсации хлорида натрия в электролите понижают растворимость хлора, что сокращает вероятность протекания побочных реакций, а следовательно, увеличивает выход потоку. Кроме того, повышение температуры увеличивает электропроводность электролита, благодаря чему снижается напряжение на ванне. Таким образом, уменьшается расход электроэнергии, поэтому электролиз растворов хлорида натрия проводят при температурах 70 - 80 °С.

Промышленные электролизеры с фильтрующей перегородкой широко применяются в промышленности.

Схема современного диафрагменного электролизера представлена на рис. 9.4. Корпус электролизера 7 разделен на две полости: анодное 4 и катодное 5 пространства. В анодном пространстве размещены аноды из графита. Анодное и катодное пространства разделены диафрагмой, основанием для крепления которой служит катод 3. Диафрагма покрывает катод со стороны, обращенной к аноду. В анодное пространство подают рассол - насыщенный раствор поваренной соли.

Уровень анолита выше верхней границы диафрагмы. В газовом пространстве над уровнем анолита собирается хлор, образовавшийся на аноде. Отсюда хлор отводится в коллектор. Анолит вследствие разности уровней жидкости в анодном и катодном пространствах протекает сквозь диафрагму.

На катоде восстанавливается водород, а анолит, перетекающий к катоду, меняет состав и обогащается гидроксид-ионами. Католит содержит поваренную соль, гидроксид натрия и небольшую примесь хлората натрия. Он отводится из катодного пространства через сливную трубку 9; ее устройство позволяет регулировать уровень раствора в электролизере. В газовом пространстве над уровнем католита собирается водород, направляемый затем в коллектор.



Католит, вышедший из электролизера, иначе называемый электролитическим щелоком, содержит гидроксид натрия 110-120 г/л и хлорид натрия 170-180 г/л.

Рис. 9.4. Схема диафрагменного электролизера:

1- анод; 2 - диафрагма; 3 - катод; 4 - анодное пространство; 5 – катодное пространство; 6 - капельница; 7- корпус электролизера; 8 - крышка; 9 - сливная трубка для католита

Отношение концентрации гидроксида натрия к концентрации хлорида натрия в католите определяется важным показателем технологического режима - *степенью превращения (X)* хлорида натрия при электролизе. Так называют отношение числа молей хлорида натрия, превратившихся в гидроксид натрия, к числу молей хлорида натрия, поступивших на электролиз.

Степень превращения вычисляют по формуле:

$$\frac{X = 1,46 \cdot C_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}} + [C_{\text{NaCl}} + 1,46]} \quad (9.13)$$

Процессы, протекающие в электролизерах, и их технические показатели во многом зависят от функционирования диафрагмы. Чтобы диафрагма могла выполнять свои функции, она должна удовлетворять следующим требованиям:

- быть достаточно плотной и прочной, чтобы обеспечивать полное разделение газовых продуктов и исключать смещение анолита и католита;

- иметь низкое электрическое сопротивление, чтобы избежать потери напряжения в диафрагме;

- обладать достаточно низким гидравлическим сопротивлением;

- быть химически стойкой к кислотам и щелочам, чтобы диафрагма работала продолжительный срок;

- иметь близкие свойства и однородность на всех участках.

Лучший материал для диафрагмы - хризолитовый асбест.

Основное требование к материалу анода - наибольшее перенапряжение выделению кислорода, чем хлора.

Еще не найден материал, абсолютно стойкий к процессам совместного электрохимического выделения хлора и кислорода. На практике стремятся к тому, чтобы применяемые материалы разрушались с относительно небольшой скоростью.

Предпочтение отдается материалам с низким удельным электросопротивлением, так как чем ниже сопротивление, тем ниже падение напряжения в аноде и тем равномернее распределение по нему плотности тока. Практически можно использовать платину, графит и магнетит. Лучшая по всем показателям (кроме стоимости) - платина. В промышленности аноды изготавливают исключительно из искусственного графита.

Ртутный метод электролиза водного раствора хлорида натрия содержит те же стадии, что и диафрагменный, за исключением выпаривания (рис. 9.5). Приготовление и очистка рассола в этом производстве имеют особенности и по технологической схеме отличаются от соответствующей стадии диафрагменного производства. Это связано с особыми требованиями к анолиту, возвращаемому на электролиз.

Анолит после электролиза содержит 260-270 г/л хлорида натрия, около 0,6 г/л растворенного хлора, около 5 мг/л кальция, магния, тяжелых металлов, примеси графитовой пыли.

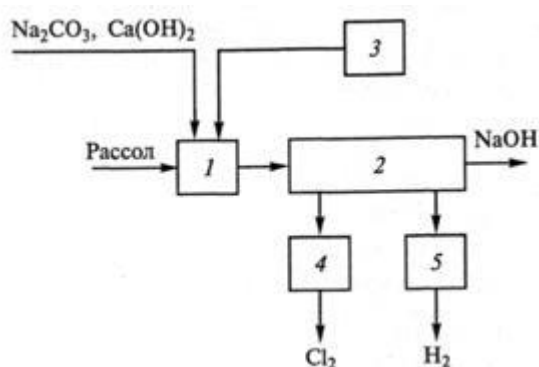


Рис. 9.5. Структурная схема электролиза водного раствора хлорида натрия с ртутным катодом:

1- подготовка и очистка рассола; 2- электролиз; 3 - дехлорирование и очистка анолита; 4 - охлаждение, сушка и компрессирование хлора; 5 - охлаждение, сушка и компрессирование водорода.

Для удаления хлора из анолита последовательно применяют подкисление, вакуумирование, отдувку воздухом, разрушение остатков хлора восстановителями. Подкисляют анолит соляной кислотой. Вакуумирование проводят при давлении 400-450 мм.рт.ст.

Реакции, протекающие на аноде в электролизерах с ртутным катодом, аналогичны реакциям, рассмотренным для диафрагменных электролизеров.

Катодный процесс в электролизерах с ртутным катодом коренным образом отличается от такового в диафрагменном электролизере, в котором на стальном катоде разряжаются ионы водорода.

В ртутных электролизерах выделение водорода на катоде является побочным и вредным процессом. Его развитие сдерживается счет того, что на ртутном катоде или на катоде из амальгамы натрия водород выделяется с большим перенапряжением.

Характерная поляризационная кривая этого процесса приведена на рис. 9.6. На рисунке видно, что интенсивное выделение водорода наступает при потенциалах катода, более отрицательных, нежели – 1.9 В. Однако при меньшем отрицательном потенциале на ртутном катоде возникает другая электродная реакция - образование ртутной амальгамы натрия, на которую и затрачивается основная часть тока.

Металлический натрий в момент выделения реагирует с ртутью, образуя интерметаллическое соединение NaHg_n (растворенное в ртути амальгама натрия). При этом работа, необходимая для восстановления иона натрия, снижается на величину энергии, выделяемой при образовании амальгамы. Потенциал образования амальгамы натрия $\varphi_{\text{к}} = -1.80 \text{ В}$.

Изменение потенциала выделения веществ в электрохимическом процессе за счет возникновения вторичной реакции на электроде называется *деполяризацией*. За счет деполяризации возможно выделение натрия на ртутном катоде в виде амальгамы по реакции:



Этот процесс проходит практически без перенапряжения.

Основная побочная реакция на катоде:

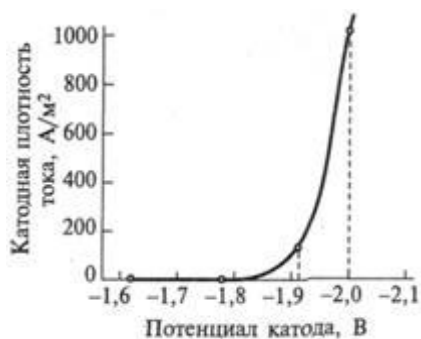


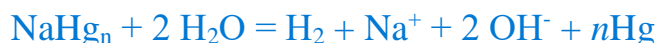
Рис. 9.6. Поляризационная кривая

выделения водорода на ртути

На катоде проходят и другие побочные процессы. Амальгама натрия реагирует с хлором, растворенным в анолите, по уравнениям:



Под действием воды амальгама разлагается, выделяя щелочь:



Реакция в разлагателе состоит из двух сопряженных реакций:



Электролитический процесс в электролизере с ртутным катодом проходит в две стадии. На первой стадии, подвергая электролизу водный раствор хлорида натрия, получают хлор и крепкую амальгаму натрия. Амальгама, полученная после электролиза, содержит 0.3-0.5 % натрия. На второй стадии амальгаму обрабатывают очищенной водой. Часть амальгамы разлагается с образованием гидроксида натрия и водорода. Слабую амальгаму ртутным насосом повторно подают на электролиз.

Проведение процесса в две стадии позволяет получить в электролизерах с ртутным катодом раствор гидроксида натрия с очень малыми примесями хлорида натрия.

Схема электролизера с ртутным катодом представлена на рис. 9.7. Он состоит из трех основных частей: электролитической ванны **9**, разлагателя **12** и ртутного насоса **10**.

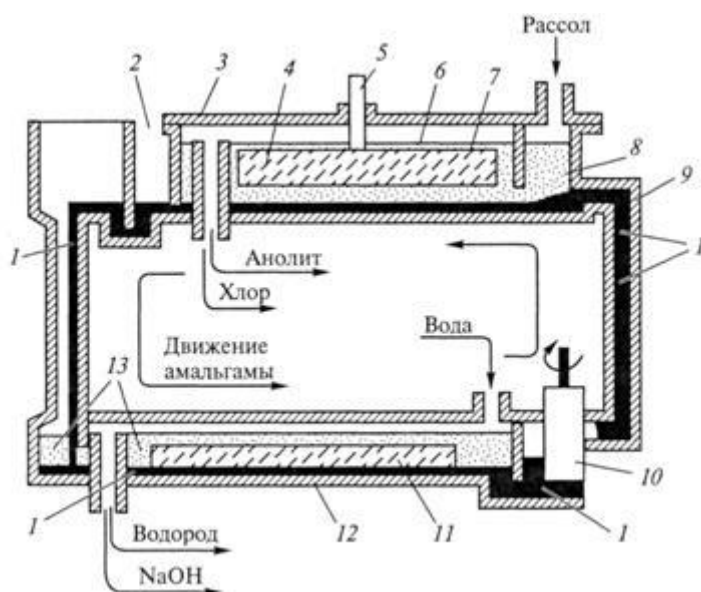


Рис. 9.7. Схема электролизера с ртутным катодом:

1 - амальгама; 2 - выходной карман электролизера; 3 - крышка электролизера; 4 - анод; 5 - анодный токопровод и его уплотнение; 6 - анолит; 7 - пространство для сбора хлора; 8 - входной карман электролизера; 9 - электролитическая ванна; 10 - ртутный насос; 11 - насадка разлагателя; 12 - разлагатель; 13- раствор гидроксида натрия.

В электролитическую ванну 9 непрерывно поступают насыщенный раствор хлорида натрия и слабая амальгама. Из электролизера отводятся хлор совместно с водяными парами и крепкая амальгама. Отдельно от амальгамы отводят обедненный в результате электролиза раствор хлорида натрия с растворенным в нем хлором.

В разлагатель 12 непрерывно подают крепкую амальгаму и очищенную воду. Отводятся водород с водяными парами, раствор гидроксида натрия в воде и слабая амальгама.

Ртутные электролизеры рассчитаны на работу с высокой плотностью тока (5000-10 000 А/м²). С повышением плотности улучшается выход потока. Кроме того, снижается (при одной и той же токовой нагрузке) расчетная поверхность катода, следовательно, уменьшается необходимое количество ртути.

В настоящее время распространены горизонтальные электролизеры. Они представляют собой наклонный желоб прямоугольного сечения, по дну которого самотеком течет амальгама. Желоб покрыт крышкой 3, на

которой укреплены графитовые плоские анодные плиты 4. Расстояние между электродами 3-5 мм. Плиты располагают так тесно, чтобы площадь рабочей поверхности анодов приближалась к площади поверхности катода. Каждая анодная плита имеет токоподвод, выведенный через крышку электролизера. В месте прохода токоподвода через крышку имеется уплотнение 5, препятствующее выходу хлора в атмосферу.

В процессе электролиза графит разрушается. В результате увеличивается межэлектродное расстояние и растёт напряжение электролиза. Поэтому в современных конструкциях аноды снабжают устройством, позволяющим регулировать межэлектродное расстояние.

Для этого применяют устройства двух различных типов. Первый тип рассчитан на опускание каждого анода в отдельности, второй - на опускание одновременно целой группы анодов.

Поверх слоя амальгамы в электролизере в том же направлении движется анолит 6.

Над слоем анолита образуется газовое пространство 7. В нем собирается выделившийся хлор. Хлор и анолит отводятся из электролизера либо совместно, либо отдельно.

Вторая стадия электрохимического процесса проходит в разлагателе. Горизонтальные разлагатели имеют вид стального, герметично закрытого желоба, устанавливаемого с уклоном. На дне разлагателя укладывают графитовые плиты 12. Поток амальгамы самотеком движется по его дну. Противотоком к амальгаме движется раствор едкого натра и отводится вместе с водородом в конце разлагателя.

Металлургия – отрасль, которая производит металлы и сплавы. Современная металлургия получает 75 металлов и 3000 сплавов. Все сплавы на основе железа: чугун, сталь – чёрные металлы. Все остальные металлы и их сплавы – цветные металлы.

Основные промышленные способы получения металлов.

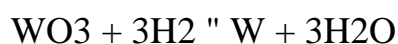
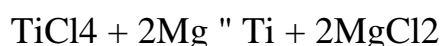
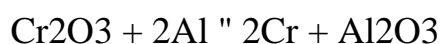
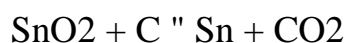
Все металлы в природе находятся в связанном состоянии. Минералы и горные породы, которые содержат металлы и пригодны для получения этого металла в промышленности – руда. Во всех рудах металлы в окисленной форме: ZnS , Fe_2O_3 , $CaCO_3$. Чтобы выделить металл его необходимо восстановить. Любой металлургический процесс должен

сводиться к восстановлению. Нет универсального восстановителя и нет универсальных постоянных условий.

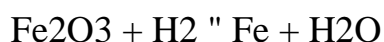
Для каждой руды удобен свой восстановитель и свои условия. В зависимости от того какой используется восстановитель, и какие поддерживаются условия выделяют:

1. Пирометаллургический способ
2. Гидрометаллургический способ
3. Электрометаллургический способ

Пирометаллургический способ – процесс ведётся при высокой температуре, восстановители – различные химические вещества (С, СО, Н₂, активные металлы: Mg и Al).

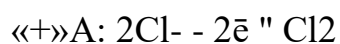


Самый дешёвый восстановитель С, СО. Их используют в тех случаях, когда металлы не образуют при высоких температурах карбиды: восстанавливают Fe, Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Sn. Если металлы при высоких температурах образуют карбид, то тогда в качестве восстановителя применяют активный металл. Н₂ используют для получения чистейших металлов.



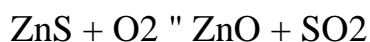
В металлотермии чаще используют расплавленный магний, например:

TiCl₄ (тонко-измельчённый порошок) + 2Mg → Ti (губка) + 2MgCl₂ - расплавленный удаляется из печи. Далее MgCl₂ подвергается электролизу



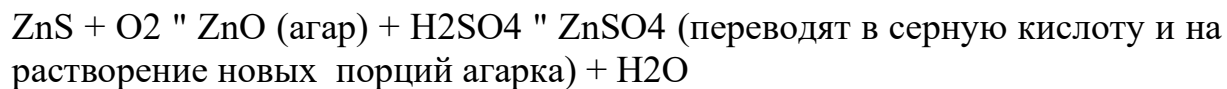
$\llcorner\text{-}\text{K}: \text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}$ (расплавленный) – его снова используют в выделении титана из хлорида титана.

В пирометаллургии легко восстанавливаются оксиды, а карбонаты и сульфиды не восстанавливаются С и СО, поэтому их сначала переводят в оксиды:

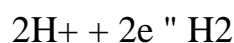
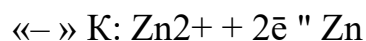
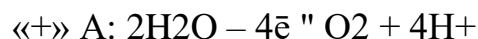




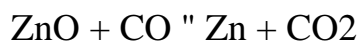
Гидрометаллургический способ:- металл извлекают из раствора химическим методом или электролизом, например:



ZnSO_4 – электролиз с нерастворимым анодом:

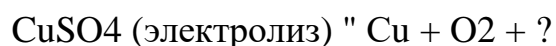
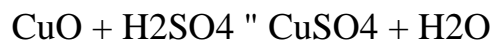
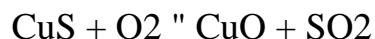


Таким способом получают 90% чистого цинка,

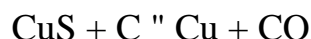


Загрязненный цинк – используют на производство сплавов.

10% меди получают электролизом:



90% меди получают пирометаллургическим методом



Получается черновая медь – содержит 2% примесей других металлов, её подвергают электролитическому рафинированию.

Основной металл медь – 2% примесей всех металлов: железо, кобальт, цинк, свинец, драгоценные металлы.

АЛЮМИНИЙ, химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 13, относительная атомная масса 26,98. В природе представлен лишь одним стабильным нуклидом ^{27}Al . Искусственно получен ряд радиоактивных изотопов алюминия, наиболее долгоживущий – ^{26}Al имеет период полураспада 720 тысяч лет. В земной коре алюминия очень много: 8,6% по массе. Он занимает первое место среди всех металлов и третье среди других элементов (после кислорода и кремния). Алюминия вдвое больше, чем железа, и в 350 раз больше, чем меди, цинка,

хрома, олова и свинца вместе взятых! Как писал более 100 лет назад в своем классическом учебнике *Основы химии* Д.И.Менделеев, из всех металлов «алюминий есть самый распространенный в природе; достаточно указать на то, что он входит в состав глины, чтоб ясно было всеобщее распространение алюминия в коре земной. Алюминий, или металл квасцов (alumen), потому и называется иначе глинием, что находится в глине».

На воздухе А. покрывается тонкой прочной беспористой пленкой Al_2O_3 , защищающей металл от дальнейшего окисления и обуславливающей его высокую коррозионную стойкость. По этой же причине А. не реагирует с конц. HNO_3 . Техн. А. легко взаимодей. с разбавленными соляной к-той H_2SO_4 и HNO_3 , образуя соли. А. легко реагирует со щелочами, давая алюминаты.

АЛЮМИНИЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ. В 1854 А.Девиль изобрел первый практический способ промышленного производства алюминия. Рост производства был особенно быстрым во время и после Второй мировой войны. Производство первичного алюминия (без учета производства Советского Союза) составляло только 620 тыс. т в 1939, но возросло до 1,9 млн. т в 1943. К 1956 во всем мире производилось 3,4 млн. т первичного алюминия; в 1965 мировое производство алюминия составило 5,4 млн. т, в 1980 – 16,1 млн. т, в 1990 – 18 млн. т.

Производство алюминия включает три основные стадии: добыча и обогащение руды; получение из руды чистой окиси алюминия (глинозема); восстановление алюминия из окиси путем электролиза.

Основная алюминиевая руда – бокситы – добывается главным образом в карьерах; крупнейшими производителями бокситов являются Австралия, Гвинея, Ямайка и Бразилия. Обычно слой руды взрывается для образования рабочей площадки на глубине до 20 м, а потом выбирается. Куски руды дробятся и сортируются с помощью грохотов и классификаторов. Дробленая руда далее обогащается, а пустая порода (хвосты) выбрасывается. На этой стадии процесса экономически выгодно использовать методы промывки и грохочения, использующие разность плотностей руды и пустой породы для отделения их друг от друга. Менее плотная пустая порода уносится промывочной водой, а концентрат оседает на дно обогатительной установки. Процесс получения чистой окиси алюминия включает нагревание боксита с едким натром, фильтрование, осаждение гидроокиси алюминия и ее прокаливание для выделения чистого глинозема. На практике руда смешивается с нужным количеством

горячего едкого натра в автоклаве из низкоуглеродистой стали, и смесь прокачивается через ряд стальных сосудов с паровой рубашкой. В сосудах поддерживается давление пара 1,4–3,5 МПа в течение времени от 40 мин до нескольких часов, пока не завершится переход окиси алюминия из боксита в раствор алюмината натрия в перегретой жидкости. После охлаждения твердый осадок отделяется от жидкости. Жидкость фильтруется; в результате получается пересыщенный чистый раствор алюмината. Этот раствор метастабилен: алюминат-ион разлагается с образованием гидроокиси алюминия. Добавление в раствор кристаллической гидроокиси алюминия, остающейся от предыдущего цикла, ускоряет разложение. Сухие кристаллы гидроокиси алюминия затем прокачиваются для отделения воды. Получающийся безводный глинозем пригоден для использования в процессе Холла – Эру. По экономическим соображениям в промышленности эти процессы стремятся делать по возможности непрерывными.

- Схема получения чистой окиси алюминия



Рис. 1. Схема получения окиси алюминия по способу Байера

Получение чистого Алюминия

Заключительная стадия производства алюминия включает его электролитическое восстановление из чистой окиси алюминия, полученной в процессе Байера. Этот способ извлечения алюминия основывается на том (открытом Холлом и Эру) факте, что когда глинозем растворяется в расплавленном криолите, при электролизе раствора выделяется алюминий. Типичный электролизер Холла – Эру представляет собой ванну с расплавленным криолитом $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (Na_3AlF_6) – двойным фторидом натрия и алюминия, в котором растворено 3–5% глинозема, – плавающим на подушке из расплавленного алюминия. Стальные шины, проходящие через подину из углеродистых плит, используются для подачи напряжения на катод, а подвешенные угольные бруски, погруженные в расплавленный криолит, служат анодами. Рабочая температура процесса

близка к 950° С, что значительно выше температуры плавления алюминия. Температура в электролизной ванне регулируется изменением зазора между анодами и катодным металлоприемником, на который осаждается расплавленный алюминий. Для поддержания оптимальной температуры и концентрации глинозема в современных электролизерах применяются сложные системы управления. На производство алюминия расходуется очень много электроэнергии, поэтому энергетический КПД процесса – главная проблема в алюминиевой промышленности. Электродные реакции представляют собой восстановление алюминия из его окиси и окисление углерода до его окиси и двуокиси на анодах. Одна печь дает до 2,2 т алюминия в сутки.

Металл сливается раз в сутки (или реже), потом флюсуется и дегазируется в отражательной копильной печи и разливается по формам. РУСАЛ - Объединенная компания, крупнейший в мире производитель алюминия и глинозема, создана в марте 2007 года в результате объединения Компании РУСАЛ, занимавшей третье место в мире по производству алюминия, Группы СУАЛ, входившей в десятку крупнейших мировых производителей алюминия, и глиноземных активов швейцарской компании Glencore. В состав компании входят предприятия по добыче бокситов и нефелиновой руды, производству глинозема, алюминия и сплавов, фольги и упаковочных материалов на ее основе, а также энергоактивы. На пяти континентах в 19 странах мира на предприятиях компании работают 100 тысяч человек.

Нашей главной целью является обеспечение устойчивого развития компании как глобальной корпорации, лидера мировой алюминиевой отрасли. Активно развивая наш научно-технический потенциал и инвестируя в создание новых экологически совершенных и энергосберегающих технологий, мы продолжаем наращивать объемы производства за счет реализации проектов по модернизации существующих предприятий и строительству новых заводов, отвечающих самым высоким международным стандартам в области экологии, охраны труда и промышленной безопасности.

Мы намерены создать международную диверсифицированную энергометаллургическую корпорацию, которая, используя доступ к энергоресурсам, мощную научно-исследовательскую базу и профессионализм сотрудников, сможет обеспечить лидерство созданной компании по целому ряду новых направлений по добыче сырья и производству металлов.

Лекция 15

ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ.

ПРОИЗВОДСТВО ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сталь, ее свойства, виды и состав. Основа получения стали. Разливка стали в кислородном конверторе. Разливка стали в электрических печах. Разливка стали в Мартеновских печах. Легирование стали,

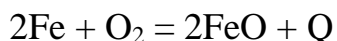
Производство цветных металлов методами гидрометаллургии и пирометаллургии. Технология производства меди, цинка и др. цветных металлов.

Металлургическая промышленность в Узбекистане. Производство цветных металлов в Узбекистан

Технология производства стали

Содержание углерода и примесей в стали значительно ниже, чем в чугуне. Поэтому сущность любого металлургического передела чугуна в сталь – снижение содержания углерода и примесей путем их избирательного окисления и перевода в шлак и газы в процессе плавки.

Железо окисляется в первую очередь при взаимодействии чугуна с кислородом в сталеплавильных печах:



Одновременно с железом окисляются кремний, фосфор, марганец и углерод. Образующийся оксид железа при высоких температурах отдает свой кислород более активным примесям в чугуне, окисляя их.

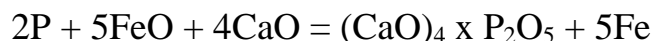
Процесс производства стали

Процессы выплавки стали осуществляют в три этапа.

1. Первый этап – расплавление шихты и нагрев ванны жидкого металла. Температура металла сравнительно невысокая, интенсивно происходит окисление железа, образование оксида железа и окисление примесей: кремния, марганца и фосфора.

Наиболее важная задача этапа – удаление фосфора. Для этого желательно проведение плавки в основной печи, где шлак содержит CaO. Фосфорный ангидрид P₂O₅ образует с оксидом железа нестойкое соединение (FeO)₃ x

P₂O₅. Оксид кальция CaO – более сильное основание, чем оксид железа, поэтому при невысоких температурах связывает P₂O₅ и переводит его в шлак:



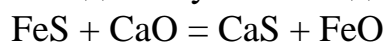
Для удаления фосфора необходимы невысокие температура ванны металла и шлака, достаточное содержание в шлаке FeO. Для повышения содержания FeO в шлаке и ускорения окисления примесей в печь добавляют железную руду и окалину, наводя железистый шлак. По мере удаления фосфора из металла в шлак, содержание фосфора в шлаке увеличивается. Поэтому необходимо убрать этот шлак с зеркала металла и заменить его новым со свежими добавками CaO.

2. Второй этап – кипение металлической ванны. Начинается по мере прогрева до более высоких температур. При повышении температуры более интенсивно протекает реакция окисления углерода, происходящая с поглощением теплоты:



Для окисления углерода в металл вводят незначительное количество руды, окалины или вдувают кислород. При реакции оксида железа с углеродом, пузырьки оксида углерода CO выделяются из жидкого металла, вызывая «кипение ванны». При «кипении» уменьшается содержание углерода в металле до требуемого, выравнивается температура по объему ванны, частично удаляются неметаллические включения, прилипающие к всплывающим пузырькам CO, а также газы, проникающие в пузырьки CO. Все это способствует повышению качества металла. Следовательно, этот этап — основной в процессе выплавки стали.

Также создаются условия для удаления серы. Сера в стали находится в виде сульфида (FeS), который растворяется также в основном шлаке. Чем выше температура, тем большее количество сульфида железа FeS растворяется в шлаке и взаимодействует с оксидом кальция CaO:



Образующееся соединение CaS растворяется в шлаке, но не растворяется в железе, поэтому сера удаляется в шлак.

Раскисление стали

3. Третий этап – **раскисление стали**. Заключается в восстановлении оксида железа, растворённого в жидком металле. При плавке повышение содержания кислорода в металле необходимо для окисления примесей, но в готовой стали кислород – вредная примесь, так как понижает механические свойства стали, особенно при высоких температурах.

Способы раскисления стали

Сталь раскисляют двумя способами: осаждающим и диффузионным.

Осаждающее раскисление осуществляется введением в жидкую сталь растворимых раскислителей (ферромарганца, ферросилиция, алюминия), содержащих элементы, которые обладают большим сродством к кислороду, чем железо. В результате раскисления восстанавливается железо и образуются оксиды: MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , которые имеют меньшую плотность, чем сталь, и удаляются в шлак.

Диффузионное раскисление осуществляется раскислением шлака. Ферромарганец, ферросилиций и алюминий в измельченном виде загружают на поверхность шлака. Раскислители, восстанавливая оксид железа, уменьшают его содержание в шлаке. Следовательно, оксид железа, растворенный в стали переходит в шлак. Образующиеся при этом процессе оксиды остаются в шлаке, а восстановленное железо переходит в сталь, при этом в стали снижается содержание неметаллических включений и повышается ее качество .

В зависимости от степени раскисления выплавляют стали:

- спокойные — спокойная сталь получается при полном раскислении в печи и ковше.
- кипящие — кипящая сталь раскислена в печи неполностью. Ее раскисление продолжается в изложнице при затвердевании слитка, благодаря взаимодействию оксида железа и углерода: $FeO + C = Fe + CO$. Образующийся оксид углерода CO выделяется из стали, способствуя удалению из стали азота и водорода, газы выделяются в виде пузырьков, вызывая её кипение. Кипящая сталь не содержит неметаллических включений, поэтому обладает хорошей пластичностью.
- полуспокойные — полуспокойная сталь имеет промежуточную раскисленность между спокойной и кипящей. Частично она раскисляется в печи и в ковше, а частично – в изложнице, благодаря взаимодействию оксида железа и углерода, содержащихся в стали.

Легиrowание стали осуществляется введением ферросплавов или чистых металлов в необходимом количестве в расплав. Легирующие элементы, у которых сродство к кислороду меньше, чем у железа (Ni , Co , Mo , Cu), при плавке и разливке не окисляются, поэтому их вводят в любое время плавки. Легирующие элементы, у которых сродство к кислороду больше, чем у железа (Si , Mn , Al , Cr , V , Ti), вводят в металл после раскисления или одновременно с ним в конце плавки, а иногда в ковш.

В настоящее время половину производимого в мире цинка получают гидрометаллургическим способом, а половину — пирометаллургическим. Независимо от способа получения, производство цинка начинается с обогащения цинковых руд, так как они содержат небольшие количества

цинка (обычно 1-3 %). При селективной флотации получают цинковые концентраты с 48-58 % Zn, 1-2 % Pb, <2 % Cu, 5-10 % Fe и около 30 % S и одновременно пиритные, медные и свинцовые концентраты.

Первая стадия переработки концентратов - обжиг. На всех современных заводах обжиг ведут в кипящем слое или во взвешенном состоянии. В результате получают газы, содержащие 4-6 % SO₂, которые поступают на производство серной кислоты.

При пирометаллургическом производстве обжиг совмещают с агломерацией, добиваясь, чтобы шихта для последующей дистилляции была кусковой и газопроницаемой. Дистилляцию ведут в ретортах нагревом до 1250-1300 °С смеси обожженного концентрата с коксом. Цинк при этом восстанавливается и испаряется. Пары цинка в смеси с оксидом углерода направляются в конденсатор, в котором при температуре 450-500 °С образуется жидкий цинк.

Цинк полученный дистилляционным способом, содержит от 1 до 3 % примесей, и его подвергают рафинированию сначала ликвацией (от свинца и железа), затем ректификацией (от свинца, кадмия, меди, мышьяка и других примесей). После ректификации металл содержит 99 995 % Zn.

В природе цинк встречается главным образом в виде сульфида и в меньшей степени—в виде кислородных соединений.

В промышленности окисление ZnS с получением ZnO проводят пирометаллургическим способом, т.е. в газовой среде при высоких температурах. Восстановление цинка из ZnO проводят или пирометаллургическим, или гидрометаллургическим способом.

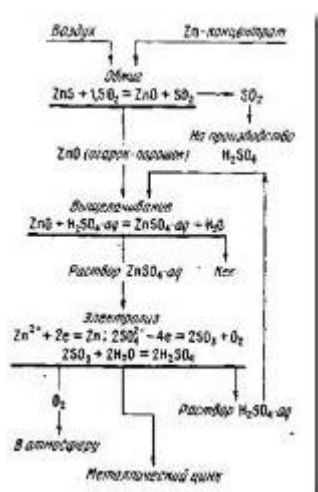


Рис. 75. Технологическая схема пирометаллургического получения



Рис. 76. Технологическая схема гидрометаллургического получения

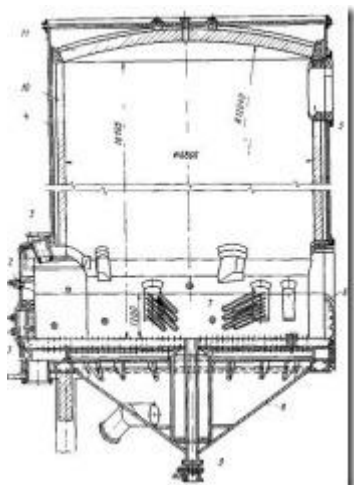


Рис. 80. Цилиндрическая печь кипящего слоя:

1 - подина; 2 — форсунка для розжига печи; 3 - форкамера для загрузки концентрата; 4 — корпус печи; 5 — отверстие для отвода газов; 6 — сливной порог; 7 — трубчатые кессоны испарительного охлаждения; 8 - воздушная коробка; 9 - задвижка с пневмоприводом; 10 - футеровка; 11 - свод

В зависимости от вида присутствующих минералов руды цветных металлов классифицируются на 4 типа:

- 1) сульфидные, в которых металлы присутствуют в форме сульфидов (медные, медно-никелевые и другие полиметаллические руды);
- 2) окисленные, в которых металлы находятся в форме кислородсодержащих соединений — оксидов, гидроксидов, карбонатов и т. д. (никелевые и медные руды);
- 3) смешанные, в которых металлы могут находиться как в сульфидной, так и в окисленной форме (медные руды);
- 4) самородные, содержащие металлы в свободном состоянии (медные руды). В самородном состоянии в природе встречаются также золото, серебро и платина.

Руды меди и никеля, как правило, очень бедные и содержат всего несколько процентов, а часто и доли процентов основного металла.

Характерными спутниками никеля в медно-никелевых рудах являются кобальт, платина, палладий, золото, серебро, осмий, иридий, родий, рутений и некоторые другие элементы.

Вследствие низкого содержания медилексного характера медных руд в большинстве случаев их непосредственная металлургическая переработка невыгодна, поэтому их предварительно подвергают, как правило, селективному флотационному обогащению. При обогащении медных руд основным продуктом являются медные концентраты, содержащие до 55% меди (чаще от 10 до 30%). Извлечение меди в концентраты при флотации колеблется от 80 до 95%. Кроме медных, при обогащении руд часто получают пиритные концентраты и концентраты ряда других цветных металлов (цинковый, молибденовый и т. д.). Отходами обогащения являются отвальные хвосты.

Лекция №18

ПРОИЗВОДСТВО ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Цель: Рассмотреть основы производства продуктов органического синтеза.

1. Сырье и виды продуктов органического синтеза.

2. Классификация и области применения пластических масс.

ТОНКИЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. 1) Пром. малотоннажное произво орг. в-в сложного строения. Осн. источники сырья-продукты основного органического синтеза. Для тонкого органического синтеза характерны многостадийность, трудности при масштабном переходе и сравнительно высокие уд.энерго- и трудозатраты, обусловленные зачастую низким съемом продукции с единицы объема реакторов, значит. кол-вом отходов, сложностью решения экологич. вопросов и др.

Эффективность процессов тонкого органического синтеза повышают гл. обр. с помощью использования гибких блочно-модульных схем, автоматич. систем управления, привлечения методов биотехнологии (для получения полупродуктов и преобразования отходов), лазерной химии и др.

Осн. продукты тонкого органического синтеза -красители, лек. препараты, пестициды, текстильно-вспомогат. и душистые в-ва, химикаты-добавки для полимерных материалов, химикаты для кинофотоматериалов, хим. реактивы и др.

Понятие "тонкий органический синтез" используется гл. обр. в отечественной научно-техн. литературе.

2) Синоним сложных многостадийных процессов синтеза орг. В-В с использованием нетрадиционных подходов и методов; обычно используется как характеристика высокого уровня предложенного решения.г. и. Дрозд.

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ (пластмассы, пластики), полимерные материалы, формуемые в изделия в пластическом или вязкотекучем состоянии обычно при повыш. т-ре и под давлением. В обычных условиях находятся в твердом стеклообразном или кристаллич. состоянии. Помимо полимера могут содержать твердые или газообразные наполнители и разл. модифицирующие добавки, улучшающие технол. и(или) эксплуатац. св-ва, снижающие стоимость и изменяющие внеш. вид изделий. В зависимости от природы твердого наполнителя различают асбопластики, боропластики, графи-топласты, металлополимеры, органопластики, стеклопластики, углепластики. Пластические массы, содержащие твердые наполнители в виде дисперсных частиц разл. формы (напр., сферической, игольчатой, волокнистой, пластинчатой, чешуйчатой) и размеров, распределенных в полимерной матрице (связующем), наз. дисперсно-

наполненными. Пластические массы, содержащие наполнители волокнистого типа в виде ткани, бумаги, жгута, ленты, нити и др., образующие прочную непрерывную фазу в полимерной матрице, наз. армированными (см. Армированные пластики, Композиционные материалы). В пластических массах могут также сочетаться твердые дисперсные и(или) непрерывные наполнители одинаковой или разл. природы (т. наз. гибридные, или комбинированные, наполнители). Содержание твердого наполнителя в дисперсно-наполненных пластических массах обычно изменяется в пределах 30-70% по объему, в армированных - от 50 до 80%.

Пластические массы, содержащие в качестве наполнителя газ или полые орг. либо неорг. частицы, относят к пенопластам, к-рые также м. б. дисперсно-наполненными или армированными.

Модифицирующие добавки вводят в пластические массы в небольших кол-вах для регулирования состава, структуры и св-в полимерной фазы или границы раздела фаз полимер - наполнитель. Для регулирования вязкости на стадиях получения и переработки пластических масс используют инертные или активные р-рители, разбавители и загустители, для снижения т-р стеклования, текучести и хрупкости-пластификаторы, для повышения хим., термо- и светостойкости - антиоксиданты, термо- и светостабилизаторы, для снижения горючести-антипирены, для окрашивания - пигменты или красители, для снижения электризуемости - антистатика, для улучшения смачивания наполнителя и повышения адгезионного взаимодействия полимер - наполнитель используют ПАВ и аппретирующие ср-ва (см. Текстильно-вспомогательные вещества). По типу полимерного компонента и характеру физ. и хим. превращений, протекающих в нем при получении и переработке и определяющих способ и условия последних, пластические массы подразделяют на два принципиально различных класса - термопласты и реактопласты.

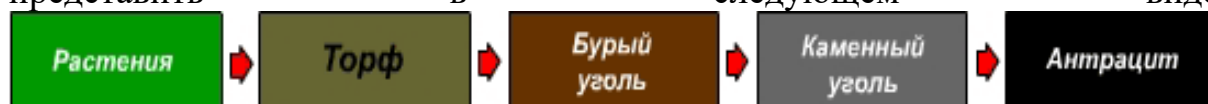
ЛЕКЦИЯ №18

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЁРДОГО ТОПЛИВА

Твёрдые топлива. Методы переработки твёрдых топлив в промышленности. Уголь, его виды, состав и свойства. Технология коксования каменного угля.

Газообразные топлива, виды и применение их. Способы переработки газообразного топлива.

Процесс образования твердых топлив можно разделить на стадии и представить в следующем виде



Геохронология эволюции биосферы и отложений твердых углеводородов-каустобиолитов (Бахнов, 2002)

Эра	Геологический период	Начало периодов, млн. лет	Периоды эволюции биосферы	Отложения твердых каустобиолитов
Кайнозойская	Антропоген	2		Торф
	Неоген	25		
	Палеоген	67		
Мезозойская	Мел	137	Литоземный	Бурый уголь
	Юра	195		
	Триас			
Палеозойская	Перм	230	Атмосемный	Каменный уголь
	Карбон	285		
	Девон	350		
	Силур	406	Гидроземный	Антрацит
	Ордовик	440		
	Кембрий	500		
Докембрий		570		

Методы переработки твердого топлива основаны на гетерогенных, главным образом некаталитических, процессах в системах Т-Г, Т-Ж-Г и многофазных, осуществляемых при высоких температурах. При нагревании в различных условиях каменный уголь и другие виды твердого топлива претерпевают сложные изменения, ведущие к образованию новых твердых, жидких и газообразных продуктов. Методы высокотемпературной переработки твердого топлива можно разделить на три основных направления: пиролиз, газификация и гидрогенизация.

Пиролиз - это нагревание топлива в закрытых реакторах без доступа воздуха, сопровождаемое глубокими деструктивными, химическими превращениями компонентов топлива. Химические превращения при пиролизе - это в основном расщепление крупных молекул и вторичные превращения продуктов расщепления - их полимеризация, конденсация, dealкилирование, ароматизация и др. В зависимости от назначения получаемых продуктов пиролиз проводят в различных интервалах температур. Низкотемпературный пиролиз, называемый полукоксованием, осуществляют при нагреве топлива до конечной температуры 500-580°C, а высокотемпературный пиролиз, называемый коксованием, - при нагревании до 900-1050°C.

Первичными продуктами коксования являются твердый остаток - кокс и летучие вещества - коксовый газ. Сырьем для

коксования служат коксующиеся угли, способные при 350-400°С переходить в пластичное состояние и дающие прочный и пористый металлургический кокс. Для коксования применяют смеси (шихты), составленные не только из коксующихся углей, но и из углей других марок.

По масштабам производства коксование занимает первое место среди существующих методов переработки топлива. Масштабы коксования определяются мощностью черной металлургии - выплавкой чугуна, потребляющей около 80 % кокса, и литейным производством.

Коксование - производство, основанное на полном комплексном использовании всех компонентов сырья - каменного угля. Коксохимическая промышленность одновременно с коксом вырабатывает сотни химических продуктов, полупродуктов и мономеров - сырье химической промышленности. Из коксуемой шихты получается в среднем (%): кокса - 65-80; смолы - 3-5; сырого бензола - 1-1,1; сульфата аммония - 1-1,2; коксового газа - 15-18 (310-340 м³ на 1 т сухой шихты).

Газификация - это превращение органической части твердого топлива в горючие газы путем неполного окисления воздухом, водяным паром или их смесями в газогенераторах при температуре около 1000°С.

Гидрогенизация (гидрирование) - это обработка топлива водородом при высоких температурах и давлении в присутствии катализаторов; при гидрогенизации происходит превращение исходного топлива в новые жидкие, газообразные и твердые продукты, обогащенные водородом.

Так как в мировом топливном балансе повышается роль твердого топлива, то во всем мире разрабатывают методы (а также происходит возрождение прежних методов на новой основе) получения из углей и сланцев дешевого жидкого и газообразного топлива, а также химического сырья.

КОМПЛЕКСНОЕ ОСВОЕНИЕ ТОРФЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ Торф (нем. Torf), горючее полезное ископаемое, образующееся в процессе естественного отмирания и неполного распада болотных растений в условиях избыточного увлажнения и затруднённого доступа воздуха. От

почвенных образований торф принято отличать по содержанию в нём органических соединений (не менее 50% по отношению к абсолютно сухой массе).

Торф по способу добычи подразделяют на три основных вида: машинно-формовочный (багерный) торф, гидравлический и фрезерный торф.

Торф имеет следующие сферы применения

Добыча и использование торфа в топливно-энергетических целях

Использование торфа как топлива обусловлено его составом: большим содержанием углерода, малым содержанием серы, вредных негорючих остатков и примесей. Основными недостатками этого вида топлива являются: более низкая, чем у угля энергетическая калорийность и трудности сжигания из-за высокого содержания влаги (до 65%), но имеются и положительные моменты:

- низкая себестоимость производства;
- экологическая чистота сгорания (малая доля серы);
- полное горение (малый остаток золы)

2. Сельское хозяйство, садоводство **Торф имеет несколько важных качеств, определяющих его ценность для земледелия:**

- улучшает структуру почвы, ее водно-воздушные свойства
- являясь основой среды обитания любого растения и влагорегулятором, обеспечивает оптимальные условия получения продукции во всех климатических зонах
- содержит уникальные компоненты:
 - а) *гуминовые кислоты* - стимуляторы роста и развития;
 - б) *аминокислоты* - необходимые для перевода некоторых элементов питания в форму, доступную для растения;
 - в) обладает *бактерицидными свойствами*, большой *газопоглотительной способностью*, одинаково необходим для любых типов почвы

Торф имеет несколько важных качеств, определяющих его ценность для земледелия:

- улучшает структуру почвы, ее водно-воздушные свойства

- являясь основой среды обитания любого растения и влагорегулятором, обеспечивает оптимальные условия получения продукции во всех климатических зонах
- содержит уникальные компоненты:

а) *гуминовые кислоты* - стимуляторы роста и развития;

б) *аминокислоты* - необходимые для перевода некоторых элементов питания в форму, доступную для растения;

в) обладает *бактерицидными свойствами*, большой *газопоглотительной способностью*, одинаково необходим для любых типов почвы

3. Производство новых видов торфяной продукции путём энерготехнологической, химической и биохимической переработки торфа

В процессе химической переработки кускового торфа под действием высоких температур происходит выделение до 98% углерода.

В результате этого получается углеродный восстановитель металла (кокс), имеющий широкое применение:

- в металлургии

- как высоко энергетическое бытовое топливо (каминное, гриль топливо).

Торфяной кокс и полукокс обладают рядом ценных специфических свойств - высокой реакционной и поглотительной способностью, высоким электрическим сопротивлением, легко поддаются активации.

1. Медицина, биохимия, промышленность

Продуктом глубокой переработки торфа, получаемым в результате химического изменения торфяной крошки под действием высоких температур без доступа других химических реактивов является активный уголь.

В этом технологическом процессе происходит выделение газов, воды и дегтя с образованием твердого остатка, который значительно отличается от исходного торфа по составу и свойствам.

Активные угли применяются в медицине, биохимии, промышленности в качестве:

абсорбентов,
фильтрующих элементов,
газопоглотителей разного рода.

2. В целом разведанные запасы угля в мире составляют 1,68 трлн т. Почти три четверти их приходится на долю шести стран: США, Китая, России, ЮАР, Австралии и Германии.

3. Тенденция снижения удельного веса угля в производстве энергии, начавшаяся в 1950г., вызванная вытеснением угля нефтью, газом и

развитием атомной энергетики, в последние годы сменилась на противоположную.

4. Генеральной схемой развития энергетических мощностей до 2020 года предусматривается значительный рост угольной генерации с увеличением его доли в 1,6-2 раза.

5. **Виды первичной обработки:**

6. 1. Рассортировка угля и сланца по классам (сорта).

7. 2. Обогащение. Получают: угольный концентрат, промпродукт, шлам, отсев.

8. 3. Брикетирование (производство каменноугольных и буроугольных брикетов, торфяных брикетов и полубрикетов). Это метод окускования угольной мелочи с добавлением связующего или без него. При этом повышается механическая прочность, транспортабельность и эффективность его использования.

Облагораживание твёрдого топлива по гранулометрическому составу и др.

Угледородные газы

Угледородные газы являются более перспективным видом сырья, чем нефть, так как характеризуются лучшими экономическими показателями, более высокой технологичностью, легко транспортируются, содержат меньше примесей и перерабатываются по непрерывным легко автоматизируемым технологическим схемам.

По происхождению угледородные газы делятся на природные, попутные и нефтезаводские.

Природные газы добываются из пластов, не содержащих нефть, и содержат 80-98% метана, 0,5-2% угледородов C₂-C₄ и не более 0,7% угледородов C₅, H₂S и CO₂. Различают тощие (96-98% метана) и жирные (менее 96% метана) природные газы. В группу природных газов включают также газы газоконденсатных месторождений. При добыче из них выделяется конденсат, содержащий жидкие угледороды и значительное количество сероводорода. Из природных газов получают формальдегид, уксусную кислоту, синтез-газ, водород, ацетилен, сажу, метанол, растворители и хладоагенты (хлор- и фторпроизводные метана), нитросоединения и др. Большое количество природных газов используется в качестве бытового и промышленного топлива.

Попутные газы добываются вместе с нефтью в количестве порядка 50 м³/т. Они относятся к группе жирных газов, так как содержат значительное количество гомологов метана. Многие попутные газы содержат также благородные газы (гелий и аргон). Из попутных газов получают олефины, диены, благородные газы и используют в качестве топлива. Предварительно попутные газы разделяются на отдельные компоненты и

газовый бензин на газофракционирующих установках (ЦГФУ) газобензиновых заводов.

Нефтезаводские газы образуются в процессах вторичной переработки нефти и угля; состав этих газов и направления их использования зависят от их происхождения. В каталитических процессах выход газов составляет 15-20%, в термических – 7-8%.

ЛЕКЦИЯ № 16

ТОПЛИВО. ПРОИЗВОДСТВО ЖИДКИХ ТОПЛИВ

План:

Топлива, их виды и классификации.

Появление сырья для топлива.

Основные показатели продуктов топлива: состав, теплота сгорания и др. Методы переработки топлива. Переработка жидких топлив. Нефть и ее состав. Продукты на основе нефти. Принципы переработки нефти. Подготовки нефти к переработке. Разделение фракций нефти по прямой перегонке. Ректификация нефти при атмосферном давлении и вакууме. Ректификационные башни.

По определению Д.И.Менделеева, «топливом называется горючее вещество, умышленно сжигаемое для получения теплоты».

В настоящее время термин «топливо» распространяется на все материалы, служащие источником энергии (например, ядерное топливо).

Топливо по происхождению делят на:

- природное топливо (уголь, торф, нефть, горючие сланцы, древесина и др.)
- искусственное топливо (моторное топливо, генераторный газ, кокс, брикеты и др.).

По своему агрегатному состоянию его делят на твёрдое, жидкое и газообразное топливо, а по своему назначению при использовании – на энергетическое, технологическое и бытовое. Наиболее высокие требования предъявляются к энергетическому топливу, а минимальные требования – к бытовому.

Твёрдое топливо – древесно-растительная масса, торф, сланцы, бурый уголь, каменный уголь.

Жидкое топливо – продукты переработки нефти (мазут).

Газообразное топливо – природный газ; газ, образующийся при переработке нефти, а также биогаз.

Ядерное топливо – расщепляющиеся (радиоактивные) вещества (уран, плутоний).

Нефть - это тяжелая маслянистая жидкость, содержащая:

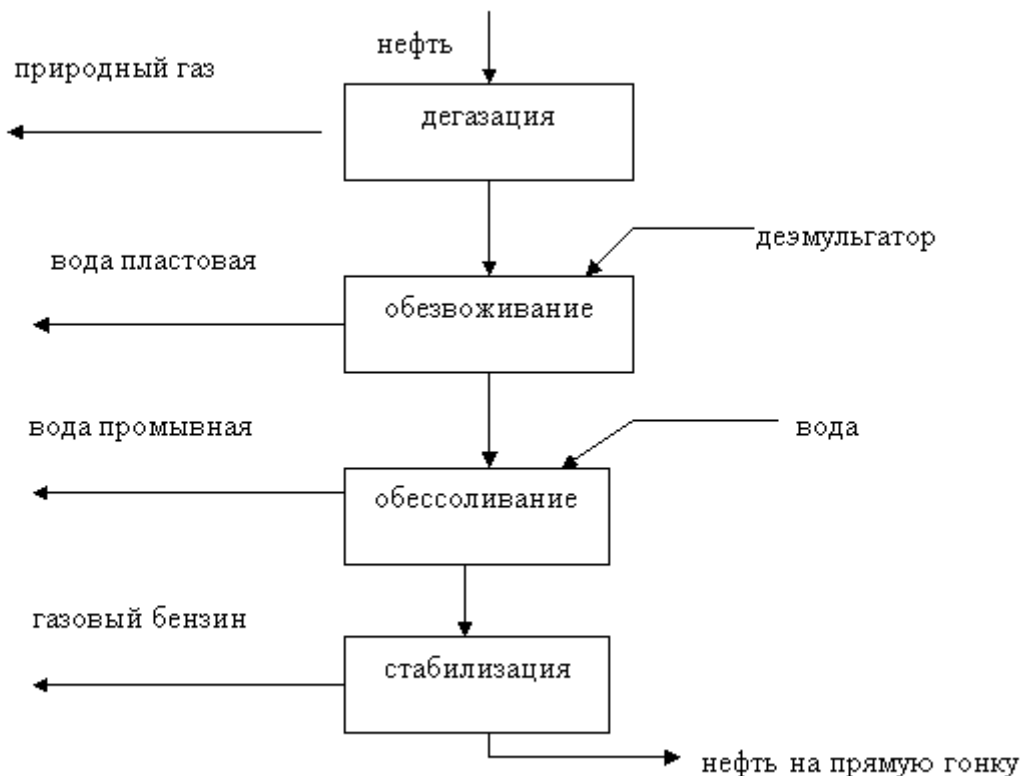
- 1) парафиновые углеводороды (алканы) газообразные C1 – C4, жидкие C5 – C15 и твердые >C15.;
- 2) нафтеновые углеводороды (циклоалканы) – моно-, би- и полициклические структуры с боковыми цепями;
- 3) ароматические углеводороды (арены) – моноциклические (бензол, толуол, ксилолы) и полициклические (нафталин, фенантрен, антрацен и др.);
- 4) кислородсодержащие соединения (нафтеновые кислоты, фенолы, крезолы и др.);
- 5) сернистые соединения (сероводород, сульфиды, дисульфиды, меркаптаны, тиофены и др.);
- 6) азотистые соединения (пиридин, хинолин и их производные);
- 7) соли минеральных кислот;
- 8) органические комплексы ванадия, никеля и других металлов;
- 9) другие соединения.

Переработка нефти осуществляется с использованием физических и химических методов в следующей технологической последовательности:

промысловая подготовка нефти



Промысловая подготовка нефти заключается в удалении из нее минеральных примесей (вода, песок, соли), растворенных газов (попутного газа) и легколетучих жидкостей (газового бензина). Нефть освобождается от примесей в ходе следующих операций:



Прямая гонка нефти предназначена для разделения нефти на отдельные фракции, отличающиеся по температурам выкипания. В зависимости от направления использования полученных дистиллятов различают топливный и топливно-масляный варианты прямой гонки. Нефтеперерабатывающие заводы топливного профиля ориентированы

только на производство топлив и используют установки прямой гонки АТ (атмосферная трубчатка). При этом получают следующие фракции:

- прямогонный бензин , t начала кип. = 1400;
- лигроин, $t_{кип.}$ = 140-1800;
- керосин, $t_{кип.}$ = 180-2400;
- дизельное топливо, $t_{кип.}$ = 180-3500;
- мазут – > 3500.

Прямогонный бензин имеет низкое октановое число и используется в качестве топлива для автомобильных двигателей внутреннего сгорания (карбюраторное топливо) только после добавки соединений, повышающих детонационную стойкость (тетраэтилсвинца, алкилатов, метил-трет-бутилового эфира и др.). Бензин, содержащий тетраэтилсвинец, называется этилированным; он является экологически опасным и запрещен к применению в странах Европы. Большая часть отечественного бензина А-76 содержит тетраэтилсвинец. Бензины АИ-95, АИ-98 относятся к неэтилированным (около 60% от общего количества отечественного бензина). Кроме автомобильных бензинов нефтеперерабатывающая промышленность выпускает также бензины-растворители и бензины-экстрагенты. Лишь незначительная часть бензиновой фракции используется в качестве нефтехимического сырья.

Нефтяные масла в зависимости от направления использования разделяют на:

- моторные (для карбюраторных, дизельных и авиационных двигателей);
- турбинные;
- компрессорные;
- индустриальные;
- приборные;
- электроизоляционные и др.

Кроме того, на основе масляных дистиллатов изготавливают смазки (консистентные, антифрикционные, фрикционные, протекционные, диспергирующие и др.) и специальные жидкости (охлаждающие, гидравлические, антикоррозионные и др.). Остаток вакуумной перегонки, выкипающий выше 5000 – гудрон, используют для получения битумов (дорожных, строительных, изоляционных), а также в качестве сырья в процессах коксования и деасфальтизации. Из дистиллатов прямой гонки

нефти получают такие нефтепродукты как парафин, церезин, нафтеновые кислоты, нафталин и др.

Наиболее ценные компоненты нефти – «светлые» нефтепродукты, выкипающие при температуре ниже 3500 при атмосферном давлении. Они находят наиболее широкое применение. Однако их содержание в нефти невелико, не более 45% (бензин 17%, керосин 10-%, дизельное топливо 17%). Поэтому так называемые «тяжелые» фракции нефти подвергают специальной переработке, заключающейся в уменьшении молекулярной массы и химического состава углеводородов с целью снижения их температур кипения. Применяемые при этом процессы называют вторичными и по своей природе они, в отличие от первичной переработки нефти, являются химическими. В основе всех этих процессов лежат следующие реакции:

- реакции расщепления связи C-C с образованием алканов и алкенов с более короткой цепочкой;
- реакции расщепления связи C-H с образованием алкенов с той же длиной цепи и молекулярного водорода;
- реакции изомеризации;
- реакции полимеризации, конденсации, алкилирования и др., приводящие к укрупнению молекул.

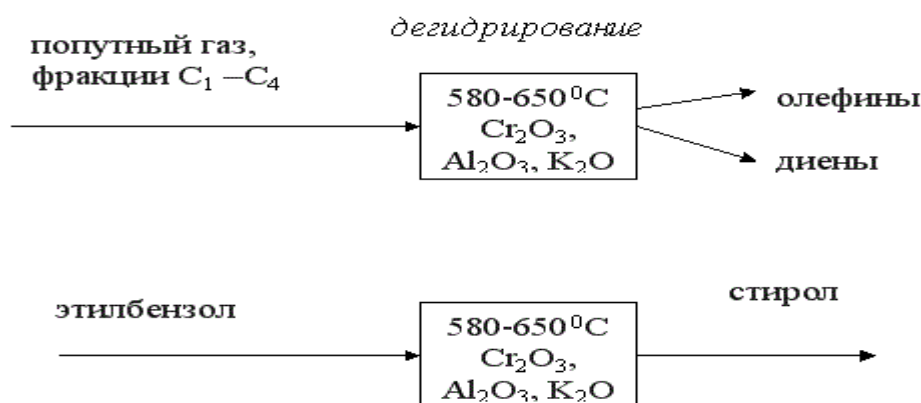
Все эти реакции являются радикальными; вклад каждого типа реакций зависит от условий проведения процесса и состава нефтяной фракции, подвергающейся переработке. Различают термические и каталитические вторичные процессы.

Назовем самые важные вторичные процессы переработки нефти:

Термокрекинг – расщепление тяжелых углеводородов при их нагревании до 450-5000С без доступа воздуха, под повышенным давлением. Это наиболее старый метод вторичной переработки; разработан в 1890 г. В.Г. Шуховым. В настоящее время термокрекинг имеет ограниченное применение. Его используют для получения котельного топлива из гудрона (висбрекинг) и в некоторых других случаях. В промышленности в зависимости от конкретных условий используют жидкофазный и парофазный крекинг, а также пиролиз как особый вид высокотемпературного крекинга (600-9000С), осуществляемого из различных видов сырья с целью получения олефинов, прежде всего, этилена и пропилена. Коксование – высокотемпературное (600-11000С) разложение гудрона и тяжелых нефтяных остатков с целью получения нефтяного кокса (материал для производства электродов и металлургическое топливо). Коксование проводят в таких условиях, при

которых происходит реакция конденсации продуктов термического распада углеводородов.

Использование катализатора меняет механизм реакций разложения на ионный, это в сотни и тысячи раз увеличивает скорость некоторых реакций. Применение катализаторов позволяет снизить температуру процессов распада и менять относительный вклад отдельных реакций, т.е. направлять процесс преимущественно в направлении получения требуемых продуктов.



Лекция 17

Переработка нефтепродуктов в промышленности

Продукты нефти, их свойства и повышение их качества.

Термический и каталитический крекинг нефти. Катализаторы и оборудования, применяемые при переработке нефти.

Каталитический реформинг. Октановое число моторного топлива, и влияющие факторы на него. Очистка нефтяных продуктов. Переработка нефти в Узбекистане

Нефть природная жидкая смесь разнообразных углеводородов с небольшим количеством других органических соединений; ценное полезное ископаемое, залегающее часто вместе с газообразными углеводородами (попутные газы и природный газ).

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Склонность к дополнительному разложению более тяжелых фракций сырых нефтей при нагреве выше определенной температуры привела к

очень важному успеху в использовании крекинг-процесса. Когда происходит разложение высококипящих фракций нефти, углерод-углеродные связи разрушаются, водород отрывается от молекул углеводородов и тем самым получается более широкий спектр продуктов по сравнению с составом первоначальной сырой нефти. Например, дистилляты, кипящие в интервале температур 290–400° С, в результате крекинга дают газы, бензин и тяжелые смолоподобные остаточные продукты. Крекинг-процесс позволяет увеличить выход бензина из сырой нефти путем деструкции более тяжелых дистиллятов и остатков, образовавшихся в результате первичной перегонки.

Выход кокса определяется природой перерабатываемого сырья и степенью рециклизации наиболее тяжелых фракций.

Как правило, из исходного крекируемого объема образуется примерно 15–25% лигроина и 35–50% газойля (т.е. легкого дизельного топлива) наряду с крекинг-газами и коксом. Последний используется в основном как топливо, исключая образующиеся специальные виды кокса (один из них является продуктом обжига и используется при производстве углеродных электродов). Коксование до сих пор пользуется популярностью главным образом как процесс подготовки исходного материала для каталитического крекинга.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Катализатор – это вещество, которое ускоряет протекание химических реакций без изменения сути самих реакций. Каталитическими свойствами обладают многие вещества, включая металлы, их оксиды, различные соли. ПРОЦЕСС ГУДРИ.

Исследования Э.Гудри огнеупорных глин как катализаторов привели к созданию в 1936 эффективного катализатора на основе алюмосиликатов для крекинг-процесса.

Среднекипящие дистилляты нефти в этом процессе нагревались и переводились в парообразное состояние; для увеличения скорости реакций расщепления, т.е. крекинг-процесса, и изменения характера реакций эти пары пропускались через слой катализатора. Реакции происходили при умеренных температурах 430–480° С и атмосферном давлении в отличие от процессов термического крекинга, где используются высокие давления. Процесс Гудри был первым каталитическим крекинг-процессом, успешно реализованным в промышленных масштабах.

Целью большинства крекинг-процессов является достижение оптимального выхода бензина. При крекинге происходят распад тяжелых молекул, а также сложные процессы синтеза и перестройки структуры молекул углеводородов. Влияние разных катализаторов различно. Некоторые из них, такие, как оксиды хрома и молибден, ускоряют реакцию дегидрогенизации (отщепление водорода). Глины и специальные алюмосиликатные составы, используемые в промышленном каталитическом крекинге, способствуют ускоренному разрыву углерод-

углеродных связей больше, чем отрыву водорода. Они также способствуют изомеризации линейных молекул в разветвленные. Эти составы замедляют полимеризацию (*см. ниже*) и образование дегтя и асфальта, так что нефти не просто деструктурируются, а обогащаются полезными компонентами.

РИФОРМИНГ

Риформинг – это процесс преобразования линейных и нециклических углеводородов в бензолподобные ароматические молекулы.

Ароматические углеводороды имеют более высокое октановое число, чем молекулы других углеводородов, и поэтому они предпочтительней для производства современного высокооктанового бензина.

При термическом риформинге, как и при каталитическом крекинге, основная цель состоит в превращении низкооктановых бензиновых компонентов в более высокооктановые. Процесс обычно применяется к парафиновым фракциям прямой перегонки, кипящим в пределах 95–205° С. Более легкие фракции редко подходят для таких превращений.

Существуют два основных вида риформинга – термический и каталитический. В первом соответствующие фракции первичной перегонки нефти превращаются в высокооктановый бензин только под воздействием высокой температуры; во втором преобразование исходного продукта происходит при одновременном воздействии как высокой температуры, так и катализаторов. Более старый и менее эффективный термический риформинг используется кое-где до сих пор, но в развитых странах почти все установки термического риформинга заменены на установки каталитического риформинга.

Если бензин является предпочтительным продуктом, то почти весь риформинг осуществляется на платиновых катализаторах, нанесенных на алюминийоксидный или алюмосиликатный носитель.

Большинство установок риформинга – это установки с неподвижным слоем. (Процесс каталитического риформинга, в котором используется стационарный катализатор, называется платформингом.) Но под действием давления ок. 50 атм (при получении бензина с умеренным октановым числом) активность платинового катализатора сохраняется примерно в течение месяца. Установки, в которых используется один реактор, приходится останавливать на несколько суток для регенерации катализатора. В других установках используется несколько реакторов с одним добавочным, где проводится необходимая регенерация. Жизнь платинового катализатора сокращается при наличии серы, азота, свинца и других «ядов». Там, где эти компоненты представляют проблему, обычно до входа в реактор проводят предварительную обработку смеси водородом (т.н. гидроочистка, когда до подачи в реактор нефтяных потоков – бензинов прямой перегонки – их пропускают через водородсодержащие газы, которые связывают вредные компоненты и снижают их содержание до допустимых пределов). Некоторые реакторы с неподвижным слоем заменяются на реакторы с непрерывной регенерацией катализатора. В этих

условиях катализатор перемещается через реактор и непрерывно регенерируется.

Реакции, в результате которых при каталитическом риформинге повышается октановое число, включают:

- 1) дегидрирование нафтенос и их превращение в соответствующие ароматические соединения;
- 2) превращение линейных парафиновых углеводородов в их разветвленные изомеры;
- 3) гидрокрекинг тяжелых парафиновых углеводородов в легкие высокооктановые фракции;
- 4) образование ароматических углеводородов из тяжелых парафиновых путем отщепления водорода.

Большинство богатых водородом газов, выделяющихся в этих установках, используются при гидрокрекинге и т.п.

ДРУГИЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНА

Кроме крекинга и риформинга существует несколько других важных процессов производства бензина. Первым из них, который стал экономически выгодным в промышленных масштабах, был процесс полимеризации, который позволил получить жидкие бензиновые фракции из олефинов, присутствующих в крекинг-газах.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.

Полимеризация пропилена – олефина, содержащего три атома углерода, и бутилена – олефина с четырьмя атомами углерода в молекуле дает жидкий продукт, который кипит в тех же пределах, что и бензин, и имеет октановое число от 80 до 82. Нефтеперерабатывающие заводы, использующие процессы полимеризации, обычно работают на фракциях крекинг-газов, содержащих олефины с тремя и четырьмя атомами углерода.

АЛКИЛИРОВАНИЕ.

В этом процессе изобутан и газообразные олефины реагируют под действием катализаторов и образуют жидкие изопарафины, имеющие октановое число, близкое к таковому у изооктана. Вместо полимеризации изобутилена в изооктен и затем гидрогенизации его в изооктан, в данном процессе изобутан реагирует с изобутиленом и образуется непосредственно изооктан.

Все процессы алкилирования для производства моторных топлив производятся с использованием в качестве катализаторов либо серной, либо фтороводородной кислоты при температуре сначала 0–15° С, а затем 20–40° С.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ.

Другой важный путь получения высокооктанового сырья для добавления в моторное топливо – это процесс изомеризации с использованием хлорида алюминия и других подобных катализаторов.

Изомеризация используется для повышения октанового числа природного бензина и нафтенов с прямолинейными цепями. Улучшение антидетонационных свойств происходит в результате превращения нормальных пентана и гексана в изопентан и изогексан. Процессы изомеризации приобретают важное значение, особенно в тех странах, где каталитический крекинг с целью повышения выхода бензина проводится в относительно незначительных объемах. При дополнительном этилировании, т.е. введении тетраэтилсвинца, изомеры имеют октановые числа от 94 до 107 (в настоящее время от этого способа отказались ввиду токсичности образующихся летучих алкилсвинцовых соединений, загрязняющих природную среду).

ГИДРОКРЕКИНГ

Ранние работы по получению жидкого топлива из углей путем гидрирования под высоким давлением (процесс Бергуса) проводились главным образом в Германии с использованием весьма сильных катализаторов, таких, как оксиды молибдена, которые либо нечувствительны к присутствию серы, либо в значительной степени сохраняют свою активность после прошедшей сульфатизации. Для этого были необходимы следующие параметры: давление до 280 атм, температура ок. 450° С и катализатор.

Давления, используемые в современных процессах гидрокрекинга, составляют от примерно 70 атм для превращения сырой нефти в сжиженный нефтяной газ (LP-газ) до более чем 175 атм, когда происходят полное коксование и с высоким выходом превращение парообразной нефти в бензин и реактивное топливо. Процессы проводят с неподвижными слоями (реже в кипящем слое) катализатора. Процесс в кипящем слое применяется исключительно для нефтяных остатков – мазута, гудрона. В других процессах также использовались остаточное топливо, но в основном – высококипящие нефтяные фракции, а кроме того, легкокипящие и среднестиллятные прямогонные фракции. Катализаторами в этих процессах служат сульфидированные никель-алюминиевые, кобальт-молибден-алюминиевые, вольфрамые материалы и благородные металлы, такие, как платина и палладий, на алюмосиликатной основе.

Там, где гидрокрекинг сочетается с каталитическим крекингом и коксованием, не менее 75–80% сырья превращается в бензин и реактивное топливо. Выработка бензина и реактивных топлив может легко изменяться в зависимости от сезонных потребностей. При высоком расходе водорода выход продукции на 20–30% выше, чем количество сырья, загружаемого в установку. С некоторыми катализаторами установка работает эффективно от двух до трех лет без регенерации.

Необходимость уменьшения загрязнения воздуха в промышленных районах США, Западной Европы и Японии обуславливает значительное увеличение использования процессов гидрирования для десульфатизации

дистиллятов и остаточных топлив. Процессы гидрокрекинга, предназначенные главным образом для удаления серы при невысоких требованиях к выходу продукции, известны как «гидроочистка». Газообразные легкие фракции прежде всего проходят через вакуумную установку для сжижения, затем полученный на этой стадии газойль проходит десульфуризацию гидроочисткой, прежде чем вновь смешивается с некоторыми вакуумными остатками и другими низкосернистыми легкими фракциями сырой нефти.

ОЧИСТКА ЛЕГКИХ ПРОДУКТОВ

Гидроочистка в настоящее время – наиболее распространенный метод гидрогенизации олефинов и повышения качества легких продуктов за счет удаления серы и других примесей. По экономическим причинам, а также из-за проблем, связанных с примесями воздуха и воды, применяются и другие методы, например использование сульфида свинца в качестве катализатора в регенеративных растворителях и предварительное рафинирование с применением высоковольтных электропечей для лучшего отделения очищающего реагента от получаемого продукта.

МАСЛА И СМАЗКИ

Нефтяная промышленность поставляет масла и смазки, различающихся по вязкости от жидких, почти как вода, до консистенции патоки. Как и в случае с другими нефтяными фракциями и продуктами, появились новые методы их производства – экстракция и деасфальтизация растворителями и др.

ЭКСТРАКЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЯМИ.

К промышленным растворителям относятся хлорекс, фурфурол (побочный продукт переработки овсяной шелухи), нитробензол, фенолы, метилэтилкетоны и пр. Экстракция растворителями осуществляется обычно в режиме противотока (поток масел идет в одном направлении, а растворителя – в противоположном), что позволяет проводить более выборочное растворение и более глубокую очистку. При еще более избирательной процедуре колонна наполняется пористой средой (выполненной, например, в виде перфорированных пластин).

СЖИЖЕННЫЙ ПРОПАН.

Эффективность обработки смазочных масел повышается при использовании сжиженного пропана под давлением. Этот парафиновый углеводород (т. кип. -42°C) практически не оказывает растворяющего действия на асфальты и очень слабо растворяет твердые парафины при низких температурах. Тем не менее, регулируя и подбирая температуру и соотношения растворитель/масла, можно успешно удалять асфальт и твердые парафины.

ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЯМИ.

Депарафинизация растворителями – важный этап производства смазочных масел. Депарафинизация неочищенных или очистка смазочных масел дает разнообразные продукты – от светлых веретенных масел до тяжелых

вакуумных смазок и товарных парафинов. Наиболее широко используются для депарафинизации смеси метилэтилкетона и толуола или бензола и ацетона.

КРЕКИНГ-ГАЗ

Вторичные газообразные продукты получают из нефти в результате различных процессов крекинга. Тяжелые фракции при крекинге дают бензин, а бензиновые фракции умеренно крекируются с увеличением октанового числа. Газы, получающиеся при этих процессах, могут составлять 2–10% (масс.) от крекируемой нефти; они заметно отличаются от природных нефтяных газов. Главная их особенность – наличие олефинов, которые полностью отсутствуют в природных газах. В газах высокотемпературного крекинга может содержаться 50% олефинов, включая этилен, пропилен и бутилены. Как правило, олефины составляют более 10–25%. Крекинг-газы обычно содержат также небольшое количество водорода. Температура крекинга 540° С или выше при невысоком давлении благоприятна для образования этилена, а более умеренные температуры 455–480° С и высокое давление – для образования меньшего количества этилена и пропорционально большего количества пропилена и бутиленов.

БЕНЗИН

Бензин – самый важный продукт переработки нефти; из сырой нефти производится до 50% бензина. Эта величина включает природный бензин, бензин крекинг-процесса, продукты полимеризации, сжиженные нефтяные газы и все продукты, используемые в качестве промышленных моторных топлив. Каждому процессу переработки нефти предъявляются требования по количеству и качеству производимого бензина.

СОСТАВ.

Промышленный бензин представляет собой смесь углеводородов в интервале т.кип. 30–200° С. Некоторые бутаны, кипящие при температуре ниже 38° С, имеют высокое давление паров. Углеводороды в бензине включают многие изопарафины, а также ароматические углеводороды и нафтены, а в бензинах, полученных при крекинге, содержится от 15 до 25% олефинов. Октановое число углеводородов снижается в следующем порядке: изопарафины > ароматические > олефины > нафтены > *n*-парафины. Имеются различия между компонентами каждой из этих групп, зависящие от структуры молекул и точки кипения. Различные компоненты дают свой вклад в октановое число бензиновых смесей.

Крекинг-бензины содержат значительный процент тех компонентов, при смешении которых образуется моторное топливо. Однако их прямое использование во многих странах законодательно ограничивается, поскольку они содержат заметное количество олефинов, а именно олефины являются одной из главных причин образования фотохимического смога.

КЛАССИФИКАЦИЯ БЕНЗИНОВ.

Бензины классифицируются по разным основаниям, включая интервалы температур кипения, октановое число, содержание серы.

ИНТЕРВАЛЫ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ.

Большинство бензинов кипит в интервале 30–200° С. 50%-ная точка, т.е. температура, при которой кипит половина компонентов смеси и которая определяет состав смеси во время прогрева двигателя, а частично и при разгоне транспортного средства, располагается в пределах 98–104° С. Высокое содержание низкокипящих компонентов, таких, как бутаны и пентаны, обуславливает исключительно высокое давление паров и в теплое время является причиной образования паровых пробок, когда газовые пузырьки препятствуют течению топлива по узким трубам двигателей и тепловых установок. В то же время недостаток низкокипящих компонентов служит причиной трудностей запуска двигателя зимой. 90%-ная точка кипения бензина определяет время прогрева двигателя и эффективность использования топлива.

ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО.

Октановое число – наиболее важная характеристика бензина. Оно обычно определяется в одноцилиндровой стационарной установке, снабженной различными приборами для регистрации склонности к детонации.

Нормальный гептан (семь атомов углерода в линейной цепи) детонирует очень легко; для него принято нулевое октановое число. Изооктан (восемь атомов углерода в разветвленной цепи) не детонирует до тех пор, пока не будут достигнуты экстремальные условия давления, температуры и нагрузки; для него произвольно установлено октановое число 100. При испытании бензина с неизвестными детонационными свойствами его сравнивают со смесью гептана и изооктана, имеющей такую же способность к детонации, как и испытываемый бензин; октановое число бензина – это процентное содержание изооктана в такой смеси. Октановое число, определенное таким образом, не всегда соответствует характеристике в многоцилиндровом двигателе в дорожных условиях при изменяющихся скоростях, нагрузках и ускорениях.

В нефтяной промышленности используются два метода, делающие это сравнение более реальным, – моторный метод и исследовательский метод. Октановое число определяется как среднее из двух таких определений.

ПРИСАДКИ.

Практически все бензины содержат различные присадки, в том числе ингибиторы смолообразования и небольшое количество красителя. Законодательством многих промышленно развитых стран существенно снижен допустимый уровень соединений свинца в бензине (этилированный бензин, т.е. содержащий добавки тетраэтилсвинца, повышающие октановое число бензина, составляет менее 20% от всего бензина, вырабатываемого в США).

КЕРОСИН

Керосин – это легчайшее и наиболее летучее жидкое топочное топливо. Первоначально керосин использовался только для освещения, теперь он употребляется как топливо в пекарнях, отопительных и нагревательных приборах, оборудовании ферм, а также как компонент моторного топлива. Хороший керосин должен иметь особый цвет (приблизительно 250–300 мм по шкале Штаммера для нефтепродуктов), достаточную вязкость для устойчивой и равномерной пропитки фитиля, должен гореть ясным высоким пламенем без копоти или отложения твердых углистых осадков на фитиле, копоти в дымоходах и на ламповом стекле. Безопасность керосина при использовании в осветительных лампах определяется стандартным тестом на вспышку. Керосин медленно нагревают в небольшой стеклянной или металлической чашке и к поверхности периодически прикасаются пламенем до тех пор, пока не появится небольшой дымок, соответствующий точке воспламенения.

ДРУГИЕ ПРОДУКТЫ

ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО.

Промежуточные нефтяные дистилляты, кипящие при температурах выше, чем керосин, но ниже, чем смазочные масла, представляют собой горючее для средне- и высокоскоростных дизельных двигателей.

ЦЕТАНОВОЕ ЧИСЛО.

Дизельные топлива оцениваются их цетановым числом – это реальное измерение *легкости воспламенения* под действием температуры и давления, а не *способности горения*. При этом топливо сравнивается со смесью цетана – парафинового углеводорода с 16-ю атомами углерода, который легко воспламеняется под давлением, и *α*-метилнафталина, который не возгорается. Процент цетана в смеси, показывающий ту же воспламеняемость, что и дизельное топливо в стандартных условиях испытания, называется цетановым числом. Парафиновые топлива более подходят для дизельных двигателей, поскольку они легко воспламеняются под давлением без дополнительной искры зажигания. Однако в связи с возрастающей потребностью в дистиллятах прямой перегонки для других целей, кроме получения дизельного топлива, увеличивается использование тяжелых дистиллятов с более низким цетановым числом, получаемых при каталитическом крекинге. Повышение надежности воспламенения низкокачественных дизельных топлив, улучшение воспламеняемости, более известное как увеличение цетанового числа, достигается добавлением специальных масел. Они включают такие компоненты, как органические оксиды и пероксиды. Небольшие добавки амилнитрата удовлетворительно улучшают качество топлив.

РЕАКТИВНЫЕ ТОПЛИВА.

Реактивные нефтяные топлива могут быть керосиновые либо нафтеновые. Они состоят главным образом из бензина прямой перегонки или керосина в топливах керосинового типа либо топливах №1 нафтенного типа.

ТОПЛИВО ДЛЯ ОТОПЛЕНИЯ ЗДАНИЙ.

Использование легких дистиллятов в качестве бытового топлива постоянно возрастает, так как они удобнее и чище по сравнению, например, с углем. Конкуренцию им составляют природный газ и электричество.

МАЗУТ.

Большинство промышленных котельных и тепловых электростанций используют в качестве топлив черные вязкие остаточные продукты переработки нефти – топочный мазут. В большинстве случаев это продукты крекинга, хотя имеются и продукты прямой перегонки.

ПАРАФИНОВЫЕ ВОСКИ

являются главным средством для защиты оборудования от действия воды. Все они имеют водяно-белый цвет и температуру плавления в пределах 50–95° С. Микрокристаллические воски используются как изоляция в самых разнообразных отраслях, таких, как электротехническая промышленность и промышленность средств связи, а также при печати, гравировке и т.д. Вазелин, состоящий из тяжелых нефтяных остатков и парафиновых восков, производится фильтрованием цилиндрических дистиллятов и применяется в технике (в качестве антикоррозионной смазки и др.) и медицине (главным образом для изготовления мазей).

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ИЗ НЕФТИ

ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ПУТЕМ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ.

Нефтяная промышленность – это главный производитель химикатов. Ее первые успехи в разделении индивидуальных углеводородов были достигнуты при фракционировании природного газа и природного бензина. Первыми компонентами, выделенными таким путем, были метан, этан, пропан, нормальный бутан, изобутан и пентины. Соответствующим образом спроектированные ректификационные колонны дают возможность выделять из крекинг-газов небольшие фракции с узким диапазоном температур кипения, которые служат первичным сырьем для химического производства, – это углеводороды, имеющие от одного до пяти атомов углерода (как парафины, так и олефины).

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ОКИСЛЕНИЕМ ПРИРОДНОГО ГАЗА.

Большое число химикатов производится в промышленных количествах путем окисления природного газа. Они включают метиловый (древесный) спирт, этиловый (пищевой) спирт, пропиловый спирт (с тремя атомами углерода), формальдегид, ацетон, метилэтилкетон, муравьиную кислоту, уксусную кислоту. Из этих компонентов, первично содержащих кислород,

производятся многие другие продукты, хорошо известные в органической химии.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ОЛЕФИНОВ.

Олефины в крекинг-газах и низкокипящих фракциях нефтей легко реагируют с хлором, хлороводородной кислотой, серной кислотой и другими реагентами, образуя новые исходные вещества для дальнейшей переработки и производства большого числа химических продуктов. Из этого сырья производятся фреоны, гликоли, глицерин, каучук, пластмассы, инсектициды, спирты и моющие средства.

ЛЕКЦИЯ №19

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ. ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СПИРТОВ

План темы:

Производства метилового спирта из синтез-газов в промышленности. Методы производства этилового спирта.

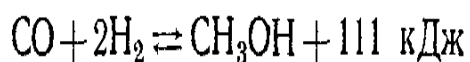
Технологии производства ацетилена, ацетальдегида, уксусной

Метилловый спирт (метанол) — важное соединение для получения, главным образом, формальдегида, а также диметилсульфата, диметилтерефталата, метилацетата, диметилформаида, антидетонационных смесей (тетраметилсвинец), ингибиторов, антифризов, метиламина, метилового эфира акриловой кислоты, лаков, красителей и других продуктов. В чистом виде применяется в качестве растворителя и может быть использован как высокооктановая добавка к моторному топливу.

Синтез метилового спирта по физико-химическим условиям его проведения и по технологическому оформлению аналогичен процессу При синтезе метанола, как и при синтезе аммиака, взаимодействие смеси тщательно очищенных газов происходит при высоких дав-

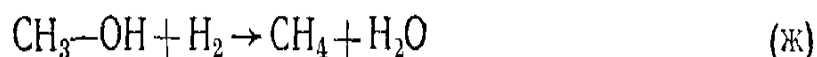
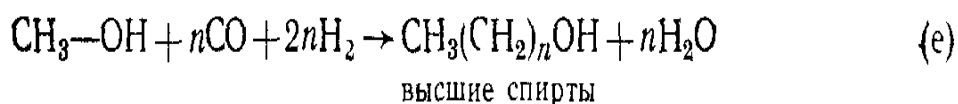
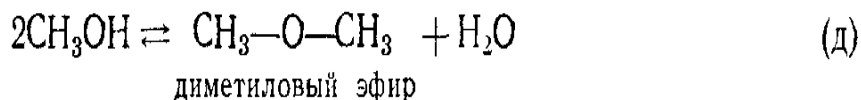
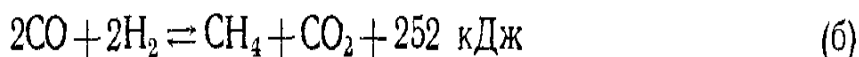
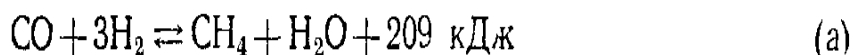
кислоты и др. органических соединений

лении и температуре в присутствии катализаторов. И, наконец, из-за малого выхода конечных продуктов и тот и другой процессы являются непрерывно циклическими; причем реакцию никогда не ведут до полного превращения. Поэтому оба синтеза ведут на аналогичных установках, которые монтируют в составе одного завода. Для синтеза берут смесь газов при соотношении CO и H₂ от 1 : 4 до 1 : 8. Процесс ведут при 350—400° С и 2 · 10⁷—3 · 10⁷ Н/м² в присутствии смешанного цинко-хромового катализатора (ZnO + Cr₂O₃). Основная реакция процесса



Равновесные концентрации метанола при 300 и 350° С в области давлений 5 · 10⁶—40 · 10⁶ Н/м² для исходной смеси, содержащей 33,3% CO и 66,7% H₂, приведены в табл. 14. Фактические выходы

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



Равновесные концентрации метанола в зависимости от давления

Давление, Н/м ²	Равновесные концентрации метанола (%) при температурах		Давление, Н/м ²	Равновесные концентрации метанола (%) при температурах	
	300° С	350° С		300° С	350° С
5 · 10 ⁶	9,9	—	30 · 10 ⁶	76,0	37,7
10 · 10 ⁶	26,3	8,2	40 · 10 ⁶	86,0	53,1
20 · 10 ⁶	53,4	24,0			

В настоящее время этиловый спирт по объему производства занимает первое место среди всех других органических продуктов. С каждым годом спирт, получаемый из пищевого сырья, все более и более заменяется синтетическим, гидролизным и сульфитным (см. стр. 230); 1 т этилена позволяет сэкономить более 4 т зерна. Синтетический спирт из этилена в несколько раз дешевле пищевого и требует меньших затрат труда. Синтетический спирт широко применяется в различных отраслях промышленности: для получения синтетического каучука, целлулоида, ацетальдегида, уксусной кислоты, искусственного шелка, лекарственных соединений, душистых веществ, бездымного пороха, в качестве растворителя и т. п.

Ацетилен, этин $\text{CH} = \text{GH}$, — бесцветный газ со слабым сладковатым запахом. Температура плавления—81,8°, температура возгонки— 83,6°С. Плотность по воздуху 0,9056, удельный вес при 0°С и 760 мм рт. ст. 1,1709 кг/м³.

Основной метод получения ацетилена из карбида кальция дает возможность получить ацетилен высокой концентрации. Существенным недостатком этого метода является весьма значительный расход электроэнергии на получение карбида кальция (около 3000 *квт-час* на 1 тонну карбида, что соответствует около 10000 *квт-час* на 1 тонну ацетилена).

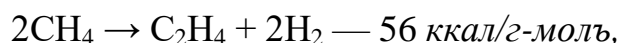
В настоящее время перспективным является получение ацетилена из углеводородных газов нефтепереработки или из природного газа. Производство ацетилена из этих газов основано на крекинге их, требующем затраты большого количества энергии для создания высокой температуры. При этом ацетилен получается низкой концентрации и загрязненный гомологами. Применение такого ацетилена невозможно без выделения его из реакционной смеси и очистки.

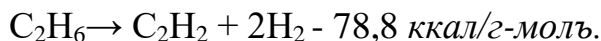
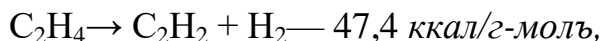
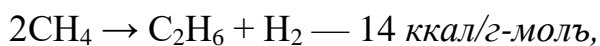
В промышленном масштабе используются электротермический крекинг метана и термический крекинг пропана. Большое внимание уделяется термоокислительному пиролизу метана, так как этот способ позволяет наиболее комплексно использовать природный газ.

При этом протекает основная реакция:

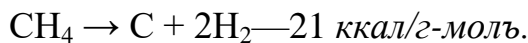


Возможно, что процесс протекает сложнее по уравнениям:





Побочной реакцией является



сырья применяют природные горючие газы, содержащие углеводороды C_1 — C_4 . Природный газ смешивают с 10% (по объему) воздуха и при 460° пропускают с большой скоростью через катализатор — смесь фосфата алюминия и окиси меди на инертном носителе. Продолжительность пребывания газов в горячей зоне около 1 сек.

Продукты реакции выделяют охлаждением газовой смеси или абсорбируют водой, а затем подвергают ректификации. Непрореагировавшие газы используют как топливо или возвращают на окисление, добавляя их к свежему газу.

Жидкие обезвоженные продукты реакции состоят из 55% метилового спирта, 37% формальдегида и 8% ацетальдегида.

Способ получения формальдегида окислением метилового спирта разработан Е. И. Орловым. Схема процесса представлена на рис. 74.

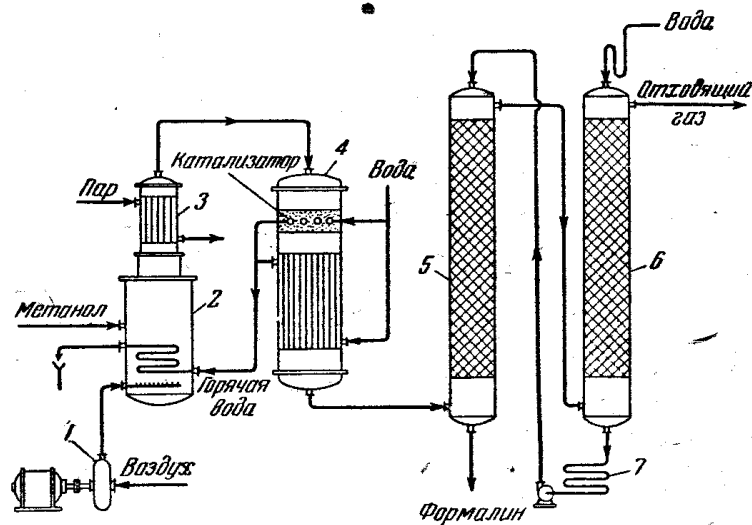


Рис. 74. Схема производства формальдегида (формалина) из метанола:

1 — воздуходувка; 2 — испаритель метанола; 3 — перегреватель; 4 — контактный аппарат; 5 и 6 — скрубберы; 7 — оросительный холодильник.

Воздуходувкой 1 воздух нагнетается в испаритель 2, где он барботирует через метиловый спирт при температуре около 40° . При этом воздух насыщается парами метанола до содержания примерно 0,5 г CH_3OH в 1 л паро-воздушной смеси.

Постоянство состава паро-воздушной смеси имеет большое значение, так как при повышенном содержании паров метанола более энергично протекают побочные реакции, а при пониженном их содержании может образоваться взрывоопасная смесь. Постоянство состава паро-воздушной смеси достигается автоматическим регулированием уровня спирта в испарителе, температуры воздуха и спирта, а также давления в системе.

Появление синтетических методов производства уксусной кислоты связано с разработкой и промышленной реализацией реакции получения ацетальдегида по Кучерову. В 1910—1911 гг. патентуется способ производства уксусной кислоты окислением ацетальдегида, а в годы первой мировой войны в Германии и Канаде по этому методу было организовано промышленное производство. С некоторыми технологическими изменениями этот метод сохранил свое значение и в течение более пятидесяти лет является одним из основных.

Уксусная кислота была единственной, которую знали древние греки.

ЛЕКЦИЯ №20

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

План темы:

Полимеры и полимерные материалы, свойства и области их применения. Методы получения полимеров в промышленности. Синтез полимеров в блоке, эмульсии и растворе.

Производство многотоннажных полимеров.

Производство продуктов каучука и резины

Полимеры – высокомолекулярные соединения, вещества с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов), в которых атомы, соединенные химическими связями, образуют линейные или разветвленные цепи, а также пространственные трехмерные структуры.

К полимерам относятся многочисленные природные соединения: белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, крахмал, каучук и другие органические вещества.

Большое число полимеров получают синтетическим путем на основе простейших соединений элементов природного происхождения путем реакций полимеризации, поликонденсации, и химических превращений.

Методы получения полимеров

Полимеры получают методами полимеризации и поликонденсации.

Полимеризация – это реакция образования полимеров путём последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера). При полимеризации не образуются побочные продукты и соответственно элементный состав макромолекул не отличается от состава молекул мономеров. В качестве мономеров используют соединения с кратными связями: $C\equiv C$, $C\equiv N$, $C=C$, $C=O$, $C=N$, либо соединения с

Полимеризация в массе (блоке) – это полимеризация жидкого мономера в неразбавленном состоянии, при этом получают достаточно чистый мономер. Эмульсионная полимеризация (в эмульсии) происходит при полимеризации мономера, диспергированного в воде, в присутствии ПАВ для стабилизации эмульсии. Достоинство способа – лёгкость отвода теплоты, возможность получения полимеров с большой молекулярной массой, высокая скорость реакции; недостаток – необходимость отмывки полимера от эмульгатора. Способ применяется в промышленности для получения каучуков, полистирола, поливинилхлорида, поливинилацетата, полиметилметакрилата и других полимеров.

При полимеризации в суспензии полимер находится в виде капель, диспергированных в воде или другой жидкости. В результате реакции образуются полимерные гранулы размером от 10^{-6} до 10^{-3} м. При газовой полимеризации мономер находится в газовой фазе, а полимерные продукты – в жидком или твёрдом состоянии. Метод применяют для получения полипропилена и других полимеров.

Химические свойства полимеров зависят от состава, молекулярной массы и структуры. Полимерам свойственны реакции соединения макромолекул поперечными связями, взаимодействие функциональных групп друг с другом и низкомолекулярными веществами, деструкция. Наличие у макромолекул двойных связей и функциональных групп обуславливает повышение реакционной способности полимеров.

Вследствие наличия двойных связей и функциональных групп отдельные макромолекулы могут сшиваться поперечными связями, например, при вулканизации каучука происходит переход линейных макромолекул в сетчатую структуру резины (0,5-5% серы) или эбонита (более 20% серы).

К реакциям взаимодействия функциональных групп с низкомолекулярными веществами относятся галогенирование полиолефинов, гидролиз полиакрилатов и др. Полимеры могут подвергаться деструкции, то есть разрушению под действием кислорода, света, теплоты и радиации. В результате деструкции уменьшается молекулярная масса макромолекул, изменяются физические и химические свойства. Процесс ухудшения свойств полимеров во времени в результате деструкции называется старением и в конце концов полимеры становятся непригодными для дальнейшего применения. Для замедления деструкции вводят стабилизаторы, чаще всего антиоксиданты, то есть ингибиторы реакции окисления (фосфиты, фенолы, ароматические амины).

Механические свойства полимеров

Они определяются элементным составом, молекулярной массой, структурой и физическим состоянием макромолекулы.

Механическая прочность полимеров возрастает с увеличением их молекулярной массы, при переходе от линейных к разветвленным и далее

к сетчатым структурам. Стереорегулярные структуры имеют более высокую прочность, чем полимеры с разупорядоченной структурой. Дальнейшее увеличение механической прочности полимеров наблюдается при их переходе в кристаллическое состояние. Механическая прочность может быть также повышена путём добавления наполнителей, например, сажи и мела, армированием волокнами (например, стекловолокном).

К каучукам относят эластичные ВМС, способные под влиянием внешних сил значительно деформироваться и быстро возвращаться в исходное состояние после снятия нагрузки. Упругие свойства и прочность каучуки сохраняют в широком интервале температур. Каучуки подразделяются на натуральные и синтетические.

В течение долгих лет получали только натуральный каучук из млечного сока тропического дерева гевеи, называемого латексом. Он состоит: из частичек каучука – глобул (до 30%), взвешенных в воде (96%), смол, белковых и сахаристых веществ. Каждая глобула несет отрицательный электрический заряд, и наличие одноименных зарядов не позволяет им соединяться друг с другом.

Чтобы их лишить электрических зарядов, сок собирают в специальные чаны, где добавлением разбавленной муравьиной или уксусной кислоты, латекс подвергают коагуляции. Образовавшийся рыхлый продукт тщательно промывают водой, затем вальцуют между рифлеными валками и высушивают досуха в сушильных камерах-коптильях.

В 1928 г был открыт способ получения синтетического каучука, разработанный учеными Лебедевым С.В. и Бызовым Б.В. Исходный продукт бутадиен 1,3 получают из этилового спирта на смеси катализаторов. Затем в присутствии металлического натрия бутадиен полимеризуется в каучук.

В 1932 г был пущен первый завод синтетического каучука. Каучуки по своему исходному сырью делятся на два класса: изготовленные на основе одного мономера и сополимерные (из 2-3-х мономеров). В зависимости от способа применения синтетические каучуки и резины на их основе можно условно разбить на две группы: каучуки общего назначения, используемые для изготовления шин и большинства других резиновых изделий, и каучуки специального назначения. Последние обладают некоторыми специфическими свойствами, позволяющими их использовать для выпуска резиновых изделий, которые могут эксплуатироваться в более тяжелых условиях.

Изделия из каучука и резины, являющейся продуктами вулканизации каучука, стали незаменимы во всех отраслях народного хозяйства. Это

объясняется теми исключительными свойствами, которые присущи резине. Высокая прочность и эластичность обеспечивают смягчение ударов, гашение механических колебаний и т.п. Устойчивость к воздействию многих веществ и отличная упругость резины используются для выпуска разнообразных уплотнительных деталей.

Резина газо- и водонепроницаема, хороший диэлектрик, обладает мягкостью и сохранением прочности при многократном изгибе.

Процесс полимеризации чистого бутадиена проводится двумя видами блочного способа:

1) полимеризация в массе, в жидком состоянии (жидкофазный или стержневой каучук);

2) полимеризация в газообразном состоянии (газофазный или бесстержневой каучук).

Оба метода осуществляются периодически в стальных автоклавах, рассчитанных на давление 9- 10 атм при 30-40⁰С. Катализатором служит металлический натрий, поэтому каучук называется натрийбутадиеновым. В результате блочной полимеризации образуется полимер (молекулярный вес от 80000 до 200000) за счет соединения молекул бутадиена по месту 1,2 и 1,4.



Большая разветвленность натрийбутадиенового каучука ухудшает его эластические другие свойства.

Скорость полимеризации и свойства каучука зависят от равномерности распределения натрия в массе бутадиена, величины поверхности его соприкосновения с бутадиеном, чистоты мономера, давления и температуры. Повышение температуры сверх оптимальной позволяет получать полимеры с малым молекулярным весом. Поэтому необходимо отводить тепло из реакционной массы. При блочном способе полимеризации молекулярный вес и другие свойства получаемого каучука неоднородны. По окончании полимеризации непрореагировавший мономер и другие оставшиеся продукты испаряют из автоклава. Затем в автоклав подают азот и выгружают каучук.

Эмульсионный метод полимеризации позволяет осуществить непрерывный высокопроизводительный процесс с получением больших партий синтетического каучука, однородных по своим свойствам. Легкость регулировки процесса, устранение местных перегревов и возможность

осуществления сополимеризации двух и более мономеров обеспечили преимущественное развитие этого метода.

В н.в. наибольшее распространение в производстве шин и других резиновых изделий получил бутадиенстирольный каучук. Совместная полимеризация осуществляется в водной среде при температуре от 5 до 50⁰С в батарее последовательно соединенных между собой полимеризаторов, что позволяет увеличить время пребывания реакционной массы. Приготовленная заранее смесь дивинила со стиролом смешивается с водой и эмульгатором в аппарате предварительного эмульгирования. Готовая эмульсия вместе с раствором инициатора и регулятора непрерывно закачивается в первый по ходу полимеризатор. Из 12 аппаратов батареи всегда работает 11.

Полимеризатор имеет водяную рубашку, снабжен мешалкой и изготовлен из биметалла. Процесс осуществляется при непрерывном перемешивании и перетекании всей смеси с добавкой регулятора через всю батарею полимеризаторов с такой скоростью, что за время протекания полимеризуется 58-60% смеси углеводородов. С каждого кубического метра объема полимеризатора получают до 12 кг в час полимера. Из полученного латекса удаляются незаполимеризовавшиеся мономеры, после чего латекс направляется на дальнейшую переработку. Для выделения каучука к латексу добавляют электролиты (CaCl₂ или NaCl, и H₂SO₄ или CH₃COOH). Скоагулированный каучук поступает на стальную сетку, где отмывается, обезвоживается и формуется в виде лент каучука, которые после сушки горячим воздухом припудриваются тальком и сворачиваются в рулоны.

Бутадиенстирольные каучуки различаются как по условиям полимеризации, так и по соотношению мономеров в исходной смеси углеводородов. Наиболее часто применяется весовое соотношение бутадиен:стирол=70:30. При дальнейшем увеличении содержания стирола эластичность резины уменьшается.

Применяются и другие виды бутадиенстирольных каучуков: маслонаполненные, саженаполненные и с добавками масла и сажи – «сажемаслонаполненные». В н.в. одним из наиболее дешевых вырабатываемых каучуков является наирит, получаемый полимеризацией хлоропрена в водных эмульсиях. Наирит – продукт совместной полимеризации хлоропрена с небольшим количеством стирола, улучшающим свойства изделий. Для вулканизации добавляется окись цинка, окись ртути и окислы поливалентных металлов, образующие химические связи между макромолекулами. Получаемые резины обладают многими ценными свойствами.

Производство резиновых изделий состоит из трех основных стадий: приготовление сырой резиновой смеси, формования изделия и его вулканизация. Приготовление сырых резиновых смесей включает операции: подготовка каучука и ингредиентов; приготовление сырой резиновой смеси (смешение) и листование полученных смесей.

В состав резиновых смесей входят различные органические и минеральные вещества, объединенные одним общим названием «ингредиенты». Чтобы обеспечить изделием требуемые свойства и качество, необходимо правильно составить резиновую смесь. Главной составной частью, определяющей свойства будущей резины, служит каучук. Кроме него вводятся вулканизирующее вещество (сера и органические перекиси), ускорители процесса вулканизации, мягчители, противостарители, активные наполнители, красители. С увеличением силы сцепления каучука с частицами активного наполнителя возрастает прочность резиновых изделий. Ингредиенты улучшают технологические свойства резиновых смесей и повышают качество получаемых изделий.

Лекция №21

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ (продолжение)

План:

Технологическая схема выделения целлюлозы из древесины.

Технологии производства химических волокон.

Натуральные и искусственные волокна, получение целлюлозы, вискозы и ацетатцеллюлозных волокон.

Технология производства полимеров на основе метода поликонденсации. Синтез полимеров в Узбекистане. Технология производства полиэтилена в Шуртанском газохимическом комплексе.

Синтетические волокна

- это химические волокна, получаемые из синтетических полимеров. Синтетические волокна формируют либо из расплава полимера (полиамида, полиэфира, полиолефина), либо из раствора полимера (полиакрилонитрила, поливинилхлорида, поливинилового спирта) по сухому или мокрому методу

Меняя состав исходных продуктов, можно варьировать строение и свойства синтетических полимеров и получаемых из них волокон. - это химические волокна, получаемые из синтетических полимеров. Синтетические волокна формируют либо из расплава полимера (полиамида, полиэфира, полиолефина), либо из раствора полимера

(полиакрилонитрила, поливинилхлорида, поливинилового спирта) по сухому или мокрому методу

Меняя состав исходных продуктов, можно варьировать строение и свойства синтетических полимеров и получаемых из них волокон.



Характеристика синтетических волокон.

Полиамидные – капрон, анид, энант - отличаются высокой прочностью при растяжении, стойки к истиранию, многократному изгибу химически – и морозоустойчивые

Полиэфирные – лавсан - прочность ниже. Разрушается под воздействием на него кислот. Волокно является термостойким. Обладает низкой теплопроводностью и большой упругостью, что позволяет получать из него изделия хорошо сохраняющие форму, имеют малую усадку

Полиакрилонитрильные – нитрон- по внешнему виду напоминает шерсть. Обладает высокой прочностью. Изделия после стирки хорошо сохраняют форму.

Поливинилхлоридные–хлорин –характерна высокая химостойкость, негорючесть, невоспламеняемость и высокие электроизоляционные свойства, обладает способностью накапливать электростатические заряды, поэтому его используют для изготовления лечебного белья

Поливинилспиртовые – мтилан – обладает антимикробными свойствами и используется в медицине в качестве нитей для временного скрепления хирургических швов

Производство синтетических волокон.

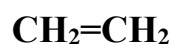
1)Получение сырья и его предварительная обработка

- 2) Приготовление прядильного раствора (расплава)
- 3) Формование волокна
- 4) Вытягивание и термообработка волокна
- 5) Отделка сформованного волокна

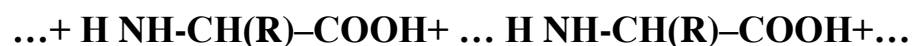
Получение сырья для синтетических волокон

Сырье для синтетических волокон получают путем реакций синтеза (полимеризации и поликонденсации) полимеров из простых веществ (мономеров) на предприятиях химической промышленности. Предварительной обработки это сырье не требует. Для производства волокон используются газы и продукты переработки каменного угля и нефти.

Полимеризация - это процесс получения полимеров путём последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру на конце растущей цепи. Молекула мономера, входя в состав цепи, образует её мономерное зерно. Число таких звеньев в макромолекуле называется степенью полимеризации.



Поликонденсация - это процесс получения полимеров из би- или полифункциональных соединений (мономеров), сопровождающийся выделением побочного низкомолекулярного вещества (воды, спирта, галогеноводорода и др.).



Формование волокна

Прядильный раствор продавливают через фильеру - цилиндр из нержавеющей стали, в доньшке которого имеются отверстия диаметром 0,06-0,08 мм, в ванну с водным раствором серной кислоты и ее солей. Количество отверстий в фильере определяется толщиной нити, например для получения нити толщиной от 11,1 текс до 22,2 текс должно быть от 20 до 120 отверстий. После продавливания через фильеры волокно подвергается вытяжке и тепловой обработке в горячей ванне или паром. Вытягивание волокна на пути от ванны до приемного механизма - необходимое условие получения нити с определенными свойствами

Отделка волокна.

1) Сформованные из одной фильеры нити соединяются в комплексные и подвергаются вытягиванию и термообработке. В результате этого нити

становятся более прочными благодаря лучшей ориентации их макромолекул вдоль оси, но менее растяжимыми вследствие большей распрямляемости их макромолекул.

После вытягивания нити подвергаются термофиксации, где молекулы приобретают более изогнутую форму при сохранении их ориентации.

2) Отделка нитей проводится с целью удаления с их поверхности посторонних примесей и загрязнений и придания им некоторых свойств (белизны, мягкости, шелковистости, снятия электризуемости).

После отделки нити перематываются в паковки и сортируются

1) Сформованные из одной фильеры нити соединяются в комплексные и подвергаются вытягиванию и термообработке. В результате этого нити становятся более прочными благодаря лучшей ориентации их макромолекул вдоль оси, но менее растяжимыми вследствие большей распрямляемости их макромолекул.

После вытягивания нити подвергаются термофиксации, где молекулы приобретают более изогнутую форму при сохранении их ориентации.

2) Отделка нитей проводится с целью удаления с их поверхности посторонних примесей и загрязнений и придания им некоторых свойств (белизны, мягкости, шелковистости, снятия электризуемости).

После отделки нити перематываются в паковки и сортируются

1) Сформованные из одной фильеры нити соединяются в комплексные и подвергаются вытягиванию и термообработке. В результате этого нити становятся более прочными благодаря лучшей ориентации их макромолекул вдоль оси, но менее растяжимыми вследствие большей распрямляемости их макромолекул.

После вытягивания нити подвергаются термофиксации, где молекулы приобретают более изогнутую форму при сохранении их ориентации.

2) Отделка нитей проводится с целью удаления с их поверхности посторонних примесей и загрязнений и придания им некоторых свойств (белизны, мягкости, шелковистости, снятия электризуемости).

После отделки нити перематываются в паковки и сортируются

Поликонденсация – это реакция синтеза полимера из соединений, имеющих две или более функциональные группы, сопровождающаяся образованием побочных низкомолекулярных продуктов (воды, аммиака, хлороводорода и др.). Поэтому элементные составы полимеров и исходных веществ не совпадают. Этим поликонденсация отличается от полимеризации. Поликонденсация протекает по ступенчатому механизму, при этом промежуточные продукты являются стабильными, то есть

поликонденсация может остановиться на любой стадии. Образующиеся низкомолекулярные продукты реакции могут взаимодействовать с промежуточными продуктами поликонденсации, вызывая их расщепление (гидролиз, аминолиз, ацидолиз и т.д.).

Поликонденсацию проводят либо в расплаве, либо в растворе, либо на межфазной границе. Методом поликонденсации получают примерно ¼ часть выпускаемых полимеров, например, поликапроамид (капрон), полигексаметиленадипинамид (найлон) $(-\text{NH}(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-)_n$, полиэфиры - полиэтилентерефталат $(-\text{OCC}_6\text{H}_4(\text{CO})\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_n$, полиуретаны $(-\text{OROCONHR}'\text{NHCO}-)_n$, полисилоксаны $(-\text{SiR}_2-\text{O}-)_n$, полиацетали $(-\text{OROCHR}'-)_n$, фенолформальдегидные смолы $(-\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}-\text{CH}_2-)_n$, мочевиноформальдегидные смолы и другие.

Технология Шуртанского газо-химического комплекса рассчитана на производство 150-ти марок высокой, средней и низкой плотности линейного полиэтилена.

Годовая мощность по переработке:

- | | |
|------------------------------------|--------------------------|
| • сырьевого газа | до 4,0 млрд. кубометра; |
| • природного газа для потребителей | до 3,5 млрд. кубометра ; |
| • полиэтиленовых гранул | более 125 тыс. тонн ; |
| • сжиженного газа | более 110 тыс. тонн ; |
| • газового конденсата | более 90 тыс. тонн ; |
| • ранулированной серы | более 1,0 тыс. тонн г. |

Лекция 22

ПОЛИМЕРЫ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

План:

Методы изменения физико-химических свойств полимеров, синтез сополимеров, пластификация, добавление наполнителей. Композиционные полимерные материалы, типы, свойства и область их применения.

Методы переработки полимеров: формовка, экструзия, каландрование, прессование под вакуумом и др. Переработка природных полимеров.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАСТМАСС

Методы переработки пластмасс основаны на свойствах полимеров приобретать пластичность и текучесть при воздействии на них температуры и давления и сохранять затем в обычных условиях приданную форму. Пластмассы в зависимости от поведения их при нагревании делят на термореактивные и термопластичные, поэтому принадлежность к одной из этих групп определяет и методы их переработки. Например, при переработке термопластов материал сохраняет плавкость в готовом изделии и может быть переработан повторно в отличие от терморезактивных материалов, у которых при переработке под влиянием температуры и давления происходят химические процессы, в результате чего получаемое изделие становится неплавким и нерастворимым. Основные способы переработки пластических масс в изделия: прессование, литье под давлением, экструзия, формование из листа, изготовление изделий намоткой, сварка и механическая обработка.

Прямое прессование (рис. 126) применяется в основном при переработке терморезактивных смол. При этом способе

строго взвешенное количество прессматериала (в виде порошка или таблеток) помещают в оформляющую полость нижней части пресс-формы — матрицу, отполированную до зеркального блес-

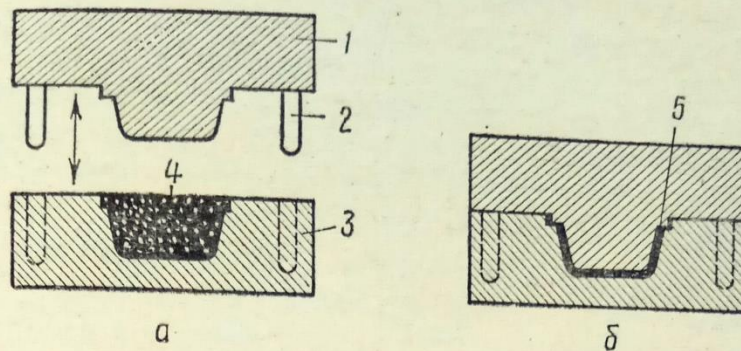


Рис. 126. Схема прямого прессования:

a — форма открыта; *б* — форма закрыта; 1 — пуансон; 2 — направляющие стержни; 3 — матрица; 4 — полимер; 5 — изделие

ка, и нагревают при помощи пара или электричества под давлением. Материал при этом расплавляется и под давлением верхней части пресс-формы — пуансона — заполняет ее рабочую часть.

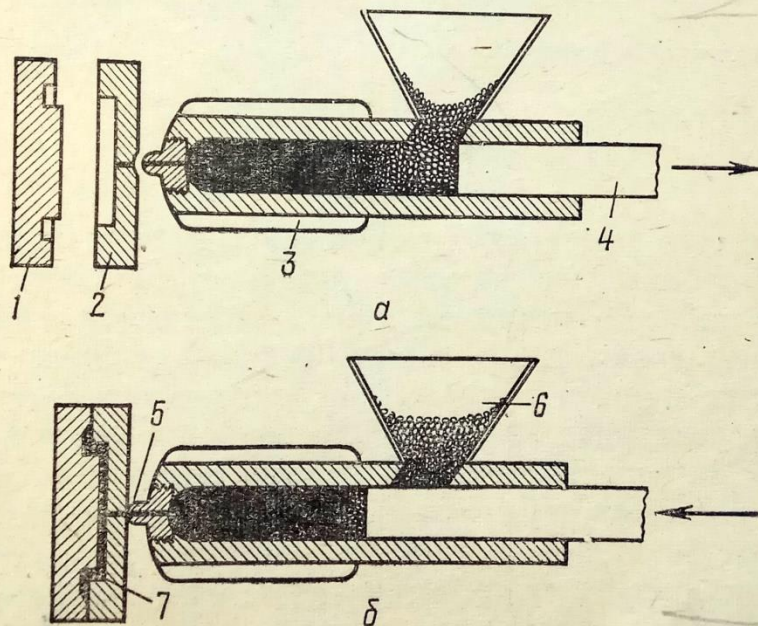


Рис. 127. Схема литьевой машины:

a — форма открыта; *б* — форма закрыта; 1 — подвижная плита формы, 2 — неподвижная плита формы (матрица); 3 — нагревательный элемент; 4 — плунжер, 5 — сопло; 6 — загрузочная воронка; 7 — изделие

*Курови
машини*

После остывания форму раскрывают и изделие вынимают. Прямое прессование изделий из термопластичных смол применяется редко, так как полученное изделие нужно выдерживать в форме до полного его охлаждения, что увеличивает длительность процесса.

Литьевое прессование применяется при переработке термопластичных и термореактивных материалов. Оно отли-

чается от прямого прессования тем, что обогреваемая загрузочная камера (тигель) соединена с матрицей литниковым каналом. Таким образом предварительный нагрев материала и его формование проводятся при различных температурах. При этом способе материал, загруженный в камеру, нагревается до вязкотекучего состояния и давлением пуансона продавливается через литниковый канал в матрицу, полностью ее заполняя, где дополнительно прогревается. После выдержки материала в пресс-форме (что необходимо для затвердевания материала) последнюю раскрывают и извлекают готовое изделие.

Литье под давлением применяется при переработке термопластичных материалов (этролы, полистирол, полиэтилен, полиамиды и др.) в изделия. Это высокопроизводительный и совершенный метод, позволяющий устранить необходимость таблетирования материалов и сократить до минимума механическую обработку полученных изделий. На рис. 127 показана схема литьевой машины.

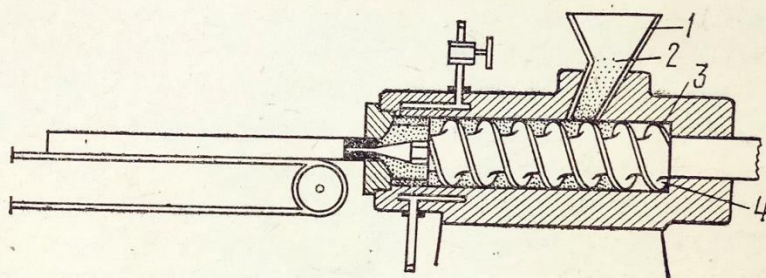


Рис. 128. Схема экструдера

Порошкообразный или гранулированный материал подается в загрузочную воронку, из которой поступает в обогревательную камеру, где он через некоторое время становится пластичным и может течь под давлением. В камере перемещается плунжер, приводимый в движение от мотора. При движении плунжера вперед размягченный материал через сопло выдавливается в холодную форму, где и затвердевает. После выдавливания материала плунжер отходит назад, при этом новая порция порошкообразного материала из загрузочной воронки засыпается в камеру. Затем плунжер идет вперед и процесс начинается снова. Для удаления изделия из формы имеются механические приспособления.

Такой способ позволяет быстро осуществить все операции по получению изделий и не требует охлаждения формы. Температура формования изделий примерно такая же, что и при прямом прессования. Методом выдавливания или экструзией из полимерных материалов изготавливают изделия в форме листов, пленок, стержней, труб и т. п. Эти изделия могут быть очень большой длины и должны иметь одинаковое по всей длине сечение. Такие изделия можно получать только при непрерывном процессе формования, что и достигается при помощи специальных машин — экструдеров (рис. 128), напоминающих литьевые машины. Экструдеры имеют загрузочную воронку 1, через которую подается порошкообразный материал 2,

цилиндрическую камеру 3, внутри которой вращается близко прилегающий к стенкам камеры шнек 4. При вращении шнека материал вначале поступает в обогреваемую зону камеры, где он становится пластичным, а затем продавливается через оформляющую головку — мундштук экструдера. Форма оформляющей головки экструдера определяет профиль получаемого изделия. По выходе из головки экструдера изделие быстро охлаждается. Если изделие необходимо подвергнуть вытяжке, намотке, обрезке, экструдеры оборудуют соответствующими устройствами. Производительность машин и температурный режим работы экструдеров зависят от свойств перерабатываемого материала и устанавливаются опытным путем. Так, температура формования изделий из поливинилхлорида составляет 140—180 °С, полистирола — 130—140 °С и т. д. Этот метод позволяет наносить пластмассы на проволоку и другие изделия.

Формование из листа применяется при переработке листовых термопластичных материалов (заготовка). Получение изделий из пластмасс сложной формы, с большой поверхностью и малой толщиной стенок возможно только при применении метода переработки, называемого «формование (или штамповка) из листа». На рис. 129 показана схема штамповки из листа. Из листа 1 готовится заготовка, которая нагревается до высокоэластичного состояния, затем она закрепляется на матрице 3 штампа, установленного на неподвижной плите прессы. После этого на нее воздействуют пуансоном 2. Выдержка заготовки между матрицей и пуансоном осуществляется до тех пор, пока она не охладится и не зафиксирует приданную форму. Наряду с штамповкой применяют формование изделий сжатым воздухом (пневмоформование), вакуумформование, контактное формование терморезактивных материалов (стеклопластиков), изготовление изделий намоткой.

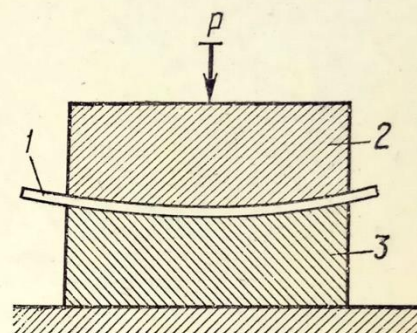


Рис. 129. Схема штамповки листа

Сварку пластмасс применяют для соединения деталей, полученных из термопластичных материалов. Этот способ основан на том, что макромолекулы поверхностных слоев соприкасающихся деталей при нагревании приобретают повышенную подвижность, которая возрастает под давлением. Применение давления способствует взаимодиффузии макромолекул пограничных слоев свариваемых деталей, что приводит к соединению их в единое целое. Нагрев соединяемых деталей осуществляют газовыми теплоносителями, теплом трения и контактным теплом, токами высокой частоты и ультразвуком. Выбор способа сварки (температуры нагрева, времени выдержки) зависит от свойств материала, подлежащего сварке, формы, назначения и эксплуатации изделия. Так, например, полимеры, обладающие высокими изоляционными свойствами (полиэтилен, полиизобутилен и др.), не свариваются токами высо-

кой частоты. Сварку производят с применением присадочного материала (прутки, пластины из полимера) или без него (рис. 130).

Механической обработке подвергаются все виды пластмасс. Она осуществляется на обычных деревообрабатывающих, металло-режущих, специальных станках и вручную. Обработку резанием применяют для удаления заусенцев, пленок, при раскрое материала на заготовки и т. п. При обработке резанием пластмасс необходимо учитывать их низкую теплопроводность и теплостойкость, невысокую твердость и абразивное действие пластмасс, содержащих твердые минеральные наполнители. Температура резания не должна превышать 160 °С для терморезистивных и 60—130 °С для термопластичных материалов.

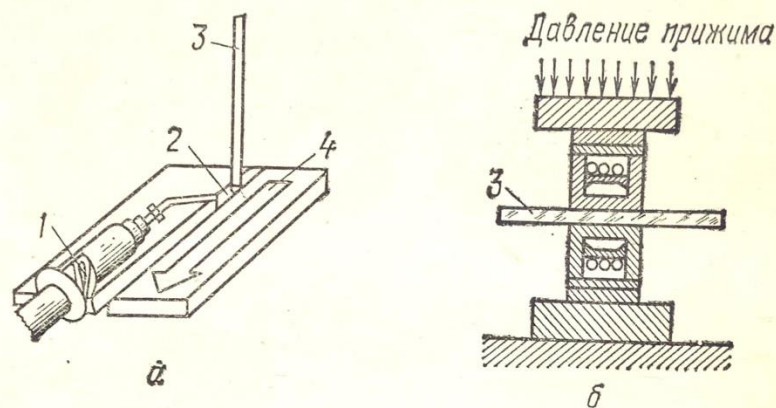


Рис. 130. Схема сварки пластмасс.

а — горячим газом; *б* — контактная сварка; 1 — горелка; 2 — свариваемые детали; 3 — присадочный материал; 4 — направление сварки

Резка пластмасс применяется при получении изделий строго определенных размеров (трубы, листы, полосы и др.) и заготовок, используемых затем при переработке в изделия штамповкой и другими методами. При резании сложных пластиков (текстолит и др.) применяются дисковые фрезы с пластинками, изготовленными из твердых сплавов или быстрорежущих сталей. Скорость резания при этом составляет 150—1000 м/мин. Стеклопластики и пластмассы с твердым наполнителем разрезают абразивными кругами со скоростью резания 1000—3000 м/мин.

Точение осуществляют на специальных токарных или револьверных станках. **Фрезование** изделий из пластмасс производят на быстроходных станках, предназначенных для обработки металлов, с применением фрез из быстрорежущей стали или с пластинками из твердых сплавов. Отверстия в изделиях из пластмасс получают **сверлением**, осуществляемым на настольных, полуавтоматических и других станках. Сверление следует проводить при большом числе оборотов и малой подаче. **Шлифование** применяется при удалении заусенцев, рисков, неровностей и т. п. Оно осуществляется при помощи шлифовальных паст на обычных шлифовальных станках. Для придания поверхности изделия блеска применяется **полирование**.

ЛЕКЦИЯ №23

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

План:

Химическая технология и охрана окружающей среды.

Экологически безопасное производство.

Проблемы переработки отходов (выбросов, сбросов) химической промышленности.

Применение безотходного производства. Санитарно-гигиенические нормы на химических предприятиях.

Охрана труда на химических предприятиях.

Особенность химической технологии состоит в том, что она способна превратить в ресурсы не только свои собственные отходы, но и отходы других производств. В связи с этим химия и химическая технология способствуют решению таких коренных проблем охраны природы, как комплексное использование сырья и утилизация отходов, обезвреживание производственных выбросов. В качестве примера можно указать на межотраслевую роль методов химической технологии в решении экологических проблем теплоэнергетики. Выше были приведены масштабы выбросов диоксида серы и оксидов азота тепловыми электростанциями и ТЭЦ. Для очистки дымовых газов от этих вредных компонентов применяют различные физико-химические способы, в том числе сухие с использованием сорбентов и мокрые с применением водных растворов щелочей и аммиака. Разработаны способы очистки с одновременным получением минеральных удобрений - нитратов и сульфатов аммония

Важное значение для охраны природы имеет совершенствование процессов химической технологии. Одним из основных путей решения проблемы защиты окружающей среды является внедрение малоотходных и безотходных технологических процессов. Для создания таких производств в первую очередь необходимы методы рациональной переработки промышленных отходов. Например, в процессе получения минеральных удобрений образуется значительное количество твердого отхода — фосфогипса. Разработаны способы его использования в производстве цемента и других строительных материалов.

Химическая промышленность как фактор загрязнения среды. Объекты химических производств относятся к точкам высокой опасности загрязнения среды токсическими веществами. При работе многих из них в

окружающую среду поступают опасные вещества. Объемы этих выбросов, по сравнению, например, с отходами горнодобывающей отрасли, относительно невелики, но могут нанести природе существенный вред. Многие отходы токсичны, в связи с чем их хранение представляет собой проблему. На отвальных площадках находятся огромные массы различных остатков переработки, которые продолжают приносить колоссальный вред окружающей среде. При процессах водной и ветровой эрозии опасные вещества попадают в атмосферу, воду и почву. Замечание 1 Опасность предприятий химической промышленности как источников загрязнения окружающей среды в нашей стране определяется не только количеством выбрасываемых веществ в условиях нормальной работы производств, но и неконтролируемыми выбросами токсичных веществ при авариях. Основные токсические стоки и выбросы предприятий химической промышленности представлены: органическими растворителями, аминами, альдегидами, хлором и его производными, оксидами азота, циановодородом, фторидами, сернистыми соединениями (диоксид серы, сероводород, сероуглерод), металлоорганическими соединениями, соединениями фосфора, ртутью, и т.д. Выбросы вредных веществ в атмосферу увеличиваются в случае размещения химико-технологического оборудования на открытых площадках, нестрогой его герметичности, большого числа наружных технологических коммуникаций. Температура газообразных выбросов многих заводов химической промышленности мало отличается от температуры окружающей атмосферной среды, в результате чего возникает эффект скопления токсических веществ около источников выбросов. Разнообразными токсикантами перенасыщены сточные воды большинства химических предприятий. Наряду с веществами, выбрасываемыми этими предприятиями в воздушную среду, стоки химических производств содержат и другие очень опасные соединения - органические вещества, минеральные кислоты в различных концентрациях, вплоть до концентрированных, растворимые соли металлов, щелочи и т. д. наиболее опасным для окружающей среды и человека химическим производствам можно отнести процессы обогащения руд, коксохимическое и нефтехимическое производства, предприятия по изготовлению различных удобрений, кислот, объекты целлюлозно-бумажной промышленности, заводы искусственного волокна, и многие другие, т.е. почти весь спектр современной химической технологии. Пути снижения вредного воздействия предприятий химической промышленности на окружающую среду Основные способы снижения вредного воздействия предприятий химической промышленности на окружающую среду заключаются в экономии природных ресурсов при производстве, организации оборотного водоснабжения, бессточных производственных схем, более качественная очистка выбросов и стоков с применением современных технологий и утилизацией уловленных

загрязняющих веществ, которые могут быть вторично использованы в хозяйстве. Одновременно предотвращается загрязнение рек и водоемов токсичными соединениями. К сожалению, в настоящее время утилизируется лишь незначительная доля отходов крупных промышленных комбинатов. Законодательно внесены более или менее обоснованные требования в плане минимизации сбросов предприятиями и утилизации опасных отходов в целях обеспечения должного уровня безопасности химической промышленности. Однако на практике эти схемы требуют кардинального переоборудования предприятий и применения дорогостоящих технологий. У большинства предприятий либо просто нет средств на внедрение экологических технологий, либо, если даже такие средства имеются, предприятия не внедряют их вследствие снижения на этапе переоборудования прибыли, на максимизацию которой направлена их основная цель. В связи с этим экологические технологии использует только небольшое число крупных предприятий, остальные объекты продолжают работать в прежнем режиме.

1.4. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Общие правила техники безопасности при работе в химической лаборатории

Основой для нормальной работы в химической лаборатории может служить лишь сознательное соблюдение каждым сотрудником следующие правила техники безопасности:

1. Работать одному в лаборатории категорически запрещается, так как в ситуации несчастного случая некому будет оказать помощь пострадавшему и ликвидировать последствия аварии.
2. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, тишину, порядок и правила техники безопасности, так как поспешность и небрежность часто приводят к несчастным случаям с тяжелыми последствиями.
3. Каждый работающий должен знать, где находятся в лаборатории средства противопожарной защиты и аптечка, содержащая все необходимое для оказания первой помощи.
4. Категорически запрещается в лаборатории курить, принимать пищу, пить воду.
5. Нельзя приступать к работе, пока учащиеся не усвоят всей техники ее выполнения.
6. Опыты нужно проводить только в чистой химической посуде. После окончания эксперимента посуду сразу же следует мыть.

7. В процессе работы необходимо соблюдать чистоту и аккуратность, следить, чтобы вещества не попадали на кожу лица и рук, так как многие вещества вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.
8. Никакие вещества в лаборатории нельзя пробовать на вкус. Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя на себя пары или газы легким движением руки, а не наклоняясь к сосуду и не вдыхая полной грудью.
9. На любой посуде, где хранятся реактивы, должны быть этикетки с указанием названия веществ.
11. Сосуды с веществами или растворами необходимо брать одной рукой за горлышко, а другой снизу поддерживать за дно.
11. Категорически запрещается затягивать ртом в пипетки органические вещества и их растворы.
12. Во время нагревания жидких и твердых веществ в пробирках и колбах нельзя направлять их отверстия на себя и соседей. Нельзя также заглядывать сверху в открыто нагреваемые сосуды во избежание возможного поражения при выбросе горячей массы.
13. После окончания работы необходимо выключить газ, воду, электроэнергию.
14. Категорически запрещается выливать в раковины концентрированные растворы кислот и щелочей, а также различные органические растворители, сильно пахнущие и огнеопасные вещества. Все эти отходы нужно сливать в специальные бутылки.
15. В каждой лаборатории обязательно должны быть защитные маски, очки.
16. В каждом помещении лаборатории необходимо иметь средства противопожарной защиты: ящик с просеянным песком и совком для него, противопожарное одеяло (асбестовое или толстое войлочное), заряженные огнетушители.
17. В доступном месте в классе-лаборатории должен быть «Уголок техники безопасности», где необходимо разместить конкретные инструкции по методам безопасности работы и правила поведения в химическом кабинете.
19. При работе в лаборатории необходимо применять индивидуальные средства защиты, а также соблюдать правила личной гигиены.
20. Обязательном порядке требуется халат и лабораторный тетрадь для учетов и записей.

Лабораторная работа №1

Флотационное обогащение каменного угля.

ЦЕЛЬ: Определить выход концентрата и степень концентрации каменного угля.

Каменный уголь содержит примеси оксида кремния, сульфида железа и глины, которые резко снижают качество угля, применяемого для коксования, и увеличивают количество сероводорода в отходящем коксовом газе. Поэтому каменный уголь различных марок подвергают обогащению для удаления примесей.

2. РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

2.1. Каменный уголь, керосин, пенообразователь (циклогексанол, крезол и др.).

2.2. Лабораторная флотационная машина (рис. 1), металлическая шкребачка, фарфоровая ступка, фарфоровая чашка или стакан, секундомер, песочная баня, стакан на 100 см³ (2 шт.), Сито с отверстиями 0,2 - 0,05 мм.

3. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Флотационного обогащения каменного угля проводят на флотационной лабораторной установке (рис.1), которая состоит из флотокамеры 1, электромотора 2 с мешалкой 3, закрепленных на станине 4. Флотокамера имеет два соединенных между собой отделения - смесительное А и разделительное В . Стакан 5 для флотационного концентрата кладут возле отделения В.

Навеску каменного угля 1,0-1,5 г измельчают в фарфоровой ступке до размера частиц 0,2 мм и просеивают (сито № 0,25), крупные частицы повторно измельчают, так как частицы угля более 2 , 5 мм попадают в отходы. Для флотации берут навеску 1,0-1,2 г измельченного, просеянного каменного угля и ставят в отделение А флотационной камеры, наливают 8-10 мл воды, включают мешалку и перемешивают 5-7 мин. Затем добавляют в качестве коллектора керосин из расчета 0,5 кг на 1000 кг угля, включают секундомер, пульпу перемешивают в течение 4 мин. и затем

добавляют пенообразователь из расчета 15-20 г на 1 л пульпы. Массовое соотношение твердое: жидкое в пульпе колеблется в пределах 1: 5 - 1: 3.

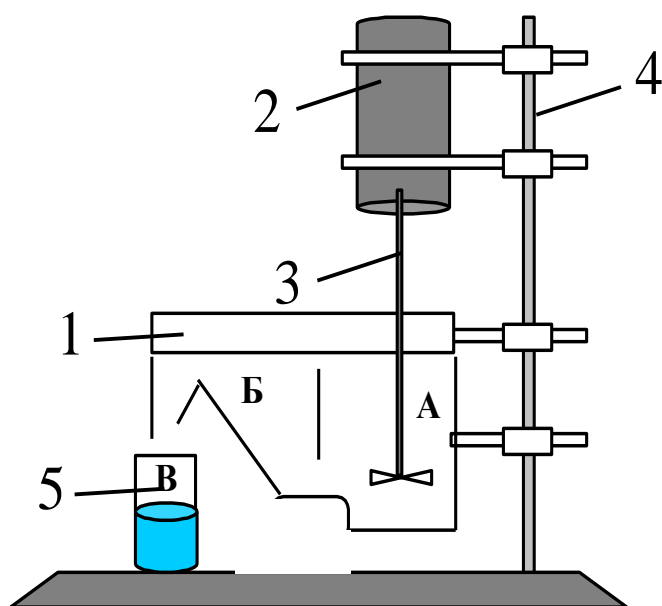


Рис. 1. Лабораторная флотационная машина с механическим перемешиванием

1 - флотокамера;

2 - мотор;

3 - мешалка;

4 - станина;

5 - стакан для концентрата.

С отделения Б образовавшуюся пену снимают металлической скребачкой в взвешенный стакан 5 так, чтобы по возможности не захватить пульпу (жидкость). Снятую пену высушивают на песочной бане и взвешивают полученный концентрат. Пульпу (хвосты), оставшаяся в камере по окончании флотации выливают в стеклянный стакан. Флотационную камеру обмывают водой с промывалки и содержание ее также переносят в стакан. Флотационные хвосты фильтруют через взвешенный бумажный фильтр, высушивают и взвешивают. Выход концентрата определяют по формуле:

где - выход концентрата, %;

m_2 - масса концентрата, г

m_1 - масса навески каменного угля для флотации, ч.

Степень концентрации показывает отношение массы исходной навески к массе концентрата, ее определяют по формуле:

где m_1 - масса навески для флотации, г

m_2 - масса концентрата, ч.

Результаты работы и расчетов записывают в таблицу

Контрольные вопросы

1. Какие вы знаете методы обогащения твердых, жидких и газообразных продуктов?
2. Что такое флотация и какие основные реагенты применяются при флотации?
3. Какие продукты получают при обогащении твердого сырья?
4. На каких физических свойствах минералов базируются механические способы обогащения твердого сырья?
5. На чем основаны химические способы обогащения сырья?
6. Как часть (обогащают) газовые смеси?

Литература

1. Общая химическая технология / (Под ред. И.П.Мухленова) - М.: Высшая школа, 1970.
2. Тихвинская М.Ю., Волынский В.Е. Практикум по химической технологии М.: Просвещение, 1984.
3. Практикум по общей химической технологии / (Под ред. И.П.Мухленова) - М.: Высшая школа, 1973.
4. Гончаров А.И., среда И.П. Химическая технология. ч.И М.: Высшая школа, 1979.

Лабораторная работа №2

Определение временной жесткости воды

Цель работы - научиться определять временную, постоянную и общую жёсткость воды.

Определение временной жёсткости воды

Выполнение опыта

Так как вода, содержащая гидрокарбонаты кальция и магния имеет щелочную реакцию (почему?), определение карбонатной жёсткости производится непосредственным титрованием воды соляной кислотой в присутствии индикатора - метиловогооранжевого.

Для анализа в коническую колбу отмерить с помощью мерного цилиндра **100 мл** исследуемой воды. Добавить 2-3 капли индикатора **метилового оранжевого**.

В приготовленную заранее бюретку налить 0,1N раствор **соляной кислоты**. Установить уровень на нулевое деление и по каплям приливать соляную кислоту в воду до изменения окраски раствора **отжёлтой до оранжево-розовой**. Определить объём израсходованной на титрование кислоты.

Титрование повторить ещё два раза, каждый раз доливая в бюретку кислоту до нулевого деления.

Результаты титрования записать в таблицу 1:

Таблица 1

№ титрования	Объем H_2O $V(H_2O)$, мл	Объем раствора HCl $V(HCl)$, мл	Средний объем раствора HCl $V_{ср}(HCl)$, мл	Нормальность раствора HCl $C_n(HCl)$, моль/л
1	100			
2	100			
3	100			

Оформление результатов опыта

1. Написать уравнения протекающих химических реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде. Объяснить, почему вода имеет щелочную реакцию. Записать закон эквивалентов.

2. Рассчитать временную жесткость воды (*Ж_{врем}* в мэкв/л) по формуле:

$C_n(\text{HCl}) \cdot V_{\text{сред}}(\text{HCl})$

$Ж_{\text{врем}} = \text{-----} \cdot 1000$

$V(\text{H}_2\text{O})$

Лабораторная работа №3

Определение общей жёсткости воды трилонометрическим методом

Метод основан на комплексонометрическом титровании исследуемой воды с применением **реактива трилона Б** (натриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты) в присутствии индикатора **эриохрома черного Т**.

В присутствии ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} при $\text{pH} = 7-11$ индикатор за счёт образования комплексов с этими ионами приобретает характерный **лилово-красный цвет**.

При добавлении трилона Б эти комплексы распадаются и ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} связываются в бесцветный более прочный комплекс с трилоном Б, а раствор приобретает **бледно-синюю окраску** индикатора.

Изменение окраски происходит в тот момент, когда израсходуются все ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . При этом количество вступившего в реакцию трилона Б эквивалентно количеству ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Выполнение опыта

Для анализа в коническую колбу отмерить **50 мл** исследуемой воды и добавить **5мл аммонийного буферного раствора** ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) и микрошпатель **индикатора эриохрома черного**.

Затем **0,01Н** раствором **трилона Б** титровать пробу воды до перехода **лилово-красной окраски в синюю**.

Титрование повторить ещё два раза.

Результаты титрования записать в таблицу 2:

Таблица 2

№ титрования	Объем H ₂ O V(H ₂ O), мл	Объем раствора трилона Б, V(трилона Б), мл	Средний объем раствора трилона Б V _{сред} (трилона Б), мл	Нормальность раствора трилона Б Сн (трилона Б), моль/л
1	50			
2	50			
3	50			

Оформление результатов опыта:

1. Записать закон эквивалентов. Рассчитать общую жесткость воды

(*Ж общая* в мэкв/л) по формуле:

$$C_n(\text{трилона Б}) \cdot V_{\text{сред}}(\text{трилона Б})$$

$$J_{\text{общая}} = \frac{\dots}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000$$

$$V(\text{H}_2\text{O})$$

2. Определить по таблице 2.1 к какой группе относится анализируемая вода.

3. Рассчитать постоянную жесткость воды (*Ж постоянная* в мэкв/л), зная её общую и временную жёсткость:

$$J_{\text{постоянная}} = J_{\text{общая}} - J_{\text{врем.}}$$

Величина общей жесткости (мэкв/л)	Группа воды
До 2	мягкая
2...6	средней жесткости
6...10	жесткая
более 10	очень жесткая

Лабораторная работа №4

Умягчение и обессоливание воды

Цель работы: сравнить эффективность химического и физико-химического методов умягчения воды.

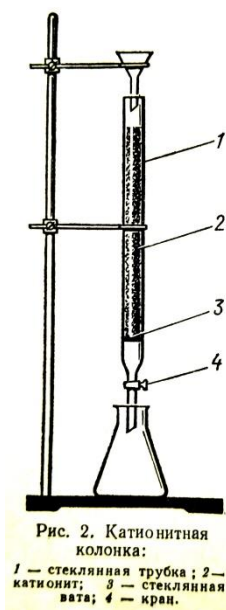
Реактивы: гидроксид натрия, карбонат натрия, Н-или натрий катионит, раствор хлорида натрия(8%-ный).

Оборудование: конические колбы на 250 мл(4 шт), колба на 2 л, воронка для фильтрования, ионитовая колонка(см.рис).

Выполнение опыта. Умягчение воды натронно-содовым способом. Предварительно определяют общую, карбонатную, некарбонатную жесткость и содержание оксида углерода(IV). На основании этих данных рассчитывают навеску соды и гидроксида натрия, необходимых для устранения жесткости. Навески этих реагентов отвешивают на аналитических весах. Затем соду растворяют 1 л умягчаемой воды, налитой в колбу на 2 л. Содержимое колбы взбалтывают 3 мин. Туда же добавляют навеску гидроксида натрия и взбалтывают еще 2-3 мин. Полученный раствор отстаивают и фильтруют через складчатый фильтр. Первые порции фильтрата выбрасывают. Отбирают из фильтрата 200 мл воды и определяют в ней общую, карбонатную и некарбонатную жесткость, содержание оксида углерода. Сравнивают данные анализа до и после умягчения.

Лабораторная работа №5

Умягчение воды методом ионного обмена



Катионнообменная колонка представляет собой стеклянную трубку 1 (рис) длиной 0,7 м и диаметром 0,03 м, в нижней части которой помещают стеклянную вату или стеклянную пластинку с отверстиями 3. Трубка заканчивается отводом с краном 4. Заполняют ее катионитом(КУ-2, сульфуголь и др) на высоту 0,5 м.

Выполнение работы. Сначала проводят регенерацию катионита. Для этого через катионнообменную колонку пропускают 0,7 л хлорида натрия(8%-ного) в течение 25-30 мин(скорость регулируют краном 4). Затем из катионита вымывают выделившиеся соли обессоленной или дистиллированной водой до полного исчезновения ионов хлора (проба AgNO_3). Одновременно с регенерацией и промывкой катионита проводят определение общей жесткости исследуемой воды. После этого проводят процесс умягчение путем медленного пропускания 200-250 мл воды через

колонку. Умягченную воду собирают в колбу и определяют в ней общую жесткость.

Оформление результатов работы: Составьте уравнения реакций химического умягчения воды, запишите расчеты навесок гидроксида натрия и карбоната натрия, составьте уравнения реакций регенерации катионита и ионнообменного умягчения воды. Результаты анализов поместите в таблицу:

Химическое умягчение		Ионнообменное умягчение	
Ж _о до умягчения	Ж _о после умягчения	Ж _о до умягчения	Ж _о после умягчения

Оформление лабораторной работы в рабочей тетради

- 1) Название лабораторной работы
- 2) Опыт № 1, название опыта. Таблица 1, оформление опыта 1.
- 3) Опыт № 2, название опыта. Таблица 2, оформление опыта 2.
- 4) Конспект ответов на контрольные вопросы и задачи.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое жёсткость воды, влияние жесткости воды на физиологические и биологические процессы жизнедеятельности организмов, на санитарно-бытовые свойства воды, на строительные сооружения.
2. Виды жёсткости. В каких единицах выражается жёсткость воды?
3. Как можно определить временную жёсткость воды?
4. Почему вода, обладающая временной жёсткостью, имеет щелочную реакцию?
5. Как определить общую жёсткость воды?
6. Как определить постоянную жёсткость воды?
7. Сущность известкового способа умягчения воды. Написать протекающие реакции.
8. Известково-содовый способ умягчения воды, его сущность, химические реакции.
9. Ионообменный способ умягчения воды.
10. Сущность метода, применяемого в методике определения жесткости воды.

Какой закон лежит в основе титриметрического анализа? Приведите его математическую запись.

3. Какому содержанию Ca^{2+} и Mg^{2+} соответствует жёсткость 1 мэкв/л?

11. Минеральная вода содержит 0,3894 г/л ионов кальция и 0,0884 г/л ионов магния. Какова общая жесткость этой воды?

12. Сколько граммов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ необходимо прибавить к 1000 л воды, чтобы удалить временную жесткость, равную 2,86 мэкв/л?

13. Жесткость воды, содержащей только гидрокарбонат магния равна 2 мэкв/л. Определите массу гидрокарбоната, содержащегося в 10 л воды.

14. При кипячении 250 мл воды, содержащей гидрокарбонат кальция, выпал осадок массой 3,5 мг. Чему равна жёсткость воды?

15. Вычислить временную жесткость воды, зная, что на титрование 100 мл этой воды потребовалось 4 мл 0,05Н раствора хлороводородной кислоты.

Литература

1. Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Лебаева Ж.Т. Лабораторные работы по общей химической технологии: учебное пособие. - Семей, 2011. - 112 с

2. В.И. Слесарев. Химия: Основы химии живого. – СПб.: Химиздат, 2000-2005. – 784 с.

3. Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд, А.В. Книжник, Н.И. Михайличенко.

Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. – М.: Высшая школа, 1992-2005. – 560 с.

4. С.А. Пузаков. Химия. М.: Медицина, 1995 – 2006. – 640 с.

Блиц – тест

1. Какими веществами может быть обусловлена постоянная жесткость воды?

1. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; 2. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; 3. CaCl_2 ; 4. MgCl_2 ; 5. CaSO_4 ; 6. MgSO_4

А. 1, 2 В. 2, 3 С. 3, 4 D. 4, 5 Е. 3, 4, 5, 6

2. Укажите из нижеперечисленных способов умягчения воды известковый способ:

- A. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- B. $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- C. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{NaOH} = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- D. $3\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 6\text{NaHCO}_3$
- E. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \leftrightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaHCO}_3$

3. К какому типу по классификации жесткости относится вода с содержанием ионов Ca^{+2} (или Mg^{+2}) 3-6 мг-экв/л?

- A. очень мягкой В. Мягкой С. умеренно жесткой
- D. жесткой Е. очень жесткой

4. В основе термического метода устранения карбонатной жесткости лежит реакция:

- A. $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
- B. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- C. $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- D. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- E. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \leftrightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaHCO}_3$

5. За единицу жесткости принимают содержание:

- A. 12,16 мг/л ионов Ca^{2+} или 20,04 мг/л ионов Mg^{2+}
- B. 40,08 мг/л ионов Ca^{2+} или 34,32 мг/л ионов Mg^{2+}
- C. 34,32 мг/л ионов Ca^{2+} или 40,08 мг/л ионов Mg^{2+}
- D. 20,04 мг/л ионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л ионов Mg^{2+}
- E. 10,16 мг/л ионов Ca^{2+} или 30,04 мг/л ионов Mg^{2+}

Контрольные вопросы

1. Какие основные показатели качества воды вы знаете?
2. Перечислите операции промышленной водоподготовки.
3. Классифицируйте воду по жесткости.
4. Как достигается полное обессоливание воды?

5. Дайте определение временной и общей жесткости.
6. По каким параметрам контролируют качество воды?
7. Перечислите способы умягчения воды.
8. На титрование 100 мл воды пошло 2 мл 0,1н. Раствора трилона Б. Рассчитайте жесткость воды.
9. При титровании осадка оксалата кальция, полученного при осаждении ионов кальция оксалатом аммония, пошло 10 мл 0,01н. раствора перманганата калия. Определите количество ионов кальция, содержащихся в 1л.
10. Чему равна кальциевая жесткость воды (в 184жет-экв/л), если для ее устранения к 50л воды добавлено 8,1г карбоната натрия?

Литература

1. Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Лебаева Ж.Т. Лабораторные работы по общей химической технологии: учебное пособие. - Семей, 2011. - 112 с
2. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448с.
3. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши //Под редакцией А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 223с.
4. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. Киев.: Выща школа, 1986.-352 с.
5. Справочник по очистке природных и сточных вод /Пааль Л.А, Кару Я.Я.- М.Высшая школа, 1994.-336с.

Лабораторная работа №6

Получение аммиачной селитры

Цель работы. Получить аммиачную селитру в кристаллическом виде, определить ее выход по азотной кислоте и содержание в ней аммонийного азота.

Реактивы: раствор азотной кислоты (48—60%-ный), раствор аммиака (25%-ный), лакмусовая бумажка.

Оборудование: установка для получения аммиачной селитры (рис. 11), мерный цилиндр вместимостью 500 мл, ареометры для измерения плотности растворов азотной кислоты и аммиака, песчаная баня, фарфоровая чашка.

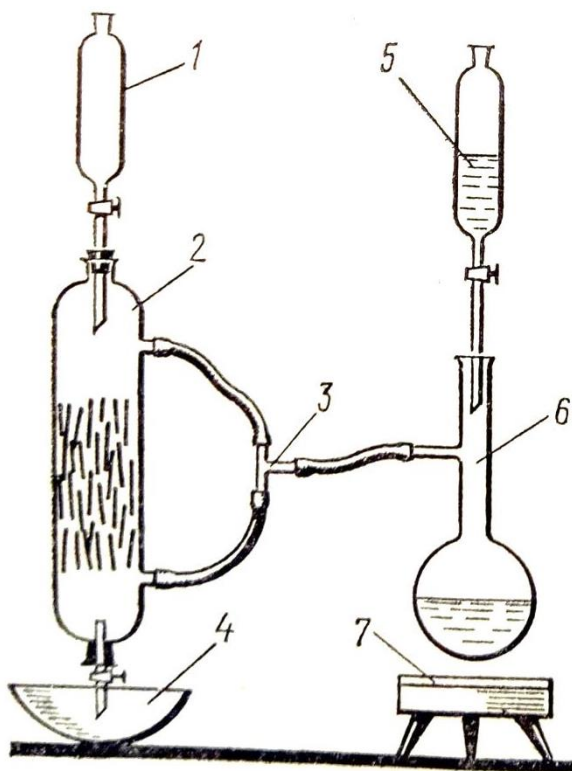


Рис. 11. Установка для получения аммиачной селитры:

1, 5 — капельные воронки; 2 — реактор;
3 — тройник; 4 — фарфоровая чашка;
6 — колба Вюрца; 7 — электроплитка.

Порядок проведения работы. Аммиачную селитру можно получить в приборе, представленном на рисунке 11. Здесь реакционным аппаратом служит стеклянная трубка диаметром 50—60 мм и высотой 300—400 мм с припаянными внизу и вверху отводами для присоединения колбы Вюрца. Верхний и нижний конец трубки оттягивают. В нижнюю часть трубки укладывают стекловату и на нее насыпают стеклянную насадку; в верхнюю часть трубки вставляют на пробке капельную воронку. Вместо трубки можно использовать кожух водяного холодильника, но при этом необходимо, чтобы отводы, особенно нижний, были загнуты вверх во избежание попадания растворов в шланги, по которым поступает аммиак. Аммиак подается из колбы Вюрца, где он

образуется либо за счет осторожного нагревания его концентрированного раствора, либо за счет реакции хлорида аммония с гашеной известью.

Перед началом работы проверяют концентрацию азотной кислоты и аммиака. С этой целью их растворы осторожно наливают в цилиндры и при помощи ареометров определяют плотность. Затем по справочнику находят процентное содержание азотной кислоты и аммиака в их растворах. Оно должно быть 48—60% для азотной кислоты и не менее 25% для раствора аммиака.

После этого по заданию преподавателя 15—20 мл азотной кислоты наливают в капельную воронку, а в колбу Вюрца — 75—100 мл раствора аммиака. Колбу Вюрца закрывают пробкой и нагревают на закрытой электроплитке. После того как аммиак начинает поступать в нейтрализатор, открывают кран капельной воронки и медленно, по каплям пропускают через нейтрализатор азотную кислоту. Образующаяся в виде белого тумана аммиачная селитра конденсируется и непрерывно стекает в нижнюю часть реактора и оттуда в предварительно взвешенную фарфоровую чашку.

Закончив приливать кислоту, закрывают кран капельной воронки и продолжают еще несколько минут пропускать аммиак. Затем проверяют кислотность раствора аммиачной селитры лакмусовой бумажкой. Если раствор имеет кислую реакцию, то его переливают в капельную воронку и снова пропускают через нейтрализатор, не прекращая подачу аммиака. Эту операцию осуществляют до появления щелочной реакции раствора.

После этого прекращают подачу аммиака из колбы Вюрца, ополаскивают капельную воронку 3—4 раза порциями дистиллированной воды по 5 мл и промывают этими порциями нейтрализатор. Промывные воды присоединяют к раствору аммиачной селитры и ставят фарфоровую чашку с раствором на песчаную баню. Помешивая раствор стеклянной палочкой, упаривают его до появления белых паров; температура плава при этом достигает 433 К.

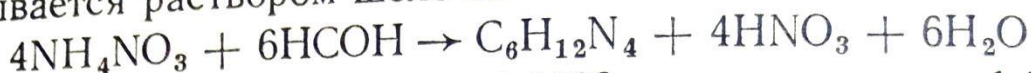
После охлаждения и кристаллизации аммиачной селитры взвешивают чашку и, высчитав массу полученной селитры, определяют ее выход в процентах, исходя из количества взятой азотной кислоты.

Результаты работы оформляют в виде таблицы:

Азотная кислота				Раствор аммиака		Нитрат аммония		
объем (мл)	плотность (г/см ³)	концентрация	масса в пересчете на 100% (г)	плотность (г/см ³)	объем (мл)	теоретический выход (г)	практический выход (г)	выход η (%)

Определение содержания аммонийного азота в аммиачной селитре. Наиболее удобным, хотя и приблизительным, способом опреде-

ления аммонийного азота считают формальдегидный метод. При взаимодействии формальдегида с аммиачной селитрой образуется гексаметилентетрамин и выделяется азотная кислота, которая оттитровывается раствором щелочи:



Взвешенную с точностью до 0,0002 г массу навески 1,5—2,0 г соли помещают в мерную колбу на 250 мл и растворяют в дистиллированной воде, доводят раствор до метки и тщательно перемешивают. После этого 50 мл раствора формальдегида (40%-ный) переносят в коническую колбу на 100—150 мл, прибавляют 3—5 капель фенолфталеина и нейтрализуют раствором гидроксида натрия концентрации 0,1 моль/л до появления розовой окраски.

Раствор соли (25 мл) переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют несколько капель фенолфталеина и, если реакция кислая, нейтрализуют раствором гидроксида натрия концентрации 0,1 моль/л. К этому раствору соли добавляют 10 мл нейтрализованного раствора формальдегида, 3—5 капель фенолфталеина, перемешивают и после 1—2 мин выдержки оттитровывают раствором гидроксида натрия концентрации 0,1 моль/л до слабо-розовой окраски.

Определяют содержание NH_3NO_3 в соли по формуле:

$$\kappa_1 = \frac{V \cdot 0,008 \cdot 10}{m} \cdot 100,$$

где V — объем раствора гидроксида натрия 0,1 моль/л, израсходованного на титрование, мл; 0,008 — масса нитрата аммония в г, соответствующая массе гидроксида натрия, содержащейся в 1 мл ее раствора концентрации 0,1 моль/л; m — масса навески соли, г.

Содержание аммонийного азота (%) определяют по формуле:

$$\kappa_1 = \frac{V \cdot 0,0014 \cdot 10}{m} \cdot 100,$$

где V — объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование, мл; 0,0014 — масса аммонийного азота (г), соответствующая массе гидроксида натрия, содержащейся в 1 мл ее раствора концентрации 0,1 моль/л; m — масса навески соли, г.

Результаты анализа оформляют в виде таблицы:

Масса навески соли (г)	Объем раствора NaOH, израсходованного на титрование (мл)	Масса нитрата аммония в навеске (г)	Содержание аммонийного азота (%)

Лабораторная работа №7

Получение суперфосфата

Получение суперфосфата

Цель работы. Получить простой суперфосфат, определить его выход и содержание в нем усвояемого азота.

Реактивы: апатит или фосфорит, раствор серной кислоты (62—64%-ный), раствор соляной кислоты (10%-ный), раствор Петермана, раствор цитрата аммония (50%-ный), магнизиальная смесь.

Оборудование: фарфоровый стакан, фарфоровая ступка, мерная колба на 250 мл.

Порядок проведения работы. По уравнению реакции рассчитывают необходимое количество серной кислоты на 20—30 г исходного апатита или фосфорита. Если использовать апатит, то на 3 моль P_2O_5 требуется 7 моль H_2SO_4 , а если взять фосфорит, то на 1 моль P_2O_5 — 2 моль H_2SO_4 . Так как в исходных соединениях всегда присутствуют примеси, на разложение которых расходуется серная кислота, то ее берут с 5—10%-ным избытком по отношению к стехиометрическому количеству. Для получения суперфосфата применяют 62—64%-ный раствор серной кислоты, который готовят разбавлением более концентрированной серной кислоты. Концентрацию полученной кислоты проверяют по плотности, измеряемой ареометром.

Рассчитанный объем серной кислоты наливают в предварительно взвешенный стеклянный или фарфоровый стакан и нагревают до 323—333 К. Затем при перемешивании в течение 10—12 мин отдельными порциями пересыпают в стакан навеску исходного вещества, после чего перемешивают в течение 10—15 мин, ставят в термостат и выдерживают 1—1,5 ч при температуре 373—384 К. *Все операции по получению суперфосфата производят в очках и*

резиновых перчатках! После охлаждения до комнатной температуры стакан с суперфосфатом взвешивают, по разнице масс определяют количество образовавшегося суперфосфата и его выход, а затем проводят анализ на общее содержание усвояемого фосфора.

Определение содержания усвояемого фосфора в суперфосфате стандартным методом. Для проведения анализа на общее содержание в суперфосфате усвояемого фосфора массу навески 2—2,5 г, взятую с точностью до 0,0002 г, растирают в фарфоровой ступке. Приливают 25 мл дистиллированной воды, вновь растирают и отфильтровывают жидкость в мерную колбу на 250 мл, в которую предварительно наливают 5—6 мл раствора соляной кислоты (10%-ная). Остаток в ступке еще три раза растирают с водой, отстаивают и декантируют жидкость через фильтр в мерную колбу. Оставшийся после этих операций осадок переносят на фильтр и промывают водой до тех пор, пока в колбе не соберется около 200 мл фильтрата. Раствор в мерной колбе, содержащий водорастворимый оксид фосфора, доводят до метки и тщательно перемешивают (раствор 1).

Фильтр с нерастворившимся осадком помещают в мерную колбу на 250 мл, приливают 100 мл раствора Петермана. Затем колбу закрывают плотно пробкой и встряхивают до тех пор, пока фильтр не распадется на отдельные волокна. Колбу с содержимым выдерживают 15 мин при 333 К, перемешивают суспензию и выдерживают еще 15 мин при той же температуре. После этого колбу охлаждают, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют через фильтр в коническую колбу, отбрасывая первые мутные порции фильтрата. Полученный раствор содержит цитратно-растворимый оксид фосфора (раствор 2).

Общее содержание усвояемой фосфорной кислоты определяют, отбирая по 50 мл обоих полученных растворов, которые переносят в стакан, добавляют около 10 мл раствора цитрата аммония (50%-ного) и нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину. Для осаждения фосфат-ионов при непрерывном перемешивании медленно приливают 25—35 мл магниальной смеси и 20 мл аммиака (25%-ный). Смесь перемешивают в течение 30 мин и выдерживают 30—40 мин (можно оставить на 4—16 ч). Осадок переносят на беззольный фильтр, промывают 3—4 раза раствором аммиака (2,5%-ный). После этого фильтр помещают с осадком в предварительно прокаленный и взвешенный тигель, высушивают, обжигают при 1023 К и прокаливают при температуре 1273—1323 К до получения белого осадка.

Массовую долю усвояемого фосфора вычисляют по формуле:

$$\omega = \frac{0,638 \cdot m \cdot 500}{m_1 \cdot 100} \cdot 100 = 319 \cdot \frac{m}{m_1},$$

где 0,638 — коэффициент для пересчета массы $Mg_2P_2O_7$ на массу P_2O_5 ; m — масса прокаленного остатка $Mg_2P_2O_7$, г; m_1 — масса навески суперфосфата, г; 100 — общий объем растворов (первого и второго), взятый для анализа, мл,

Результаты работы записывают в таблицу:

Масса навески сырья (г)	Масса H_2SO_4 в пересчете на 100%-ную (г)	Объем раствора H_2SO_4 (мл)	Выход $Ca(H_2PO_4)_2$		Масса навески суперфосфата (г)	Масса осадка (г)	Содержание P_2O_5 (г)
			теоретический (г)	практический (г и %)			

Для анализа суперфосфата готовят следующие растворы:

1. Раствор Петермана — раствор, содержащий 173 г одноводной лимонной кислоты (158,17 г безводной кислоты) и 43 г аммиачного азота на 1 л раствора.

2. Раствор цитрата аммония (50%-ный) — 500 г лимонной кислоты растворяют в 600 мл раствора аммиака (25%-ный). Полученный раствор нейтрализуют по метиловому красному лимонной кислотой или аммиаком, разбавляют до 1 л дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют.

3. Магнезиальная смесь — растворяют 70 г NH_4Cl , 55 г $MgCl_2 \cdot H_2O$ в 200—250 мл воды, добавляют 250 мл раствора гидроксида натрия (10%-ный), разбавляют водой до 1 л, перемешивают и после 24-часовой выдержки фильтруют.

Лабораторная работа №8

Выделение хлорида калия из сильвинита и его анализ

Химические реактивы, посуда, приборы

- Два фарфоровых или стеклянных стакана на 200-250 мл
- Мешалка
- Термометр
- Воронка для горячего фильтрования
- Раздробленный сильвинит или искусственная смесь эквивалентных количеств хлорида калия хлорида натрия
- Технохимические и аналитические весы
- Мензурка на 100-150 мл
- Раствор гексанитриткобальт (III) натрия

Порядок проведения работы

Сильвинит растворяют в стакане, снабженном стеклянной мешалкой термометром.

Выщелачивание сильвинита проводится щелком. Для его получения отвешивают в стакане 50 г сильвинита, наливают 100 мл воды, нагревают до кипения и после перемешивания стеклянной палочкой охлаждают.

Холодный раствор декантируют с выпавшего осадка в стакан, в который добавляют 50 г сильвинита, и смесь при перемешивании нагревают до 100 С. Затем раствор отделяют от осадка через воронку для горячего фильтрования через воронку Бухнера с отсосом. Для фильтрования можно применить обычный бумажный фильтр. Оставшуюся смесь солей сдают лаборанту. Охлаждают раствор до 25 С, выпавший осадок хлорида калия отфильтровывают через воронку с пористой стеклянной пластинкой или через бумажный фильтр, осадок высушивают и взвешивают.

4. Обработка результатов

Для анализа продукта отвешивают на аналитических весах 0,1-0,2 г соли, растворяют ее в 10-12 мл воды, подкисляют 1-2 мл уксусной кислоты и приливают раствор кобальтнитрита натрия до прекращения выделения желтого осадка $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$. Фильтруют осадок через воронку с пористой пластинкой и асбестовым волокном. Осадок промывают сначала 10%-ным раствором уксусной кислоты до появления бесцветного фильтрата, а затем спиртом. Осадок высушивают при 110 °С, взвешивают и рассчитывают процентное содержание хлорида калия во взятой навеске.

Аналитический фактор для определения количества хлорида по массе $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O - 0,1642$.

$$\omega(KCl) = \frac{0,1642 \cdot m}{m_1} \cdot 100$$

где m – масса высушенного осадка гексанитрокобальтата натрия калия, г;
 m_1 – масса навески анализируемой смеси, г; 0,1642 – аналитический множитель.

На основании количества полученного хлорида калия и количества взятого сильвинита рассчитывают выход хлорида калия.

Фильтрат, оставшийся после отделения хлорида калия, можно использовать в дальнейших работах по выщелачиванию хлорида калия из сильвинита.

5. Задания и оформление работы

Результаты опыта оформляют в виде таблицы

Взято воды (в г.)	Взято солей (в г.)		Выпало солей из раствора (в г.)		Выход соли (в %)
	KCl	NaCl	KCl	NaCl	

Блиц-тест

1. Укажите формулу сильвинита

- A. $KCl \cdot NaCl$ B. $KCl \cdot MgCl_2$ C. $KCl \cdot BaCl_2$
 D. $KCl \cdot CaCl_2$ E. $NaCl \cdot MgCl_2$

2. Укажите правильную схему переработки сильвинитов руд: 1.охлаждение щелока, 2. отделение кристаллов KCl от маточного раствора, 3. Отделение горячего щелока от отвала, 4. Нагревание маточного раствора, возвращаемого на выщелачивание KCl из новых порций сильвинита, 5. выщелачивание измельченного сильвинита горячим маточным раствором.

- A. 1,2,3,4,5 B. 5,4,3,2,1 C. 1,2,5,4,3

D. 3,4,5,1,2 E. 5,3,1,2,4

3. Производство хлорида калия из сильвинитовой руды основано на

A. различной плотности растворов KCl и NaCl

B. флотации

C. различной растворимости в воде KCl и NaCl

D. применении комплексонов

E. разложении руды минеральными кислотами

4. Сырьем для калийной промышленности служат:

A. сильвинит B. известняк C. фосфорит

D. пирит E. фторапатит

5. В природе хлорид калия может встречаться в виде минерала:

A. пирита B. доломита C. фосфорита

D. карналита E. фторапатита

Контрольные вопросы

1. Какие методы используются для выделения хлорида калия из сильвинита?
2. Какая температура необходима для выделения хлорида калия из сильвинита?
3. Сколько оксида магния и хлористого водорода можно получить из 1 т бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$?
4. В чем сущность галургического метода получения KCl?
5. Какие основные аппараты применяются в производстве хлорида калия галургическим методом?
6. Какие еще методы получения KCl существуют?
7. Дайте сравнительную технико-экономическую характеристику различных методов получения хлорида калия

Литература

1. Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Лебаева Ж.Т. Лабораторные работы по общей химической технологии: учебное пособие. - Семей, 2011. - 112 с
2. Позин М.Е. Технология минеральных солей; в 2-х частях. М: Химия, 1974. 1558 с.
3. Ахметов Т.Г., Порфирьева Р.Т., Гайсин Л.Г. и др. Химическая технология неорганических веществ; в 2-х частях. М.: Высшая школа, 2002. 1121 с.

4. Соколовский А.А., Яхонтова Е.Л. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей. М.: Химия, 1982. 264 с.
5. Аверьянов В.А., Баташов С.А, Белова Н.П. и др. Лабораторный практикум по общей химической технологии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 279 с.

Лабораторная работа №9

Определение истинной плотности цемента

Это определение выполняют с помощью объемомера – прибора Ле Шателье (рис. 4.3). Объемомер закрепляют в штатив и помещают в стеклянный сосуд с водой так, чтобы вся его градуированная часть была погружена в воду. Необходимо, чтобы при отсчетах уровня жидкости в приборе температура воды в сосуде соответствовала температуре, при которой производили градуировку прибора. Прибор наполняют обезвоженным керосином до нижней черты по нижнему мениску. После этого часть прибора (выше нулевой черты), свободную от керосина, тщательно протирают тампоном из фильтровальной бумаги.

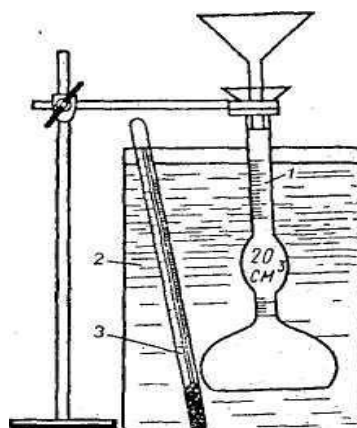


Рис. 4.3. Объемомер ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

1 – объемомер; 2 – сосуд с водой; 3 – термометр

Для испытания используют пробу цемента, предварительно высушенную в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С в течение 2 ч и охлажденную в эксикаторе. От этой пробы с точностью до 0,01 г отвешивают 65 г и высыпают в прибор через воронку небольшими порциями. После того как вся проба цемента засыпана в прибор, уровень жидкости в приборе поднимается до одного из делений в пределах верхней градуированной части. Для удаления пузырьков воздуха, которые могут удерживаться на частицах цемента, прибор вынимают из сосуда с водой и в наклонном положении поворачивают в течение 10 мин на гладком

резиновом коврикe. После этого прибор снова помещают в сосуд с водой. Затем производят отсчет уровня жидкости в приборе.

Истинную плотность цемента ρ , кг/м³, определяют по формуле:

$$\rho = m/V, (4.1)$$

где m – масса цемента, засыпанная в прибор, г; V – объем жидкости (цемента), вытесненной цементом (определяют как разность отсчетов по шкале после засыпки и до засыпки), см³.

Для определения истинной и насыпной плотности проводят два испытания одного и того же цемента и из полученных результатов вычисляют среднее арифметическое. Расхождение между определениями не должно превышать 0,02 г/см³. При большей разнице испытания повторяют до тех пор, пока это условие не будет выполнено

Лабораторная работа №10

• Определение сроков схватывания гипсового теста

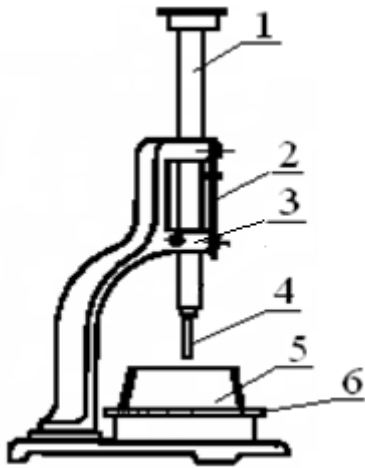
Приборы, оборудование и материалы: прибор Вика (стандартный прибор для определения сроков схватывания),

2 фарфоровые чашки, шпатель для перемешивания теста,

весы с разновесами, мерный цилиндр емкостью 100 см³, лабораторный нож, секундомер.

Порошок строительного гипса, затворенный водой, утрачивает пластичность, постепенно загустевает (это соответствует началу схватывания) и со временем окончательно затвердевает, превращаясь в камень (что соответствует концу схватывания). Определение сроков схватывания имеет практическое значение, так как после начала схватывания гипсовое тесто, гипсовый раствор или гипсобетон укладывать в форму или наносить на оштукатуренную поверхность нельзя. Гипсовые строительные смеси применяют с момента затворения гипса водой до начала его схватывания.

Определяют сроки схватывания гипсового теста с помощью стандартного прибора Вика, масса подвижной части которого вместе с иглой составляет 300±2г.



1 – стержень; 2 – шкала; 3 – станина; 4 – иглолка; 5 – кольцо коническое; 6 – пластинка
Рисунок 4.3 – Определение сроков схватывания гипсового теста на приборе Вика

Подвижный металлический стержень 1 с указательной стрелкой движется в вертикальном направлении вдоль шкалы 2 с делениями от 0 до 40мм, закрепленной на станине 3 прибора. В нижней части стержня винтом закреплена стальная игла 4 диаметром 1,1 мм, длиной 50 мм.

Под иглой размещена стеклянная пластинка размером 10x10см, на которую устанавливают эбонитовое или латунное кольцо 5 высотой $40 \pm 0,5$ мм и диаметрами – верхним 65 ± 5 мм и нижним 75 ± 5 мм, смазанное минеральным маслом (рис. 4.3).

Перед проведением испытания необходимо проверить положение указательной стрелки, которая должна совпадать с нулевым делением шкалы, когда стержень свободен и игла касается поверхности стеклянной пластинки, размещенной на подставке прибора. При отклонении от нулевого деления шкала прибора соответствующим образом передвигается. Перед началом испытаний нужно проверить, свободно ли опускается стержень прибора.

Сроки схватывания гипсового теста определяют следующим образом. В фарфоровую чашку с помощью мерного цилиндра наливается такое количество воды, которое отвечает стандартной консистенции (нормальной густоте) гипсового теста. Для испытания взвешивают 200 г гипса. Берут отсчет времени начала опыта. Тонкой струей гипс всыпают в воду на протяжении 30 секунд, перемешивая смесь шпателем или лопаточкой. После этого массу наливают в кольцо прибора, излишек ее срезают ножом и им же выравнивают поверхность. Затем кольцо с тестом помещают под иглу, приводят ее в соприкосновение с поверхностью теста в центре кольца и закрепляют стержень стопорным винтом. Опускают иглу в тесто через каждые 30с, чтобы каждый раз она погружалась в новое место. После каждого погружения иглу тщательно вытирают тканью, а кольцо передвигают. В начале испытания иглу при погружении необходимо немного тормозить, чтобы она не согнулась при ударе об стекло.

Начало схватывания гипса характеризуется промежутком времени в минутах, который прошел от начала затворения гипса (всыпания гипса в воду) до того момента, когда игла при погружении в тесто первый раз не дошла до стеклянной пластинки.

Конец схватывания характеризуется промежутком времени от начала затворения гипса водой до момента, когда игла погружается в тесто не более чем на 1 мм. Данные, полученные при испытании, заносят в лабораторный журнал (табл.4.4).

Таблица 4.4 – Определение сроков схватывания гипса

Показатели	Размерность, .	Результат
		ы
		средни
		й
начало затворения	мин	
конец затворения	мин	
конец схватывания	мин	

Изменить сроки схватывания гипса можно путем добавления в небольших количествах (0,5-2% от веса гипса) замедлителей или ускорителей схватывания. Замедлителями схватывания является известь, малярный клей, а ускорителями – мыло, квасцы, сульфат натрия (Na_2SO_4).

Сроки схватывания гипсовых вяжущих в зависимости от группы должны отвечать значениям, приведенным в табл.4.5.

Таблица 4.5 – Стандартные требования к срокам схватывания гипса

Группа вяжущего	Индекс сроков схватывания	Сроки схватывания, мин.
начало, не ранее	конец, не позже	
Быстрого схватывания	А	
Нормального схватывания	Б	

Медленного
схватывания

В

Не
нормируется

Описание работы

Вывод по срокам схватывания и установление индекса

.(есть видео файл «ГИПС»)

Лабораторна работа №1(11)

Определение плотности нефтяных продуктов

Плотность нефти и нефтепродуктов – одна из важнейших характеристик нефти и нефтепродуктов, поэтому так важна точность её определения.

Абсолютной плотностью нефти и нефтепродуктов называют количество массы в единице объема. Она измеряется в граммах, килограммах и тоннах на кубический сантиметр или метр (г/см³, кг/м³). Определение этого показателя производят при 20-ти градусах Цельсия.

Относительная плотность представляет собой отношение плотности светлых нефтепродуктов или плотности нефти и темных нефтяных фракций, к значению этого параметра для дистиллированной воды при определенных температурах обеих жидкостей. Единицы измерения этот показатель не имеет. В нашей стране его определяют при 20-и градусах, а дистиллированной воды – при 4-х.

Этот показатель можно определить следующими методами:

определение ареометром и денсиметром;

пикнометрический метод;

расчетный метод.

Измерение плотности нефтепродукта с помощью ареометра и денсиметра

Ареометры меряют как плотность нефти и нефтепродуктов, так и их температуру, а денсиметры – только плотность нефтепродуктов. Этот метод регламентируется ГОСТ-ом 3900 – 85 и заключается в том, что в исследуемый продукт погружают отградуированный ареометр, а затем производят отсчет показаний по шкале прибора при текущих

условиях исследований. После этого полученный результат приводят к нормальному показателю при 20-ти градусах (для этого существует специальная таблица).

Эти измерительные средства имеют следующие пределы (г/см³):

авиационные бензины – от 0,65 до 0,71;

автомобильные бензины – от 0,71 до 0,77;

керосин – от 0,77 до 0,83;

дизтопливо и масла (индустриальные) – от 0,83 до 0,89;

темные масла и нефтепродукты – от 0,89 до 0,95.

Процесс исследования происходит следующим образом:

№	Полезная информация
1	стеклянный цилиндр устанавливается на ровную поверхность
2	затем в него наливают заранее взятую пробу исследуемого продукта таким образом, чтобы не образовались воздушные пузырьки, и не было потери объема от испарения
3	пузырьки, которые появляются на поверхности – убирают с помощью фильтровальной бумаги
4	замеряют температуру пробы перед замером и после него, используя тот же ареометр, или, в случае применения денсиметра, отдельным прибором (температура пробы должна быть постоянной с отклонениями не более 0,2 градуса)
5	осторожно опускают в сосуд сухой и чистый прибор, держа его за верхний конец
6	когда колебания измерителя прекратятся, считывают показания с верхнего или нижнего мениска (в зависимости от калибровки)
7	полученный результат является плотностью нефти или нефтепродукта при текущих условиях

8	температура проведения испытания округляется до ближайшей, которая есть в таблице
9	по той же таблице, используя полученные результаты, определяют показатель этого параметра нефтепродукта при 20° Цельсия

Определение плотности нефти и нефтепродуктов с помощью пикнометра

Суть метода в том, что в пикнометр, представляющий собой отградуированный сосуд, наливают пробу испытываемого продукта, затем нагревают (или охлаждают) его до 20° и проводят взвешивание на специальных весах, погрешность которых не больше, чем 0,0002 грамма. Полученный результат является относительным показателем.

Последовательность расчетов:

из паспорта исследуемого продукта берут показатель его плотности при 20°;

замеряют среднюю температуру испытуемого продукта;

вычисляют разницу между полученным результатом и 20°, округляя её до целого;

в специальной таблице находят поправку на один градус отклонения, которая соответствует паспортному значению параметра при плюс 20°;

полученная определяющая поправка умножается на разницу температур;

полученный результат прибавляют к паспортному, если температура проведения исследования ниже 20°, или вычитают из него, если $T > 20$ -ти.

Лабораторная работа №2(12)

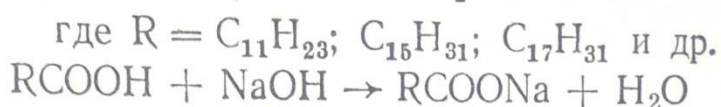
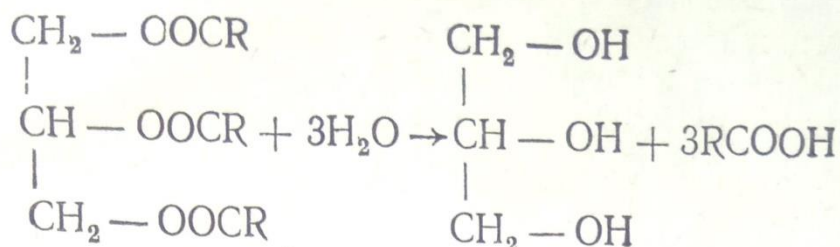
ПОЛУЧЕНИЕ МЫЛА

Сырьем для получения обычного мыла, используемого в быту при стирке и мытье, служат жиры животного (твердые по консистенции) или растительного (жидкие) происхождения. Жиры представляют собой сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот. В состав животных жиров входят смеси предельных высших карбоновых кислот (лауриновая $C_{11}H_{23}COOH$, пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$), а в состав растительных жиров — непредельные (олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$, гексадеценовая $C_{15}H_{29}COOH$, линолевая $C_{17}H_{29}COOH$).

Так как в настоящее время основным сырьем для получения мыла являются растительные жиры, их предварительно гидрируют водородом в присутствии катализатора (например, никеля) и получают твердые жиры, называемые саломасом. Получение мыла проводят в несколько стадий:

1. Гидролиз, расщепление жиров водяным паром в автоклавах при температуре 523—573 К и давлении $25 \cdot 10^5$ и $30 \cdot 10^5$ Па.
2. Очистка полученных жирных кислот.
3. Омыление кислот гидроксидом натрия или калия (или кальцинированной содой).

Схематично получение мыла можно выразить следующими реакциями:



Натриевые или калиевые соли высших жирных кислот представляют собой жировое, обычное мыло.

Натриевое мыло твердое, калиевое — жидкое. Сорт мыла зависит от содержания в нем жирных кислот, которое выражается в процентах.

Наша промышленность выпускает 72%-, 70%- и 60%-ное мыло. В высококачественное хозяйственное и туалетное мыло добавляют красители и отдушки.

Цель работы. Получить мыло из пищевого сырья и определить содержание жирных кислот в образце мыла.

Реактивы: жир, гидроксид натрия, этанол или пропанол, хлорид натрия, насыщенный раствор $\rho = 1,16 - 1,18 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, туалетное мыло, соляная кислота.

Оборудование: фарфоровый стакан на 100—150 мл (2 шт.), колбы на 100—250 мл, стеклянные палочки.

Порядок выполнения работы. Получение мыла. Проводят гидролиз жиров спиртовым раствором гидроксида натрия. Для этого взвешивают 6 г жира, помещают в фарфоровый стакан и нагревают до расплавления. Готовят раствор гидроксида натрия путем растворения 2,5 г NaOH в 6 мл H_2O и 15 мл этанола или пропанола-1. Спиртовой раствор NaOH приливают при перемешивании к расплавленному жиру. Полученный раствор кипятят в течение 10—15 мин, добавляют к нему 10—15 мл насыщенного раствора хлорида натрия и охлаждают в бане с водой. Образовавшийся на поверхности слой мыла извлекают из стакана, тщательно высушивают фильтровальной бумагой и взвешивают. Рассчитывают выход мыла на взятый жир.

Лабораторная работа №3(13)

Определение содержания жирных кислот

Определение содержания жирных кислот. Взвешивают 5 г туалетного или хозяйственного мыла, нарезают его тонкими полосками, помещают в стакан емкостью 100 мл, приливают 50 мл дистиллированной воды и нагревают на закрытой электроплитке до полного растворения мыла. К полученному раствору добавляют 10 мл соляной кислоты (1 : 1) и продолжают нагревание до образования на поверхности раствора маслянистого слоя (опыт проходит лучше, если в раствор поместить стеклянную палочку). Стакан охлаждают, вынимают палочку и через образовавшееся отверстие сливают жидкость. Оставшиеся в стакане жирные кис-

127

лоты переносят на фильтровальную бумагу и высушивают. Остатки их снимают со стенок стакана скальпелем. Полученные жирные кислоты взвешивают, а зная первоначальную навеску мыла, вычисляют их процентное содержание в образце.

По окончании работы кратко опишите состав мыла, методику проведения опыта, рассчитайте выход мыла и содержание жирных кислот (в %).

П л а н с о б е с е д о в а н и я к т е м е «П р о м ы ш л е н н ы й о р г а н и ч е с к и й с и н т е з»

1. Промышленный органический синтез, его продукты, типовые процессы и отличие от тонкого органического синтеза.
2. Связь промышленного органического синтеза с нефтепереработкой.
3. Гетерогенные каталитические процессы и влияние различных факторов на их скорость.
4. Основные закономерности осуществления реакций дегидрирования и дегидратации в промышленных реакторах.
5. Синтезы на основе этилена и ацетилен.
6. Получение мономеров для ВМС.
7. Ректификация, ее цель, обязательные условия проведения, типы ректификационных колонн.

Лабораторная работа №4(14)

Получение фенольформальдегидной смолы

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОЛАЧНОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

При поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой среде и молярном избытке фенола образуются олигомеры преимущественно линейного строения. Такие термопластичные олигомеры, сохраняющие при длительном хранении и нагревании до температуры 473 К плавкость и растворимость, называются новолачными смолами или новолаками.

При поликонденсации первоначально образуются фенолоспирты, которые затем реагируют с фенолом, превращаясь в диоксидифенилметаны. Эти соединения далее взаимодействуют с CH_2O и фенолоспиртами. Дальнейший рост линейной цепи происходит в результате последовательного присоединения и конденсации. Общее уравнение поликонденсации в кислой среде:



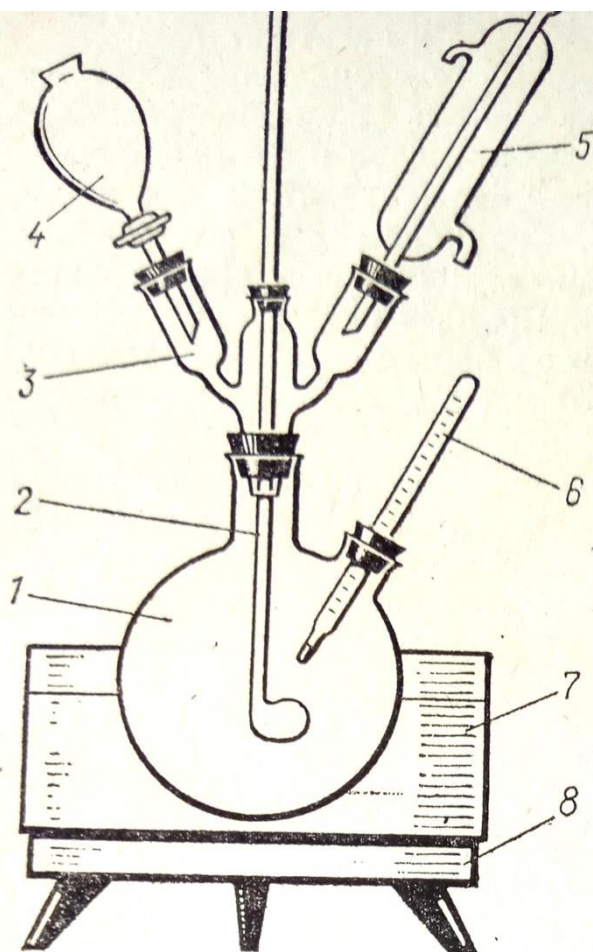


Рис. 36. Прибор для синтеза смол:

1 — колба; 2 — мешалка; 3 — крестовина; 4 — капельная воронка; 5 — обратный холодильник; 6 — термометр; 7 — водяная баня; 8 — электрическая плитка; 9 — мотор.

ние и превратить линейные полимеры в трехмерные, сшитые (резит). Для этого проводят отверждение новолаков чаще всего путем нагревания с гексаметилентетраамином (уротропином). При этом происходит термический распад уротропина, выделение аммиака и образование метиленовых мостиков между молекулами олигомера.

Цель работы. Синтезировать термопластичную (новолачную) фенолформальдегидную смолу способом поликонденсации в растворе, рассчитать ее выход на взятые мономеры, определить скорость отверждения полученного новолака уротропином.

Реактивы: фенол, формалин (37%-ный раствор формальдегида в воде), соляная кислота ($\rho = 1,19 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$), уротропин (гексаметилентетраамин).

Оборудование: прибор для конденсации (рис. 36), прибор для сушки смолы (рис. 37), фарфоровая чашка, секундомер, металлическая плита (размеры $1,5 \times 10 \times 10 \text{ см}$) с отверстием сбоку для термометра, ступка с пестиком.

Порядок выполнения работы. Поликонденсация.

Взвешивают 0,15 моль фенола (при работе с фенолом надеть защитные очки и резиновые перчатки), загружают в реакционную колбу и растворяют (на холоде при перемешивании) в таком объеме формалина, который содержит 0,125 моль формальдегида (рис. 36). После полного растворения фенола в раствор вводят катализатор (4—5 капель соляной кислоты). Колбу с реакционной смесью осторожно нагревают до кипения (на водяной бане) и процесс проводят при температуре 371—373 К. Через 20—30 мин от начала кипения раствор мутнеет и расслаивается. Перемешивание продолжают еще 10—15 мин. По окончании конденсации выключают мешалку, сливают осторожно надсмольную воду в специальную емкость (запрещается выливать в раковину!) и, отсоединив мешалку с обратным холодильником, собирают прибор для сушки смолы (рис. 37).

Сушка смолы. В реакционной колбе заменяют термометр на

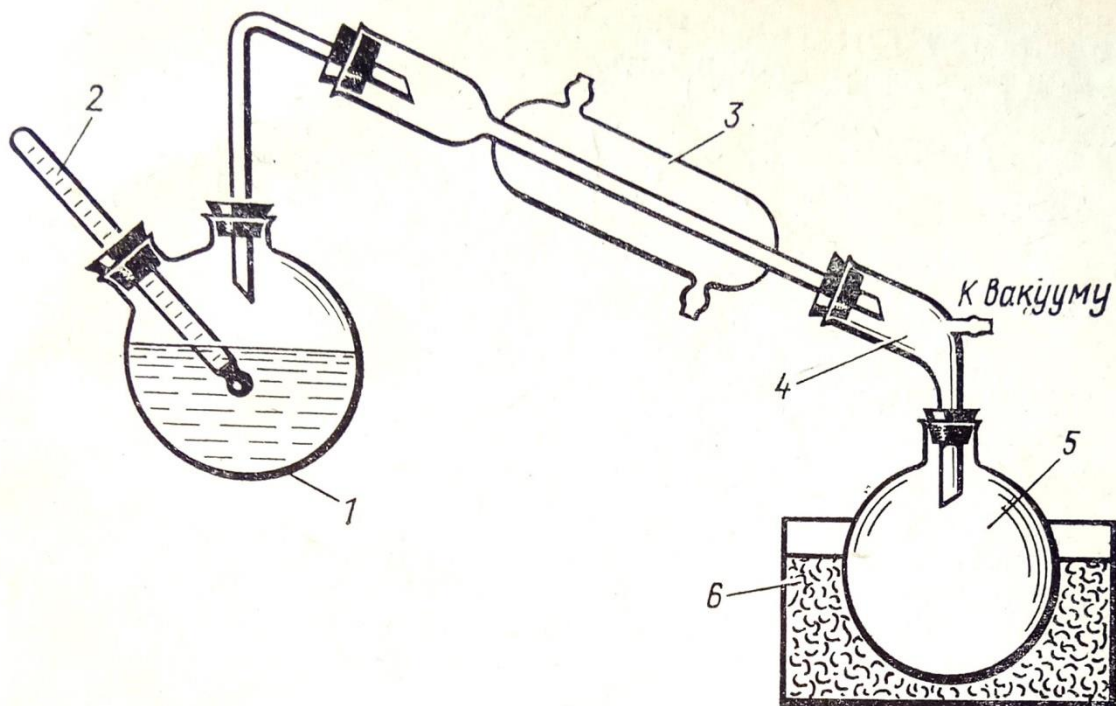


Рис. 37. Прибор для сушки смолы:

1 — колба; 2 — капилляр; 3 — холодильник; 4 — аллонж с отводом; 5 — приемник; 6 — баня со льдом.

капилляр, на конец которого надевают резиновую трубку с винтовым зажимом. Колбу присоединяют к нисходящему холодильнику и приемнику (через аллонж с отводом). Смолу сушат при температуре 333—343 К и остаточном давлении $399 \cdot 10^2$ — $532 \cdot 10^2$ Па, к концу сушки давление снижают до $53,2 \cdot 10^2$ — $66,5 \cdot 10^2$ Па. Горячую смолу выливают в фарфоровую, предварительно взвешенную чашку. После охлаждения взвешивают чашку со смолой и рассчитывают выход смолы на взятый фенол и формальдегид.

Определение скорости отверждения. Отверждение новолачных смол проводят на металлической плите, помещенной на электрическую плитку и нагретой до температуры 433 К. 0,5 г измельченной в порошок смолы предварительно смешивают в ступке с уротропином $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (~15% от массы смолы), а затем помещают на плиту так, чтобы площадь соприкосновения была не больше 1 см². Как только порошок перенесен, его начинают перемешивать стеклянной палочкой и замечают время по секундомеру. За конец отверждения принимают то время, когда смола перестает тянуться за палочкой и образуется твердая корка.

Оформление результатов работы. По окончании работы кратко сформулируйте цель работы и сущность применяемого метода поликонденсации. Составьте уравнения химических реакций образования фенолоспиртов и реакций, приводящих к образованию новолака и его отверждению. Начертите схему установок и обозначьте их элементы. Кратко опишите методику проведения работы. Дайте характеристику исходным веществам,

рассчитайте загрузку мономеров и выход смолы. Результаты работы и расчетов занесите в таблицу:

Масса реагентов		Масса смолы, г	Выход		Скорость отверждения
фенола (г)	формальдегида (мл)		на фенол (%)	на формальдегид (%)	

Лабораторная работа 5(15)

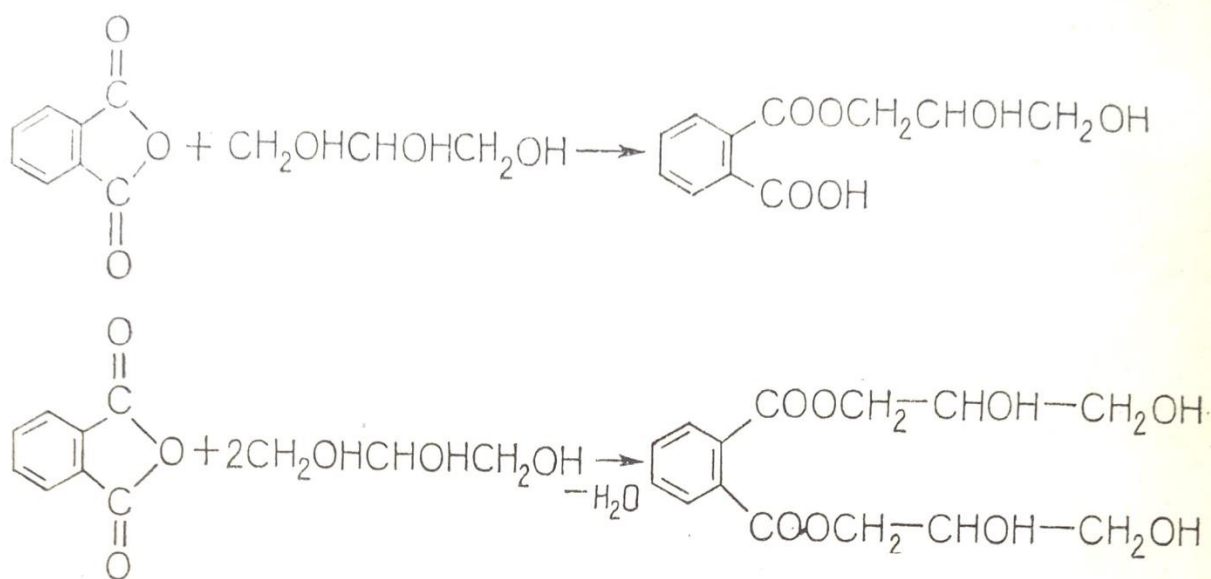
СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРНОЙ ГЛИФТАЛЕВОЙ СМОЛЫ

Алкидные смолы — продукты взаимодействия многоосновных кислот, многоатомных спиртов и одноосновных высших жирных кислот. Глифталевые смолы — это наиболее широко распространенные алкидные смолы, получаемые из фталевого ангидрида и глицерина.

Алкидные смолы используют в качестве пленкообразователей при изготовлении лаков, эмалей, красок. Из глицерина и фталевого ангидрида синтезируют полиэфиры (глифталевые смолы) в зависимости от условий проведения поликонденсации линейной или трехмерной структуры, потому что глицерин при температуре $443 \div 453 \text{ К}$ ведет себя как бифункциональное соединение, а при температуре $473 - 493 \text{ К}$ — как трифункциональное.

133

Реакция идет ступенчато, так как вначале образуются моно- и диэфиры ортофталевой кислоты и глицерина:



Полученные эфиры способны к дальнейшей конденсации с образованием соединений различной молекулярной массы.

Вследствие большей реакционной способности первичных гидроксильных групп глицерина в первую очередь образуются α -замещенные моно- и диэфиры, а затем при более высокой температуре (>353 К) реагируют вторичные гидроксильные группы глицерина.

При определенной степени завершенности реакции образуются трехмерные молекулы, и наступает желатинизация реакционной массы.

Полиэфирную глифталевую смолу получают поликонденсацией в расплаве (в отсутствие растворителя или разбавителя). Так как эта реакция поликонденсации обратимая (равновесная), то низкомолекулярный продукт реакции (воду) удаляют путем отгонки из сферы реакции, что сдвигает равновесие реакции вправо и способствует получению более высокомолекулярной смолы. Ускорению процесса поликонденсации способствует повышение температуры, допустимое в пределах, определяемых термической стабильностью мономеров и образующегося полимера.

По мере течения процесса поликонденсации дикарбоновых кислот (или их ангидридов) и гликолей кислотное число (КЧ) реакционной смеси падает, а объем выделяющейся при поликонденсации воды увеличивается. Определение кислотного числа на различных стадиях реакции и измерение объема выделившейся воды дает возможность проследить за кинетикой процесса. Объем выделившейся воды измеряют, пользуясь прибором Дина-Старка. Его можно также рассчитать, зная кислотное число теоретическое и полученной смолы.

Теоретическое кислотное число ($\text{КЧ}_{\text{теор}}$) или начальное кис-

лотное число реакционной смеси рассчитывают из соотношения компонентов и их молекулярной массы:

$$KЧ_{\text{теор}} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000 \cdot n}{m_z},$$

где n — коэффициент, соответствующий числу моль кислотных реагентов; m_z — суммарная масса исходной смеси.

Из уравнений реакции синтеза глифталевых смол следует, что на 1 моль ангидрида дикарбоновой кислоты выделяется 1 моль воды. Тогда масса воды (m), выделившейся в процессе получения смолы с определенным кислотным числом ($KЧ_{\text{пр}}$), будет равна:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \left(1 - \frac{KЧ_{\text{пр}}}{KЧ_{\text{теор}}}\right) \cdot 18 \cdot n,$$

где n — число молей ангидрида. Выход глифталевой смолы (в %) определяют по формуле:

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100,$$

где $m_{\text{пр}}$ — масса полученной смолы (определяют по разности массы колбы со смолой и пустой колбы); $m_{\text{теор}}$ — рассчитанная масса смолы, равная $m_z - m_{\text{H}_2\text{O}}$.

Ц е л ь р а б о т ы. Синтезировать глифталевую смолу, рассчитать ее выход, снять кинетические кривые процесса поликонденсации, определить растворимость смолы и изменение ее при нагревании.

Реактивы: фталевый ангидрид, глицерин, спиртоэфирная смесь (этанол: диэтиловый эфир — 1 : 1), раствор гидроксида калия концентрации 0,1 моль/л (спиртовой раствор), индикатор—фенолфталеин (1%-ный спиртовой раствор).

Оборудование: прибор для поликонденсации (рис. 38), колбы конические вместимостью 150 мл, мерный цилиндр (50 мл), трубка с оттянутым концом для отбора проб, фарфоровые чашки (2 шт.), микробюретка (на 5 мл), ловушка Дина-Старка.

П о р я д о к в ы п о л н е н и я р а б о т ы. *Синтез смолы.* Взвешивают 0,3 моль фталевого ангидрида, 0,25 моль безводного глицерина и загружают в реакционную колбу. Собирают прибор для поликонденсации. Содержимое колбы нагревают постепенно (в течение 25—30 мин) при перемешивании на масляной или воздушной бане до температуры 433—443 К. Поликонденсацию ведут 1,5—2 ч до получения продукта с КЧ (кислотное число) 90—120. Кислотное число характеризуется массой КОН (в мг), которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Определение кислотного числа (КЧ). Кислотное число определяют титрованием растворенной навески исследуемого вещества щелочью:



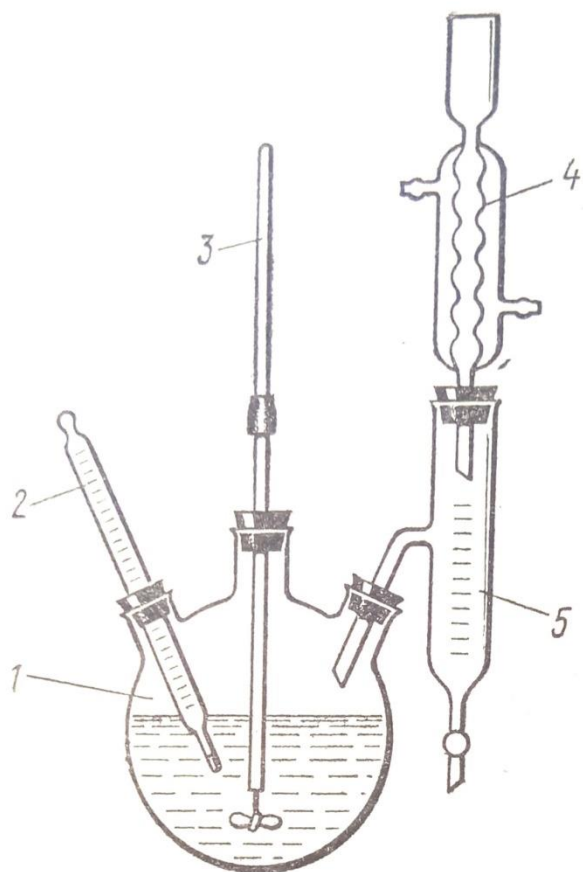


Рис. 38. Прибор для синтеза глифтале-
вых смол:

1 — колба; 2 — термометр; 3 — мешалка;
4 — обратный шариковый холодильник;
5 — ловушка Дина-Старка.

В колбу вместимостью 150 мл помещают 0,3—0,5 г исследуемого продукта, взвешенного с точностью до 0,002 г (масса навески определяется содержанием —COOH-групп), добавляют 15—30 мл спиртоэфирной смеси (1 : 1) и после растворения навески титруют из микробюретки спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт с тем же объемом растворителя. Кислотное число (в мг) рассчитывают по формуле:

$$КЧ = (V - V_1) \cdot C \cdot M \cdot 1000/m,$$

где V — объем раствора гидроксида калия (концентрации 0,1 моль/л), израсходованный на титрование рабочей пробы, л; V_1 — объем раствора гидроксида калия, израсходованный на титрование контрольной пробы, л; C — концентрация раствора гидр-

оксида калия, моль/л; M — молярная масса карбоксильной группы, г/моль; m — навеска вещества, г.

Для определения кинетических кривых процесса через 15, 30, 60, 120, 180 мин после получения однородной массы отбирают пробы реакционной смеси (0,3—0,4 г с точностью до 0,002 г) в предварительно взвешенные колбы. В них определяют кислотное число (практическое). Одновременно отмечают объем воды, выделившейся в ловушке Дина-Старка.

По окончании поликонденсации смолу выливают в две фарфоровые чашки. Одну помещают на воздушную баню и нагревают до температуры 493—513 К. Определяют растворимость в ацетоне смолы, полученной при температуре 433 К, и смолы, нагретой до температуры 513 К.

Оформление результатов работы. По окончании работы кратко изложите сущность применяемого метода поликонденсации и цель работы. Составьте уравнения химических реакций. Начертите схему установки и обозначьте ее элементы. Кратко опишите методику проведения работы и анализов. Рассчитайте $КЧ_{пр}$ и $КЧ_{теор}$, $m(H_2O)$, η , а результаты запишите в таблицу:

Масса реагентов		Общая масса (г)	Кислотное число (мг) и объем воды (мл), полученные через (мин)					Конечный продукт		
глицерина (г)	фталевого ангидрида (г)							кислотное число		выход
			КЧ _{теор} (мг)	КЧ _{пр} (мг)	η(%)					
			15	20	60	120	180			

По данным таблицы построить кривые изменения кислотного числа и массы выделившейся воды от времени поликонденсации. Сравнить результаты растворимости смол в ацетоне и дать объяснение.

Пример расчета. Состав реакционной смеси 1,4 моль глицерина и 1,4 моль фталевого ангидрида. Рассчитайте КЧ_{теор}, массу выделившейся воды $m_{(H_2O)}$ и выход глифталевой смолы η (%), если КЧ_{пр} = 120 мг и $m_{пр}$ = 301,6 г.

$$\text{Решение. } m_z = 1,4 \cdot 92 + 1,4 \cdot 148 = 336 \text{ (г)}$$

$$\text{КЧ}_{\text{теор}} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000 \cdot 1,4}{336} = 466,2 \text{ (мг)}$$

$$m_{(H_2O)} = \left(1 - \frac{120}{466,2}\right) \cdot 18 \cdot 1,4 = 18,9 \text{ (г)}$$

$$m_{\text{теор}} = 336 - 18,9 = 317,1 \text{ (г)}$$

$$\eta = \frac{301,6}{317,1} \cdot 100 \approx 95\%$$

Лабораторная работа №6(16)

Полимеризация стирола в массе

Цель работы. Получить блочный полистирол при температурах 333, 353, 373 К, определить его выход (%) и скорость полимеризации (в г/мин или г/ч).

Реактивы: стирол, пероксид бензоила (ПБ) или ДАК, толуол или 1, 2-дихлорэтан, этанол или петролейный эфир.

Оборудование: ампулы ($V = 10$ мл) или большие пробирки ($V = 10$ мл) с воздушным холодильником ($l = 40-50$ см) (3 шт.), капельные воронки (3 шт.), стаканы емкостью 250 мл (3 шт.), воронка, градуированная пипетка на 5 мл, чашки Петри (3 шт.).

Порядок выполнения работы. Радикальную полимеризацию стирола можно проводить как в присутствии инициатора, так и без него. Стирол лучше применять освобожденный от ингибитора (путем быстрой перегонки в вакууме при температуре не выше 343 К).

В свежеперегнанный стирол добавляют 0,5% пероксида бензоила или ДАК (динитрила азобисизомасляной кислоты) на массу стирола и набирают в ампулы или пробирки по 3 мл полученного раствора. Ампулы запаивают, а пробирки присоединяют к воздушным холодильникам и нагревают каждую при соответствующей температуре 333, 353, 373 К в течение 3 ч (в термостатах или на водяных банях).

По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают, а пробирки отсоединяют от холодильников, содержимое их растворяют в толуоле или дихлорэтаноле. Затем проводят осаждение полимера. Полученный раствор по каплям вливают при перемешивании в 5—10-кратный объем осадителя (этанола или петролейного эфира). Если содержимое ампулы представляет собой жидкость, пробуют осадить полимер без добавки растворителя.

Полимер промывают осадителем, отфильтровывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 333—343 К до постоянной массы.

Оформление результатов работы. По окончании работы составьте уравнение реакции полимеризации стирола. Кратко опишите методику эксперимента. Запишите расчеты загрузки мономера и инициатора, выхода полимера и скорости по-

лимеризации. Все расчеты оформите в виде таблицы, сделайте выводы о влиянии температуры на скорость полимеризации:

Загружено		Температура (К)	Время (ч)	Выход поли- мера (г, %)	Скорость поли- меризации (г/ч, г/мин)
стирола (г, моль)	инициатора (г, %)				

Пример расчета. Проведена полимеризация стирола (мол. масса 104,14; $\rho = 903 \text{ кг/м}^3$) в блоке при температуре 343 К в течение 4 ч с инициатором ДАК (мол. масса 164).

В пробирку загружено 2,71 г стирола и 0,013 г ДАК (0,5% от массы стирола). Выход полимера составил 1,1 г, или 40,6% ($1,1 : 2,71 \cdot 100$). Скорость полимеризации равна $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/мин}$.

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА

Эмульсионный способ полимеризации стирола имеет преимущества по сравнению с другими методами: 1) его продуктом является синтетический латекс, который находит в промышленности непосредственное применение (что исключает стадию выделения полимера); 2) реакция радикальной полимеризации стирола протекает с высокой скоростью при относительно низких температурах 273—323 К; 3) получаемый полистирол имеет наиболее высокую молекулярную массу; 4) использование воды как дисперсионной среды устраняет проблему подбора растворителя и уменьшает пожароопасность процесса и др.

Цель работы. Получить эмульсионный полистирол, определить выход полимера, построить график зависимости выхода полимера от продолжительности реакции.

Реактивы: стирол, вода дистиллированная, инициатор—гидропероксид изопропилбензола, олеат натрия (5%-ный), сульфит натрия (безводный), раствор хлорида натрия (10—15%-ный).

Оборудование: прибор для эмульсионной полимеризации (рис. 41), стакан на 500 мл (2 шт.), часовые стекла (6 шт.), пробирки плоскодонные (6 шт.), воронка Бюхнера с колбой Бунзена, капельная воронка, шприц или градуированная пипетка на 5 мл.

Порядок выполнения работы. Эмульсионную полимеризацию стирола проводят в трехгорлой колбе (желательно со шлифами емкостью 500 мл), снабженной мешалкой, термометром и вводом для инертного газа (рис. 41). Колбу помещают на водяную баню, снабженную терморегулятором. Перед началом полимеризации колбу продувают инертным газом 15—20 мин, а затем, продолжая продувку, загружают в нее последовательно воду 200 мас. долей, эмульгатор — 5%-ный раствор олеата натрия или калия — 2 мас. доли, сернистокислый натрий (в расчете на безводный) — 0,6 мас. доли, полученную водную фазу энергично

перемешивают. После этого из капельной воронки вводят при перемешивании раствор инициатора (гидропероксида изопропилбензола или пероксида водорода) в свежеперегнанном стироле — 0,5 мас. доли от массы стирола (100 мас. долей).

Процесс полимеризации проводят под небольшим напором инертного газа (азота, аргона). Смесь нагревают до температуры 333 К, энергично перемешивая, и ведут процесс полимеризации 2—3 ч.

По окончании полимеризации колбу охлаждают. Эмульсию разрушают, добавляя железоаммониевые квасцы или хлорид натрия (10—15%-ный раствор). После коагуляции полимер отделяют от серума (жидкости) на воронке Бюхнера, многократно промывают водой (нагретой до температуры 323 К) до отсутствия реакции на SO_4 -ион и высушивают на воздухе (или в эксикаторе) и взвешивают. По полученным данным вычисляют выход полимера по взятому мономеру.

Можно взвесить весь латекс и определить в нем концентрацию полимера (см. с. 143), а затем рассчитать массу полученного полимера и выход его по взятому мономеру на мономер. Для снятия кинетических данных процесса через каждые 15—20 мин отбирают пробы по 3 мл, определяют концентрацию полимера и выход его в отдельных пробах латекса. Выход полимера за данное время η (в %) рассчитывают по формуле:

$$\eta = m_{\text{п}} : m_{\text{м}} \cdot 100,$$

где $m_{\text{п}}$ — масса полимера в пробе, г; $m_{\text{м}}$ — масса мономера в пробе, рассчитанная по исходной концентрации мономера, г.

Для определения концентрации полимера берут в плоскодонную пробирку ($d = 20$ мм; $l = 60$ мм) навеску около 2 г латекса, взвешенную на аналитических весах, и приливают туда же небольшими порциями 10-кратный объем 96%-ного этанола для коагуляции полимера. При этом в виде сгустка или отдельных небольших комочков выделяется большая часть полимера. Для полного его выделения пробирку закрывают пробкой и хорошо пере-

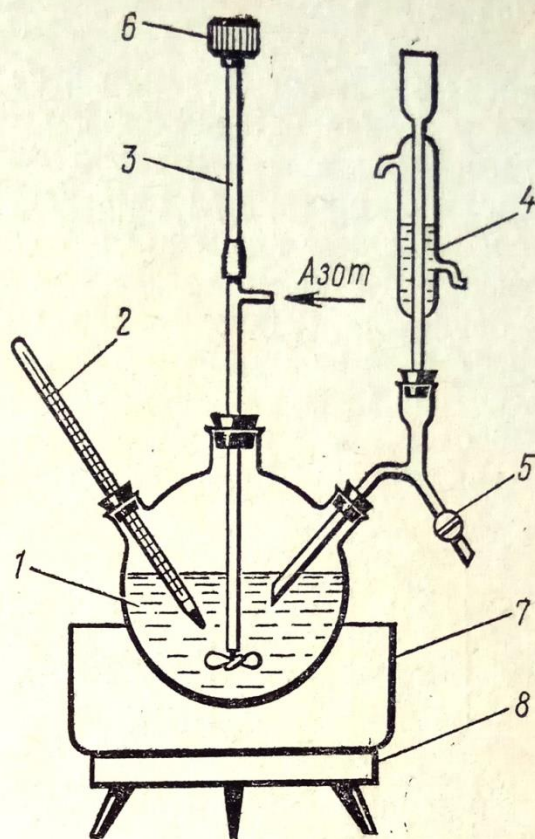


Рис. 41. Прибор для эмульсионной полимеризации:

- 1 — трехгорлая колба; 2 — термометр; 3 — мешалка; 4 — обратный холодильник; 5 — кран; 6 — мотор; 7 — водяная баня; 8 — электроплитка.

мешивают ее содержимое. Концом коагуляции считают получение прозрачного раствора. После этого раствор сливают, комочек полимера отжимают стеклянной палочкой и вынимают из пробирки. Для удаления оставшейся в нем жидкости выделенный полимер помещают на предварительно взвешенное часовое стекло и сушат в сушильном шкафу при температуре 403 К 10 мин, затем охлаждают и взвешивают. Вычисляют содержание полимера (в %) по отношению к взятому количеству латекса.

Зарисуйте установку для получения полистирола. Составьте рецепт полимеризации по взятым продуктам. Рассчитайте выход полимера на взятый мономер (в случае снятия кинетической кривой необходимо учесть массу полимера в периодически отбираемых на анализ пробах). Полученные данные запишите в таблицу:

№ пробы	Время отбора пробы	Масса пробирки (г)	Масса пробирки с пробкой (г)	Масса пробы (г)	Масса полимера (г)	Концентрация полимера в латексе (%)	Выход полимера на мономер (%)
---------	--------------------	--------------------	------------------------------	-----------------	--------------------	-------------------------------------	-------------------------------

По данным таблицы построить кинетические кривые зависимости концентрации полимера и выхода полимера от времени полимеризации.

Пример расчета. Рецепт полимеризации:

Стирол — 100 мас. долей, 50 мл или $50 \cdot 0,903 = 45,15$ г

Вода — 200 мас. долей, 90,3 г

Эмульгатор — 3 мас. доли, 1,35 г

Восстановитель — 0,6 мас. доли, 1,8 г

Инициатор — 0,7 мас. доли, 0,315 г

Всего загружено: 138,915 г

Концентрация мономера в исходной смеси (в %):

$$45,15 : 138,915 \cdot 100 = 32,5$$

На анализ взято 1,5 г реакционной смеси (латекса), получено 0,37 г полимера (m_n).

Концентрация полимера в латексе (в %):

$$0,37 : 1,5 \cdot 100 = 24$$

Масса (в г) мономера в пробе (по исходной концентрации):

$$1,5 \cdot 0,325 = 0,4875$$

Выход полимера равен (в %):

$$\eta = 0,37 : 0,4875 \cdot 100 = 75,8$$

Лабораторная работа 8(18)

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ

Качественное определение типа полимера или полимерного материала (пластмасс, волокон) начинают с определения некоторых его свойств: физического состояния, цвета, прозрачности, запаха, температуры размягчения, растворимости в органических растворителях и др. Одновременно сравнивают свойства образца со свойствами известных полимеров. После этого проводят термическое разложение полимера при обычном горении и пиролизе, а также определяют наличие элементов азота, серы, галогенов.

Ц е л ь р а б о т ы. Определить тип полимера по отношению его к нагреванию, по продуктам пиролиза, по физическим свойствам. Провести анализ на присутствие азота, серы или галогенов.

Реактивы: образцы полимеров, пластмасс, волокон (в виде мелких кусочков), набор растворителей, металлический натрий или калий, раствор гидроксида натрия (10%-ный), универсальная индикаторная бумага, растворы нитрата серебра и хлорида бария концентрации 0,02 моль/л, раствор брома, растворы сульфата и хлорида железа (III), раствор $KMnO_4$, раствор соляной кислоты (10%-ный), раствор азотной кислоты (10%-ный).

Оборудование: спиртовка или горелка, тигельные щипцы, пробирки ($l=75$ мм, $d=10$ мм) с газоотводными трубками, пробирки, медная проволока.

П о р я д о к в ы п о л н е н и я р а б о т ы. 1. Образцы полимеров помещают в растворители и наблюдают.

2. Образец полимера вносят в наружную часть пламени горелки и визуально наблюдают. При легком воспламенении его сразу выносят из пламени. Если образец плавится и сжигается, его держат в огне до воспламенения, но не более 10 с. Воспламенившийся материал наблюдают вне пламени горелки в течение первых 2 с. Замечают запах продуктов горения, а затем по запаху и характеру горения определяют тип полимера по таблицам (с. 150).

3. Если по характеру горения трудно определить тип полимера, то проводят пиролиз. Образец помещают в пробирку (длиной 75 мм и диаметром 10 мм), которую закрывают корковой пробкой с вставленной в нее изогнутой стеклянной трубкой. Второй конец трубки опускают в другую пробирку, наполненную водой, для улавливания газообразных продуктов пиролиза. Пробирку с образцом нагревают на пламени горелки в течение 3—5 мин, затем анализируют водный раствор продуктов пиролиза: определяют среду (кислую или щелочную) раствора, действуют реактивами $AgNO_3$, $BaCl_2$ и др. Тип полимера находят, исходя из анализа продуктов пиролиза, пользуясь таблицами.

4. Проводят качественный анализ полимеров на присутствие азота, серы, галогенов. Образец сплавляют с металлическим натрием или калием (кусочек полимера и горошину металла) в сухой пробирке с небольшим отверстием. (*Под тягой в защитных очках проводят всю работу!*) Плав обрабатывают водой. (*Осторожно! Возможна бурная реакция остатков натрия с водой.*) Раствор отфильтровывают, к части фильтрата ($\sim \frac{1}{4}$) приливают раствор

солей сульфата железа (II) и хлорида железа (III), нагревают до кипения, охлаждают и подкисляют раствором HCl (10%-ным). При наличии азота раствор окрашивается в синий цвет за счет образования берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]$.

Для обнаружения серы каплю фильтрата, полученного при обработке плава полимера с натрием, наносят на серебряную пластинку. В присутствии серы быстро образуется темное пятно. Анализ на галогены проводят так: кусочек полимера растворяют в соответствующем растворителе. Медную проволоку смачивают полученным раствором и вносят в пламя горелки. В присутствии галогенов пламя окрашивается в зеленый цвет.

Оформление результатов работы. Все результаты качественного определения типов полимеров запишите в таблицу:

№	Цвет	Запах	Растворимость в				Характер горения	Запах	Анализ продуктов пиролиза	Полимер
			ацетоне	бензоле, ксилоле	ди-хлорэтане	этаноле				

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ И ФОРМОВАНИЕ ПЛАСТМАСС, ПЛЕНОК, ВОЛОКОН

Температурные характеристики полимеров — температуры размягчения, плавления, текучести, каплепадения, стеклования и др. в значительной степени определяют области технического применения полимеров. Для определения этих показателей используют специальные приборы, позволяющие проводить испытания образцов при постоянной температуре. (В условиях педагогических институтов можно использовать упрощенные методы.)

Определение температур размягчения и плавления полимера необходимо для выбора условий формования из него различных материалов (пластмасс, пленок, волокон).

Цель работы. Определить температуру размягчения и плавления образцов полимеров. Ознакомиться с разными методами формования полимеров в изделия: получение пластмасс на основе фенолформальдегидных смол, пленок из полистирола и полиэтилена, формование капроновых и ацетатных нитей.

Реактивы: образцы полимеров (ПЭ, ПС, поликаприд и др.), новолачная или резольная фенолформальдегидная смола, древесная мука, асбест или другие порошковые наполнители, слоистые наполнители: бумага, кусочки ткани, картон, ткань и др., дибутилфталат, ацетон, силиконовое масло, хлорбензол.

Оборудование: металлическая плита с отверстием для термометра (с. 152), горелка или электроплитка, капилляры ($l = 40\text{—}50$ мм), запаянные с одного конца, термометр, пробирка, стакан с высококипящей жидкостью, лабораторный пресс (рис. 42), пресс-форма (рис. 43), сушильный шкаф, пробирки ($l = 3\text{—}4$ мм) с отверстием в дне (2 шт.), стеклянные палочки, медицинский шприц.

Определение типа волокон, тканей

Волокно	Характер горения	Запах	Исследование продуктов пиролиза		Действие кислот, щелочей, растворителей на волокна, ткани		
			определение среды индикатором	AgNO ₃	HNO ₃	NaOH (10%)	ацетон
1	2	3	4	5	6	7	8
Хлопок (хлопчатобумажная ткань)	Горит быстро, после горения остается серый пепел	Жженой бумаги	Кислая		+	Набухает	—
Шерсть	Горит медленно, после горения образуется хрупкий черный шарик	Жженох перьев	Кислая		+	+	—
Вискозное	Горит быстро и вне пламени, следы золы	Уксусной кислоты	Кислая		+	Набухает	—
Ацетатное	Горит с искрением, вне пламени гаснет, при горении образуется хрупкий шарик	Неприятный	Щелочная		+	Желтоватый оттенок	+
Капрон	Плавится, образуя твердый блестящий шарик темного цвета		Нейтральная		Набухает (желтый цвет)	+	—
Лавсан	Горит коптящим пламенем, образуя твердый блестящий шарик		Нейтральная		—	—	—
Нитрон	Горит быстро коптящим пламенем, образуя темный рыхлый шарик		Нейтральная		+	—	+
Хлорин	Горит плохо, коптит, вне пламени не горит	Хлороводорода	Кислая	Белый осадок	—	—	—

Определение типа полимеров, пластмасс

Название полимера	Характер горения	Запах	Исследование продуктов пиролиза		Действие растворителей на полимеры			
			определение среды индикатором	$KMnO_4, Br_2$	$AgNO_3$	ацетон	бензол	$C_2H_4Cl_2$
Полиэтилен	Горит синеватым пламенем, при горении отделяются капли полиэтилена. Горит и вне пламени	Горящей свечи (парафина)	Нейтральная	Обесцвечивается	—	—	—	—
Полистирол	Горит (и вне пламени), пламя яркое, желто-белое, коптящее	Сладковатый, цветочный, точный	Нейтральная	Обесцвечивается	Набухает	Набухает	Набухает	—
Поливинилхлорид	Горит коптящим пламенем, вне пламени не горит	Цветочный (сладкий)	Кислая	Не обесцвечивается	—	—	Набухает	—
Полиметилметакрилат	Горит голубым пламенем, иногда с небольшой белой верхушкой	Цветочно-плодовый	Кислая	Обесцвечивается (разлагается выше 623 К)	Выделяется белый осадок Раствор мутнеет	—	—	—
Фторопласт	Не горит	Нет	Кислая	Обесцвечивается	—	—	—	—
Фенолформальдегидные смолы	Горят с трудом, вне пламени гаснут	Резкий, фенола	Щелочная или нейтральная	Не исследуются	—	—	—	Медленно
Мочевинноформальдегидные смолы	Не воспламеняются, сохраняют свою форму, обугливаясь	Аммиака, формальдегида	Щелочная	Не исследуются	—	—	—	+

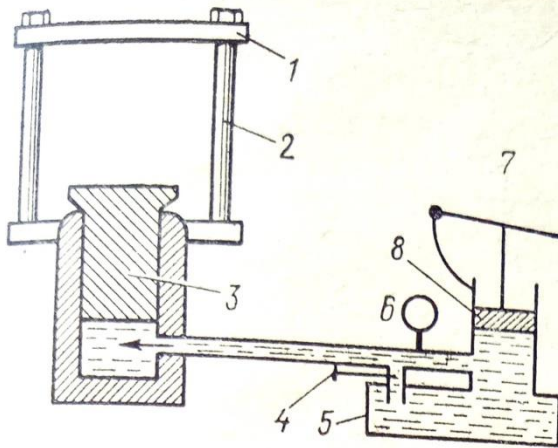


Рис. 42. Схема гидравлического (масляного) прессы:

1 — неподвижная плита; 2 — стойка прессы; 3 — плунжер; 4 — кран для спуска масла; 5 — блок для масла; 6 — манометр; 7 — рычаг; 8 — поршневой насос.

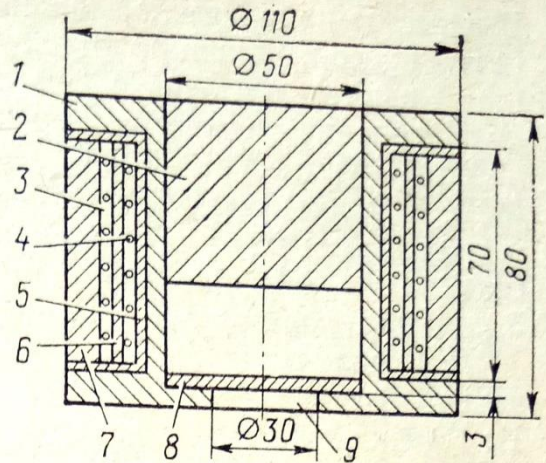


Рис. 43. Схема пресс-формы:

1 — пресс-форма с электрообогревом; 2 — металлический вкладыш; 3, 4 — витки ферролитовой проволоки или спирали с большим сечением; 5, 6 — изоляция (миконит или слюда); 7 — изоляция (асбест с клеем); 8 — вставляющаяся дно (пластинка); 9 — отверстие для выталкивания готового изделия.

Порядок выполнения работы. Полимер измельчают и 1 г помещают на металлическую плиту, обогреваемую снизу горелкой или электрической плиткой. (Плита имеет сбоку отверстие, в которое вставляют термометр.) Плиту постепенно нагревают, при этом полимер все время помешивают стеклянной палочкой. Температуру, при которой полимер начинает слипаться, принимают за температуру размягчения. Условную температуру плавления полимера (так как полимер полидисперсен и не плавится в точке) можно определять обычным методом, применяемым для определения температуры плавления кристаллических низкомолекулярных веществ, с помощью капилляра. Тонкоизмельченный полимер помещают в капилляр (длиной 40—50 мм, запаянный с одного конца), который скрепляют с термометром резиновым кольцом. (Полимер в капилляре должен находиться на уровне ртутного шарика термометра.) Термометр с капилляром помещают на пробке в сухую пробирку так, чтобы он не прикасался к стенкам, нижний конец термометра должен находиться на 0,5—1 см выше дна пробирки.

Пробирку с термометром и капилляром помещают в стакан, наполненный высококипящей жидкостью (силиконовое масло, глицерин, концентрированная серная кислота и др.). Стакан постепенно нагревают (скорость нагрева $\sim 1^\circ\text{C}$ в 1 мин) и наблюдают за изменением полимера в капилляре. Температуру, при которой полимер полностью расплавляется в капилляре, принимают за условную температуру плавления полимера. Для получения пластмассы на основе фенолформальдегидных смол (фенопласты) можно использовать как новолачные, так и резольные фенолформальдегидные смолы. В зависимости от типа наполнителя можно получить пресс-порошки и пресс-материалы или слоистые пресс-материалы.

В качестве наполнителей используют древесную муку или асбест (для пресс-порошков), бумагу, кусочки ткани, картон, ткань (для слоистых пластмасс).

Новолачную смолу измельчают в порошок, добавляют отвердитель — уротропин (6 мас. долей на массу смолы), наполнитель (60% от массы смолы), полученную порошкообразную смесь тщательно измельчают, перемешивают и загружают в форму для прессования. Формование идет при температуре 413—433 К в течение 5 мин. Готовое изделие вынимают из пресс-формы в горячем виде.

Для получения слоистых материалов готовят раствор измельченной фенолформальдегидной смолы в спирто-толуольной смеси 1 : 1 (так называемый лак). Лак готовят путем растворения (1 мас. доли смолы в 1 мас. доле растворителя) при перемешивании и нагревании до 333 К. Полученный лак охлаждают и пропитывают им лоскуты хлопчатобумажной ткани или листы пористой бумаги. Пропитанный лаком наполнитель затем сушат в течение 1 ч в сушильном шкафу при температуре 333—343 К. Из полученного материала можно прессовать пластины текстолита или гетинакса. Для получения гетинакса пять или семь пропитанных и высушенных листов бумаги помещают между двумя гладкими металлическими пластинами, нагретыми до 413—443 К. Пластины зажимают в тисках или гидравлическом прессе на 40 мин, после чего гетинакс вынимают и обрезают края. Аналогично получают текстолит.

Для получения полистирольной пленки готовят вязкий раствор порошка полистирола в ацетоне с добавлением нескольких капель пластификатора (например, дибутилфталата). Растворение идет в течение 3 ч. Вязкий раствор выливают на стекло, смазанное глицерином или вазелином, дают испариться растворителю и снимают пленку полистирола.

Для получения полиэтиленовой пленки готовят раствор полиэтилена в хлорбензоле (лучше при нагревании до 343—353 К). Полученный вязкий раствор выливают на стекло. Работу проводят в вытяжном шкафу. После испарения растворителя получают тонкую и прозрачную пленку полиэтилена.

Формирование поликапридных нитей (основы капронового волокна) проводят сухим способом из расплава. Расплав крошки капроновой смолы получают в пробирке, имеющей отверстие в дне (\varnothing 3—4 мм), путем нагревания на пламени горелки или спиртовки. Полученный расплав захватывают стеклянной палочкой, вытягивают нить и наматывают ее на другую палочку или пробирку. Получается прочная и эластичная нить поликаприда.

Диацетатные нити формируют сухим способом. Готовят раствор диацетилцеллюлозы в ацетоне или смеси ацетона (85%) и этилового спирта. Прядильный раствор наливают в медицинский шприц, вставляют поршень, удаляют воздух из шприца и тонкой струей выдавливают раствор на стекло. После испарения растворителя получают блестящую тонкую нить диацетилцеллюлозы (основы диацетатного волокна).

Литература

1. Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Лебаева Ж.Т. Лабораторные работы по общей химической технологии: учебное пособие. - Семей, 2011. - 112 с
2. Мухленов И.П., Горштейн А.Е. и др. Основы химической технологии / Под редакцией И.П. Мухленова. М.: Высшая школа, 1991. 463с.
3. Практикум по прикладной электрохимии. Учебное пособие для вузов /Бахчисарайцян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К и др. / Под редакцией В.Н. Варыпаева, В.Н. Кудрявцева. 3-е издание, перераб. Л.: Химия, 1990.304 с.
4. Аверьянов В.А., Баташов С.А, Белова Н.П. и др. Лабораторный практикум по общей химической технологии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 279 с.

Литература

1. Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Лебаева Ж.Т. Лабораторные работы по общей химической технологии: учебное пособие. - Семей, 2011. - 112 с

Аболонин Б.Е., Кузнецова И.М., Харлампиди Х.Э. Основы химических производств. М.: Химия, 2001. 472 с.

1. Основы химической технологии /Мухленов И.П., Горштейн А.Е., Тумаркина Е.С. М.: Высшая школа, 1991. 463с.
2. Тихвинская М.Ю., Волынский В.Е. Практикум по химической технологии, М.: Просвещение, 1984 г. Стр. 126-128.

1. Мухленов И.П. Общая химическая технология: учеб. для химико-техн. спец. вузов. В 2-х т. Т.1: Теоретические основы химической технологии / И.П. Мухленов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина и др.; Под ред. И.П. Мухленова. - М.: ООО «Издательский дом Альянс», 2009. - 256 с. (Библиотека УлГПУ).
2. Нифантьев Э.Е., Парамонова Н.Г. Основы прикладной химии: учеб. пособие для студ. пед. вузов / Э.Е. Нифантьев, Н.Г. Парамонова. – М.: ВЛАДОС, 2002. – 144 с. (Библиотека УлГПУ).
3. Абалонин Б. Е. Основы химических производств : учеб. пособие для вузов, обуч. по хим. спец. пед. вузов / Б. Е. Абалонин ; И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампики. - М.: Химия, 2001. – 469 с. (Библиотека УлГПУ).
4. Хуснутдинов В.А., Порфирьева Р.Т. Введение в технологию неорганических веществ: учебное пособие. - Казань: КГТУ, 2007. - 115 с. (Электронный ресурс. - Режим доступа: <http://www.knigafund.ru/books/43149>).

Дополнительная литература

1. Соколов Р.С. Химическая технология: учеб. пособие для вузов: В 2-х т: Т. 1: Химическое производство в антропогенной деятельности; Основные вопросы химической технологии; Производство неорганических веществ / Р.С. Соколов. – М.: ВЛАДОС, 2000. - 368 с. (Библиотека УлГПУ)
2. Шевердяев О.Н., Ильина И.А. Технология переработки пластмасс. учебное пособие. - М.: МГОУ, 2006.- 46 с. (Электронный ресурс.- Режим доступа: <http://www.knigafund.ru/books/19676>)
3. Сулименко Л.М. Общая технология силикатов: учебник. - М.: ИНФРА-М, 2009.- 336 с. (Электронный ресурс.- Режим доступа: <http://www.knigafund.ru/books/33971>)
4. Нуруллина Н.М., Преображенская Т.Н. Очистка воды методом ионного обмена: методические указания к лабораторным работам. - Казань: КГТУ, 2009. - 48 с. (Электронный ресурс. - Режим доступа: <http://www.knigafund.ru/books/42367>)

5. Фролов В.Ф. Лекции по курсу «Процессы и аппараты химической технологии». – М.: Химиздат, 2008.- 608 с. (Электронный ресурс. - Режим доступа: <http://www.knigafund.ru/books/57926>)

6. Соколов Р.С. Практические работы по химической технологии: учеб. пособие для вузов. - М.: Владос, 2004. – 271 с. (Библиотека УлГПУ)

7. Прикладная химия. Методические рекомендации и лабораторные работы / сост. Н.Ю. Пестова. – Ульяновск: УлГПУ, 2005. – 29 с.

ТЕСТЫ

Тесты по предмету химическая технология

1. При каком условии законы движения для жидкости справедливы для газов и паров?

- A) если скорость движения газа или пара не превышает скорости движения жидкости
- B) если скорость движения газа или пара меньше скорости звука
- C) если скорость движения газа или пара равна скорости движения жидкости
- D) если скорость движения газа или пара равна скорости звука

2. Что такое кинематическая вязкость жидкости ?

- A) отношение динамической вязкости к плотности жидкости
- B) отношение вязкости данной жидкости к вязкости воды
- C) сила, действующая на единичную площадь плоской поверхности, которая перемещается с единичной скоростью относительно другой плоской поверхности, находящаяся от первой на единичном расстоянии
- D) вязкость, не зависящая от природы жидкости

3. Как изменяется вязкость капельной жидкости с увеличением температуры ?

- A) не изменяется
- B) увеличивается
- C) сначала увеличивается, затем уменьшается
- D) уменьшается

4. Какое значение критерия Рейнолдса соответствует устойчивому турбулентному течению ?

- A) $Re > 10000$
- B) $Re = 10000$
- C) $2320 < Re < 10000$
- D) $Re \leq 2320$

5. Какое значение критерия Рейнолдса соответствует ламинарному течению?

- A) $2320 < Re < 10000$
- B) $Re = 10000$
- C) $Re \leq 2320$
- D) $Re > 10000$

6. Для каких жидкостей справедлив закон внутреннего трения Ньютона ?

- A) для жидкостей, вязкость которых увеличивается со увеличением скорости сдвига

- В) для жидкостей, вязкость которых не зависит от скорости сдвига
- С) для жидкостей, вязкость которых зависит от скорости сдвига
- Д) для жидкостей, вязкость которых меняется с течением времени

7. Какая из ниже перечисленных величин измеряется в пуазах?

- А) динамическая вязкость
- В) кинематическая вязкость
- С) удельная вязкость
- Д) текучесть

8. Для чего в химической технологии используют аппарат барботер?

- А) для нагревания отходящими жидкостями и газами
- В) для нагревания «глухим паром»
- С) для нагревания специальными теплоносителями
- Д) для нагревания «острым паром»

9. Сколько существует путей теплопередачи?

- А) 2 В) 1 С) 3 Д) 4

10. Какие вещества используют в качестве органического теплоносителя?

- А) смесь дифенила и дифенилового эфира
- В) смесь о-ксилола и м-ксилола
- С) смесь бутилового эфира и диэтилового эфира
- Д) А и С

11. Какие соли входят в состав тройной смеси, применяемой в качестве неорганического теплоносителя?

- А) K_2SO_4 , $NaNO_3$ и KNO_3
- В) $NaNO_2$, $NaNO_3$ и KNO_3
- С) Na_2SO_4 , K_2SO_4 и $NaNO_2$
- Д) KNO_2 , Na_2SO_4 и $NaNO_2$

12. Что такое испарение?

- А) процесс перехода жидкости в парообразное состояние при такой температуре, когда упругость паров жидкости меньше или равна давлению окружающего пространства

- В) процесс перехода жидкости в парообразное состояние при такой температуре, когда упругость паров жидкости равна давлению окружающего пространства
- С) процесс перехода жидкости в парообразное состояние при такой температуре, когда упругость паров жидкости выше давления окружающего пространства
- Д) процесс перехода жидкости в парообразное состояние при такой температуре, когда упругость паров жидкости ниже давления окружающего пространства

13. Какой пар называют вторичным ?

- А) пар, повторно используемый для выпаривания
- В) пар, отбираемый от данной выпаривательной установки и используемый вне данной установки для повторного выпаривания
- С) пар, образующийся при выпаривании раствора
- Д) пар, отбираемый от повторного выпаривания

14. Укажите главное преимущество выпаривания в вакууме?

- А) исключает протекание нежелательных побочных реакций
- В) позволяет концентрировать растворы с высокой температурой кипения
- С) позволяет значительно уменьшить затраты энергии на выпаривание
- Д) позволяет использовать пар низкого давления

15. Сколько видов выпаривания существует в зависимости от применяемого давления?

- А) 3 В) 2 С) 5 Д) 4

16. Какой критерий характеризует интенсивность перемешивания реагентов в реакторе идеального вытеснения?

- А) критерий Нуссельба
- В) критерий Рейнолдса
- С) критерий Эйлера
- Д) критерий Пекле

17. К какому типу реакторов по температурному режиму относится доменная печь?

- А) к изотермическим реакторам
- В) к адиабатическим реакторам

- C) к политермическим реакторам
- D) к идеальным реакторам

18. Сколько требований предъявляется к химическим реакторам?

- A) 4
- B) 5
- C) 6
- D) 7

19. Как достигается постоянная температура в изотермических реакторах?

- A) использование теплообменных устройств, помещенных в реакционный объем
- B) хорошая тепловая изоляция
- C) интенсивное перемешивание реагентов
- D) A и C

20. Какие реакторы называют политермическими?

- A) реакторы с интенсивным перемешиванием реагентов и теплообменниками, помещенными в реакционный объем
- B) реакторы, не имеющие теплообмена с окружающей средой
- C) реакторы с малой степенью смешивания реагентов и теплообменниками, помещенными в реакционный объем
- D) реакторы, имеющие одинаковую температуру во всех точках объема

Ключи

- 1. B
- 2. A
- 3. D
- 4. A
- 5. C
- 6. B
- 7. A
- 8. D
- 9. C
- 10. A
- 11. B
- 12. D
- 13. C
- 14. B
- 15. A
- 16. D

- 17.C
- 18.C
- 19.D
- 20.C

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-1

1. Понятие сырья, полупродукта, побочного продукта и конечного продукта.

Отходы производства.

2. Электрическое производство алюминия.

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-2

1. Комплексное использование сырья.
2. Какие методы существуют для уменьшения жесткости воды?

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-3

1. Классификация химического сырья.
2. Жесткость воды и методы её устранения.

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-4

1. Химико-технологические системы и химико-технологические процессы.
2. Чем отличается сталь от чугуна?

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-5

1. Цель и задачи химической технологии. Классификация химической технологии.
2. Технология производства аммиака.

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-6

1. Химический метод обогащения сырья.
2. Из каких соединений состоит технология производства металлов?

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-7

1. Каким требованиям должен отвечать сырье для химического производства?
2. Основные операции подготовки технологической воды.

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-8

1. Количественные показатели процесса обогащения.(Выход концентрата, степень обогащения, степень извлечения).
2. Почему в производстве алюминия применяют не чистый оксид алюминия а смесь с креолином?

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-9

1. Элементы химико-технологического процесса.
2. На чем основан процесс умягчения воды методом ионного обмена?

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-10

1. Из каких операций состоит подготовка химического сырья к переработке?
2. Что такое жесткость воды, окисляемость и общее солесодержание ?

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-11

1. Цель и методы обогащения сырья.
2. Технология производства глинозема методом Байера.

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-12

1. Обогащение сырья методом флотации
2. Какие требования предъявляют к технологической воде?

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-13

1. Классификация черных металлов.
2. Производство серной кислоты из колчедана.

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-14

1. Классификация металлической руды.
2. Как влияет на скорость и на степень окисления SO_2 в SO_3 температура, давление и отношение $\text{SO}_2:\text{O}_2$ в газе?

ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-15

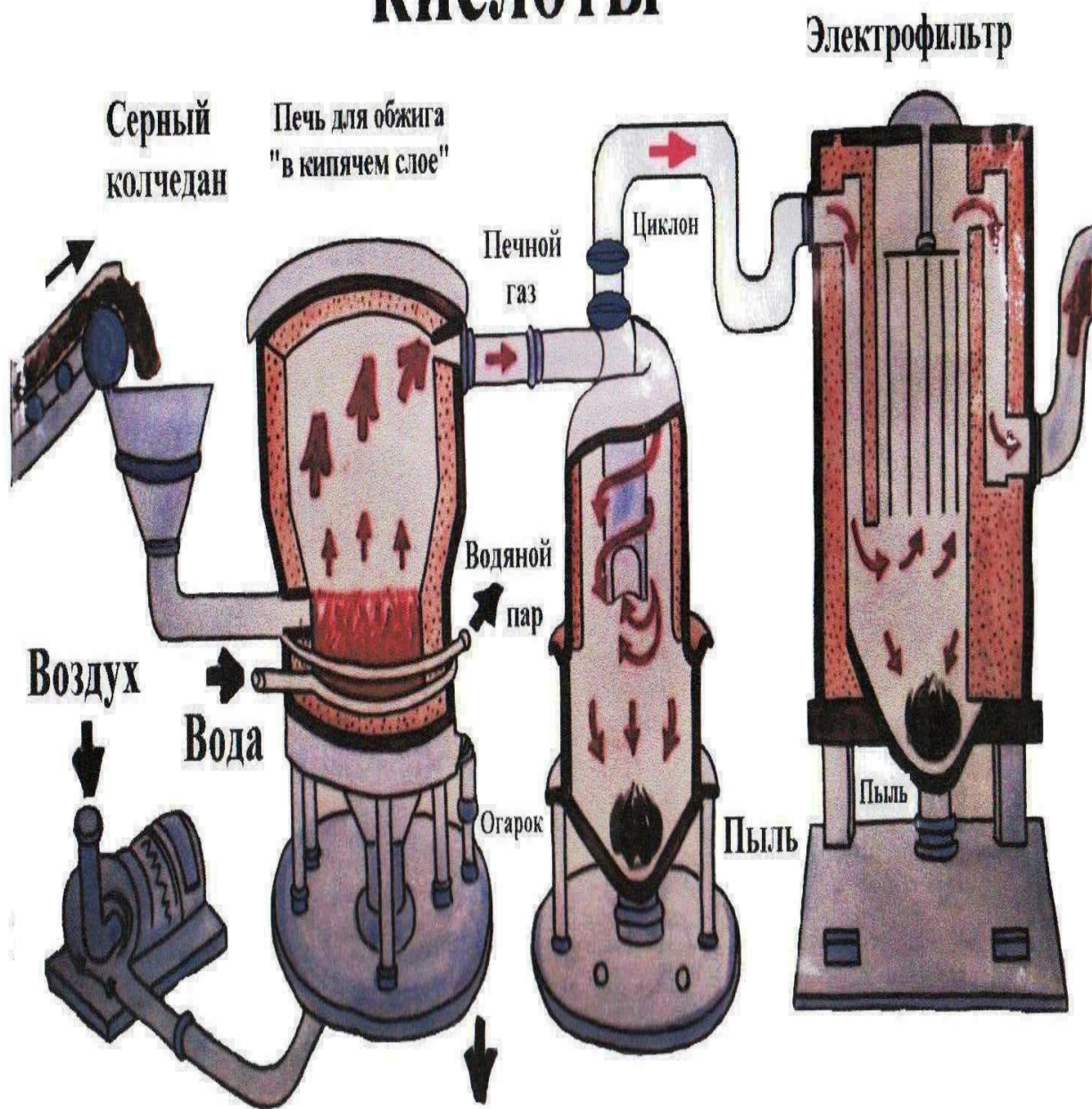
1. Какие стали называются лигированными? Зачем это нужно?
2. Производство серной кислоты из серы.

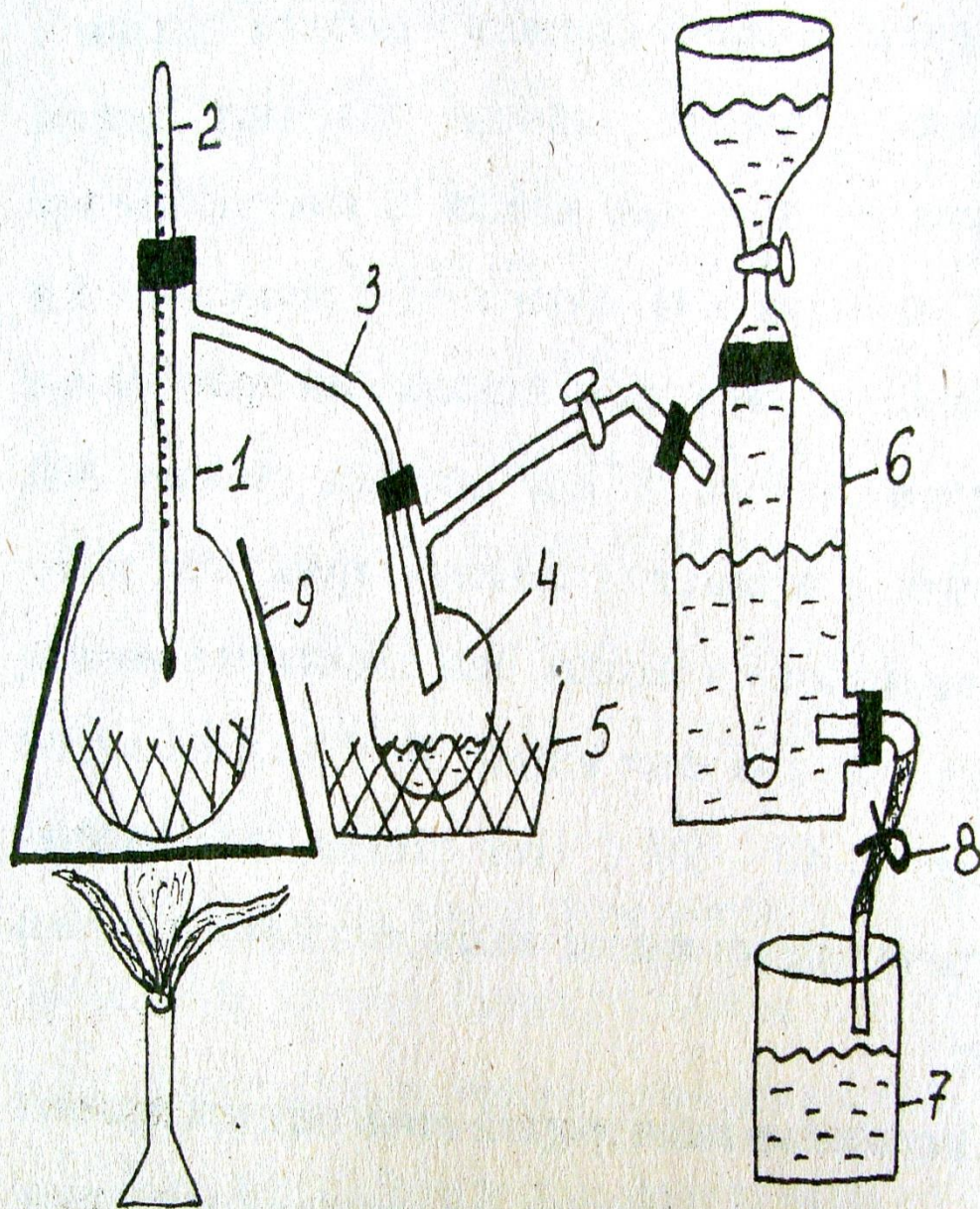
ТК-1 по «Химтехнологии»

Вариант-16

1. В чем различие свойства α - и γ - при модификации железа. Какое значение это имеет для производства?
2. Какие катализаторы используются в производстве серной кислоты?

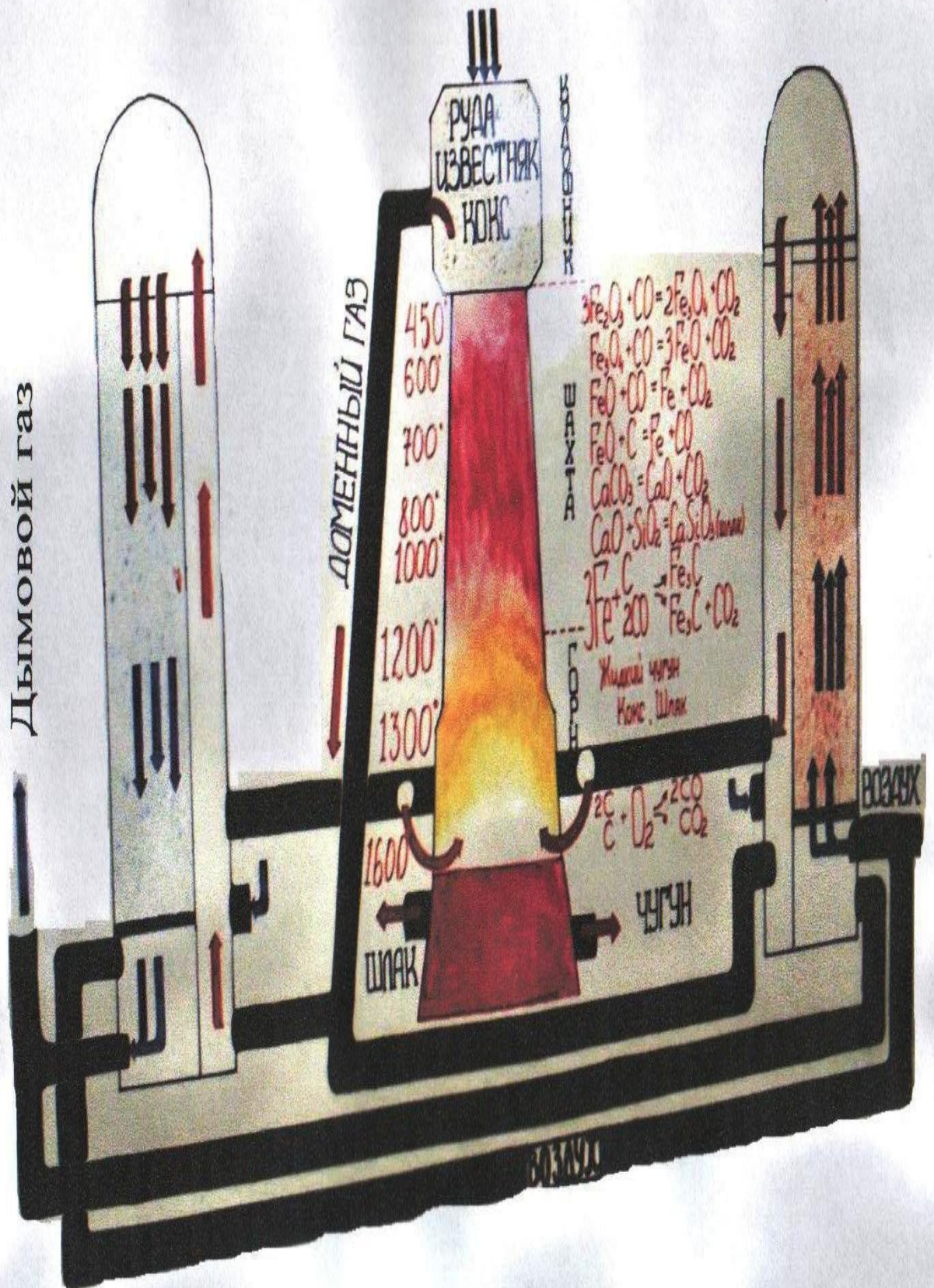
I. Производство серной кислоты



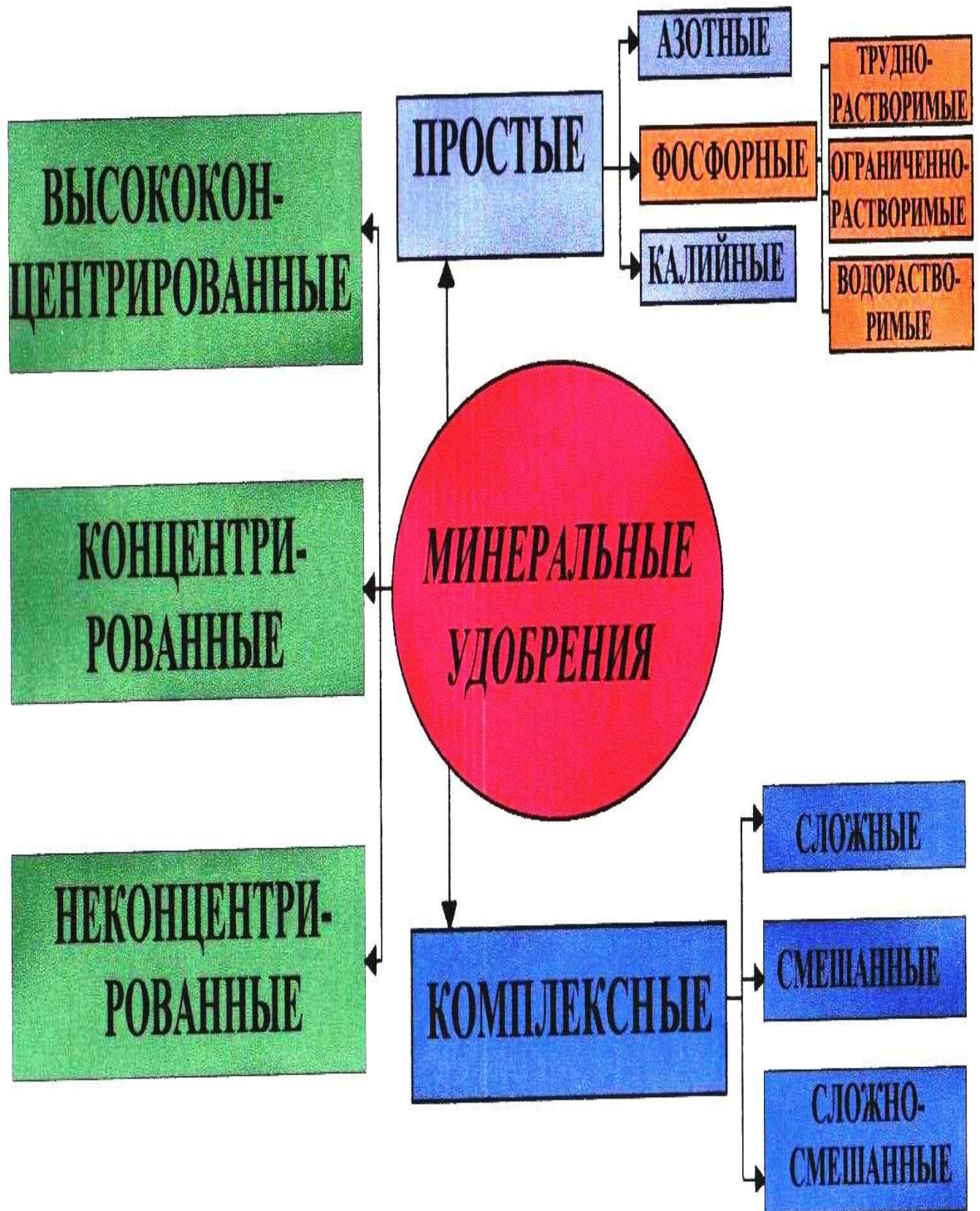


1-колба с опилками, 2-термометр, 3-газоотводная
 трубка, 4-приёмник, 5-охлаждающая смесь,
 6-газометр-приёмник газообразных продуктов,
 7-сосуд для вытекающей воды, 8-зажим,
 9-асбест.

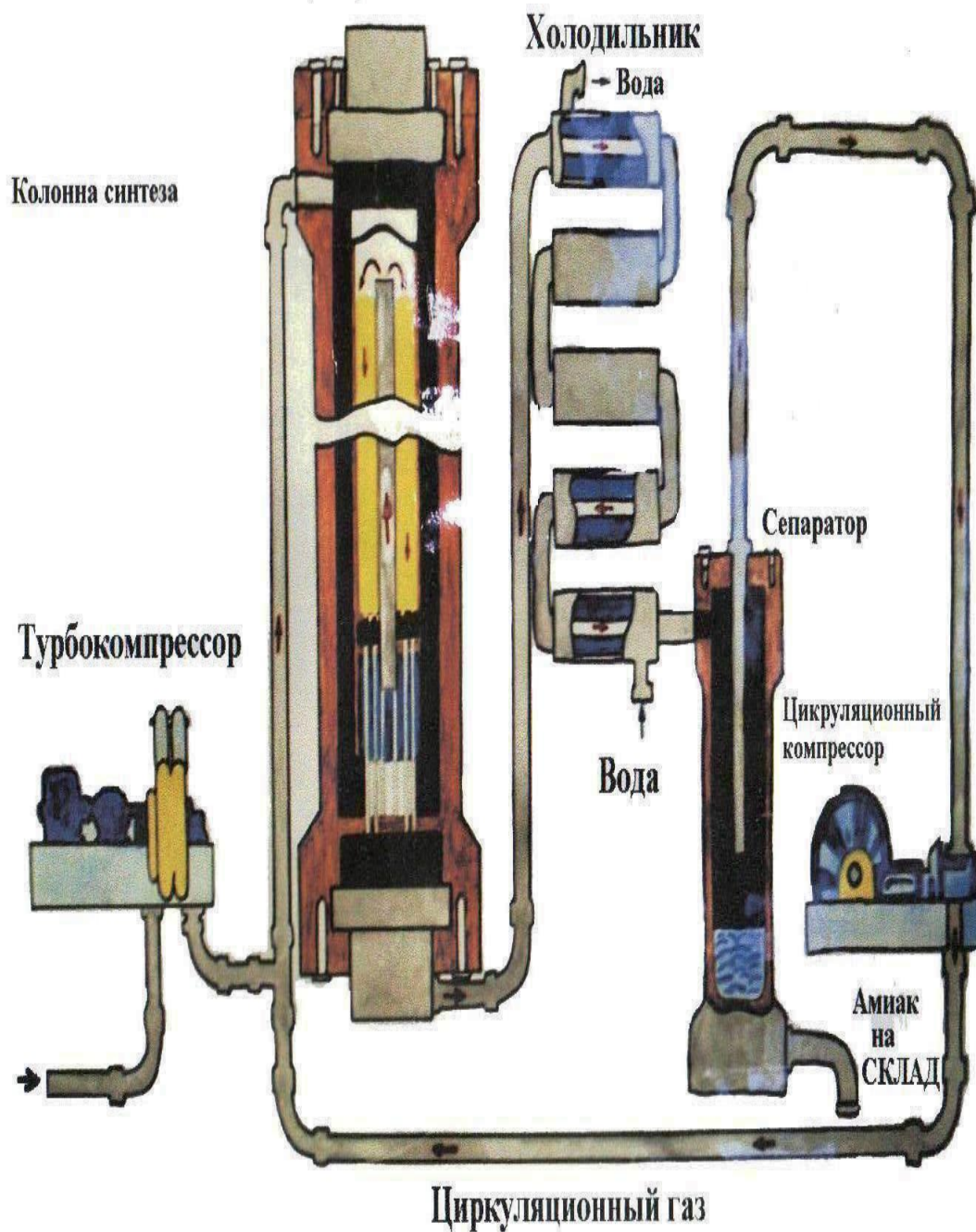
ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА



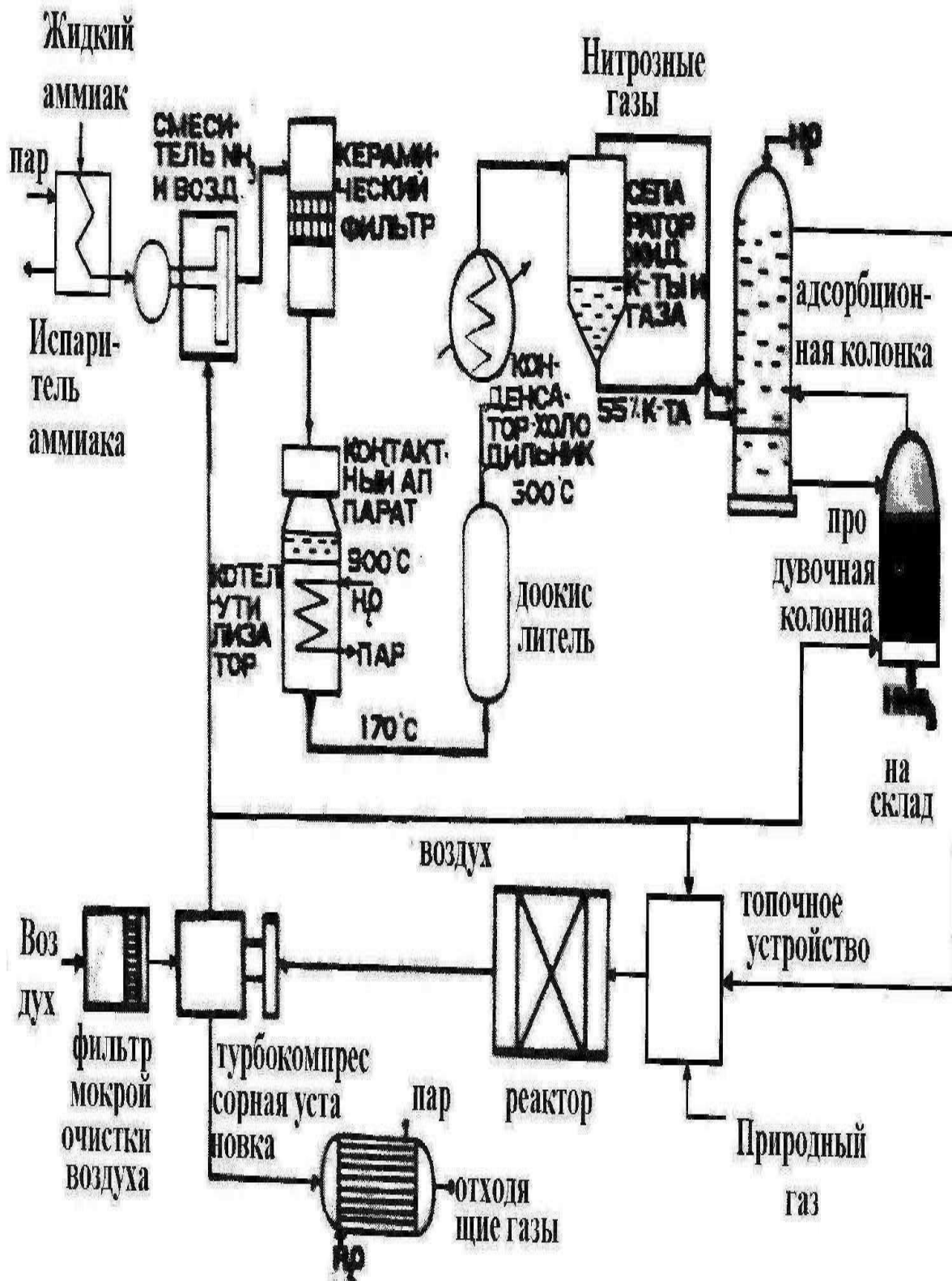
Классификация минеральных удобрений



ПРОИЗВОДСТВО АМИАКА



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ



АДСОРБЦИЯ - концентрирование какого-либо вещества на поверхности раздела фаз. Например, концентрирование молекул газа (адсорбата) на твердой поверхности (адсорбенте). В качестве адсорбентов используют, как правило, пористые тела с сильно развитой поверхностью (пример - активированный уголь). Адсорбция может быть результатом действия только физических сил между частицами вещества, но может сопровождаться и химическим взаимодействием адсорбата с адсорбентом (хемосорбция).

АКТИВИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС - см. ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ.

АКЦЕПТОРНЫЕ (ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ) СВОЙСТВА - способность атомов элемента притягивать (удерживать) электроны. Количественной мерой акцепторных свойств атомов, образующих химическую связь, является их электроотрицательность.

АЛЛОТРОПИЯ - явление существования химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ, различных по строению и свойствам. Эти простые вещества, различные по строению и свойствам, называются аллотропными формами или аллотропными модификациями. Например, графит и алмаз - две аллотропные формы (модификации) углерода, молекулярный кислород и озон - две аллотропные модификации кислорода. При определенных условиях аллотропные модификации могут переходить друг в друга.

АМОРФНОЕ вещество - не кристаллическое вещество, т.е. вещество, не имеющее кристаллической решетки. Примеры: бумага, пластмассы, резина, стекло, а также все жидкости.

АМФОТЕРНОСТЬ - способность некоторых химических соединений проявлять кислотные или основные свойства в зависимости от веществ, которые с ними реагируют. Амфотерные вещества (амфолиты) ведут себя как кислоты по отношению к основаниям и как основания - по отношению к кислотам.

АМФОЛИТЫ - то же, что "основания амфотерные". См. также "амфотерность".

ВОССТАНОВЛЕНИЕ (вещества) - химическая реакция, при которой электроны передаются данному веществу.

ГАЗОВАЯ ПОСТОЯННАЯ R - см. КЛАПЕЙРОНА-МЕНДЕЛЕЕВА УРАВНЕНИЕ.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ - химические реакции между веществами, находящимися в разных фазах (разных агрегатных состояниях вещества).

Например, реакция горения угля - гетерогенная реакция между твердым углеродом и газообразным кислородом. Реакция взаимодействия цинка с соляной кислотой - гетерогенная реакция между твердым цинком и раствором HCl. Гетерогенные реакции протекают не в объеме, а на границе раздела фаз - в этом их принципиальное отличие от ГОМОГЕННЫХ реакций.

ГИДРАТЫ - соединения вещества с водой, имеющие постоянный или переменный состав и образующиеся в результате гидратации.

ГОРЕНИЕ - быстрый процесс окисления вещества, сопровождающийся выделением большого количества теплоты и, как правило, света.

ГОМОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ - химические реакции, протекающие в однородной фазе. Обычно это реакции либо в газовой фазе (реакции между газами), либо в жидкой фазе (реакции между растворами). Гомогенные реакции протекают во всем объеме реакционного сосуда - в этом их принципиальное отличие от ГЕТЕРОГЕННЫХ реакций.

ДЕФЕКТ МАССЫ - уменьшение массы атома по сравнению с суммарной массой всех отдельно взятых составляющих его элементарных частиц, обусловленное энергией их связи в атоме.

ДИСТИЛЛЯЦИЯ - то же, что ПЕРЕГОНКА.

ДИФФУЗИЯ - (от латинского *diffusio* - распространение) - самопроизвольное выравнивание концентрации веществ в смеси, обусловленное тепловым движением молекул. Перенос частиц вещества, приводящий к выравниванию его концентрации в первоначально неоднородной системе. Искусственное перемешивание смеси действует в том же направлении.

ДЛИНА ВОЛНЫ - расстояние между соседними пиками волн электромагнитного (светового) излучения.

ДОНОРНЫЕ (ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ) СВОЙСТВА - способность атомов элемента отдавать свои электроны другим атомам. Количественной мерой донорных свойств атомов, образующих химическую связь, является их электроотрицательность.

ЗАКОН АВОГАДРО. Равные объемы любых газов (при одинаковых температуре и давлении) содержат равное число молекул. 1 МОЛЬ любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л.

ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ. Масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

ЗАРЯД ЯДРА - положительный заряд атомного ядра, равный числу протонов в ядре данного элемента. Порядковый номер химического элемента в Периодической системе Д.И.Менделеева равняется заряду ядра атома этого элемента.

ИЗОТОПЫ - атомные разновидности одного и того же элемента. Изотопы состоят из атомов с одинаковым **ЗАРЯДОМ ЯДРА** (то есть с одинаковым числом протонов), но с разными относительными атомными массами (то есть с разным числом нейтронов в ядре). Очень многие элементы в природе находятся в виде смеси из несколько изотопов.

ИНГИБИТОРЫ - вещества, замедляющие химические реакции.

ИНИЦИАТОРЫ - вещества, добавление которых к реагентам в ряде случаев необходимо для возбуждения химической реакции, которая далее происходит без посторонней помощи. Инициаторы расходуются в ходе реакции, поэтому их не надо путать с **КАТАЛИЗАТОРАМИ**. Пример использования инициатора в реакции полимеризации

ИОНЫ - отрицательно или положительно заряженные частицы, образующиеся при присоединении или отдаче электронов атомами элементов (или группами атомов). Ионы бывают однозарядные (1+ или 1-), двухзарядные (2+ или 2-), трехзарядные и т.д. См. также "катионы" и "анионы".

КАТАЛИЗАТОРЫ - вещества, способные ускорять химические реакции, сами оставаясь при этом неизменными.

КАТИОНЫ - положительно заряженные ионы.

КВАНТ - определенное количество ("порция") энергии, которое способна отдать или поглотить физическая система (например, атом) в одном акте изменения состояния. Квант света - порция световой энергии - называется фотоном.

КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА - описывают состояние конкретного электрона в электронном облаке атома:

КЛАПЕЙРОНА-МЕНДЕЛЕЕВА УРАВНЕНИЕ: $PV = nRT$.

В этом уравнении: n - число молей газа; P - давление газа (атм); V - объем газа (в литрах); T - температура газа (в кельвинах); R - газовая постоянная (0,0821 л.атм/моль.К). Если вычисления проводят в системе СИ, то объем измеряется в м³, а давление в Па (паскалях). В последнем случае газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/К.моль.

КОНЦЕНТРАЦИЯ - относительное количество какого-либо вещества в растворе. Например, **ПРОЦЕНТНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ** - то же, что и **МАССОВАЯ ДОЛЯ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА** - отношение массы растворенного вещества к массе раствора, выраженное в процентах. **МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ** - отношение числа молей растворенного вещества к общему объему раствора (единица - моль/л).

КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО - к каждой частице, находящейся в кристалле, примыкает вплотную только определенное число соседних частиц. Это различное для разных кристаллов число соседних частиц называется координационным числом.

КРИСТАЛЛ - твердое вещество, в котором атомы, ионы или молекулы расположены в пространстве регулярно, практически бесконечно повторяющимися группами.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ - способ очистки вещества путем осаждения его из насыщенного раствора. Обычно насыщенный раствор вещества готовится при повышенной температуре. При охлаждении раствор становится пересыщенным и чистые кристаллы выпадают в осадок. Примеси, по которым раствор остается ненасыщенным, остаются в растворителе и отфильтровываются от кристаллов.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА. Кристаллическая структура характеризуется правильным (регулярным) расположением частиц в строго определенных точках пространства кристалла. При мысленном соединении этих точек линиями получают пространственный каркас, который называют кристаллической решеткой. Точки, в которых размещены частицы, называются узлами кристаллической решетки. В узлах могут находиться ионы, атомы или молекулы. Кристаллическая решетка состоит из совершенно одинаковых элементарных ячеек (см. "элементарная ячейка").

КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ - кристаллические гидраты (соединения вещества с водой), имеющие постоянный состав. Выделяются из растворов многих веществ, особенно солей.

ЛЬЮИСА ФОРМУЛЫ - то же, что и **СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ** молекул, но с изображением связей между атомами не черточками, а точками, каждая из которых обозначает 1 электрон. Например, $:N::N:$ - молекула азота N_2 . В отличие от структурных формул, возможны формулы Льюиса и для отдельных атомов. Например H . - атом водорода ($H:H$ - молекула водорода H_2).

МАССОВАЯ ДОЛЯ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА - см. "концентрация".

МАССОВОЕ ЧИСЛО (A) - сумма числа протонов (Z) и нейтронов (N) в ядре атома какого-либо элемента ($A = Z + N$).

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ - химическая связь в кристалле между положительно заряженными ионами металла посредством свободно перемещающихся (по всему объему кристалла) электронов с внешних оболочек атомов металла.

МОЛЕКУЛА - наименьшая частица какого-либо вещества, определяющая его химические свойства и способная к самостоятельному существованию. Молекулы состоят из атомов.

МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ РЕАКЦИИ - число исходных частиц (например молекул, ионов), одновременно взаимодействующих друг с другом в одном элементарном акте реакции. Молекулярность реакции может составлять 1, 2 или 3. Соответственно различают **МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ**, **БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ** и **ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ** реакции. Иногда (но не всегда) молекулярность реакции совпадает с **ПОРЯДКОМ РЕАКЦИИ**.

МОЛЬ - количество вещества, равное 6,022.10²³ структурных единиц данного вещества: молекул (если вещество состоит из молекул), атомов (если это атомарное вещество), ионов (если вещество является ионным соединением). Число 6,022.10²³ называется постоянной Авогадро или числом Авогадро.

НОРМАЛЬНЫМИ УСЛОВИЯМИ (н.у.) называют температуру 0 оС (273 К) и давление 1 атм (760 мм ртутного столба или 101 325 Па). Не путать со **СТАНДАРТНЫМИ УСЛОВИЯМИ!**

НУКЛОНЫ - элементарные частицы (протоны и нейтроны), входящие в состав ядра атома.

ОКИСЛЕНИЕ (вещества) - химическая реакция, при которой электроны отбираются у данного вещества окислителем.

ОКИСЛИТЕЛЬ - вещество, способное отнимать электроны у другого вещества (восстановителя).

ОСНОВАНИЕ АМФОТЕРНОЕ - сложное вещество, способное проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от партнера по реакции. Амфотерное основание способно отдавать как ионы водорода H⁺ в реакциях с обычными основаниями, так и гидроксигруппы OH⁻ в реакциях с обычными кислотами. См. также "амфотерность" и "амфолиты".

ПЕРЕГОНКА - способ очистки веществ (как правило, жидкостей) путем их испарения в одном сосуде и конденсации паров в другом сосуде. Перегонкой можно разделять жидкости, если их температуры кипения отличаются.

ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ (то же, что **АКТИВИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС**) - короткоживущая молекула, возникающая в химической реакции при переходе от начального состояния (реагенты) в конечное (продукты). Энергия и геометрия переходного состояния соответствуют вершине энергетического барьера, разделяющего реагенты и продукты (см. также **ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ**).

ПОЛИКРИСТАЛЛ - множество сросшихся монокристаллов кристаллического вещества. Наиболее распространенная форма существования кристаллических веществ. Например, бытовая поваренная соль.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ - разделение положительных и отрицательных зарядов.

ПОРЯДОК РЕАКЦИИ - по данному веществу - показатель степени при концентрации этого вещества в кинетическом уравнении. Сумма порядков по всем веществам называется общим или суммарным порядком реакции. Например, для реакции $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$: кинетическое уравнение $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$; второй порядок по NO, первый порядок по O₂, общий (суммарный) порядок реакции 3. Для элементарных реакций порядок - целочисленная величина, совпадающая с **МОЛЕКУЛЯРНОСТЬЮ РЕАКЦИИ**. Для других реакций порядки определяются только экспериментально, причем они могут иметь как целочисленное, так и дробные (и даже нулевое) значение.

ПРОМОТОРЫ - вещества, сами по себе не являющиеся **КАТАЛИЗАТОРАМИ** данной реакции, но усиливающие действие основного катализатора (см. §1.6 второй книги).

РАСТВОРИМОСТЬ - способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе.

РАСТВОРИТЕЛЬ. Из двух или нескольких компонентов раствора растворителем называется тот, который взят в большем количестве и имеет то же агрегатное состояние, что и у раствора в целом.

РАСТВОР НАСЫЩЕННЫЙ - раствор, в котором данное вещество при данной температуре уже больше не растворяется. Насыщенный раствор находится в динамическом равновесии с нерастворившимся веществом.

РАСТВОРЫ. Простое определение: однородные молекулярные смеси из двух или более веществ. Более полное определение: растворами называют физико-химические однородные смеси переменного состава, состоящие из двух или нескольких веществ и продуктов их взаимодействия.

РЕАГЕНТЫ - исходные вещества в химической реакции. Формулы реагентов записываются всегда в левой части уравнения химической реакции.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ. Экспериментальный метод определения строения кристаллов и геометрии молекул. Рентгеновское излучение несет еще более высокую энергию, чем **УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ**, поэтому может проникать вглубь "непрозрачных" твердых тел. Если рентгеновским излучением облучить **МОНОКРИСТАЛЛ** какого-либо вещества, то внутри его рентгеновские лучи рассеиваются и отражаются от атомов, расположенном в строгом порядке, давая тоже упорядоченное изображение на фотопленке. Полученное фотоизображение можно расшифровать таким образом, что получают координаты x, y, z для каждого атома кристалла в трехмерном пространстве. Соединяя найденные точки линиями, получают точные геометрические изображения молекул вещества.

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ - количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени в единице объема системы. Имеет размерность моль/л сек-1.

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА - тепловой эффект реакции образования данного вещества из элементов при определенных условиях. См. также **ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ**, **СТАНДАРТНЫЕ УСЛОВИЯ** и **ЭНТАЛЬПИЯ**.

СТАНДАРТНЫЕ УСЛОВИЯ, СТАНДАРТНЫЕ СОСТОЯНИЯ (не путать с **НОРМАЛЬНЫМИ УСЛОВИЯМИ!**) - состояние вещества при 25 оС (298 К) и 1 атм (1,01.105 Па), а для простых веществ, кроме того, состояние в наиболее устойчивой при этих условиях

АЛЛОТРОПНОЙ МОДИФИКАЦИИ. Например, для углерода стандартным состоянием является графит, но не алмаз. От простых веществ в их стандартном состоянии отсчитывают

СТАНДАРТНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТАЛЬПИИ (ΔH_{298}) при образовании сложного вещества.

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ. При образовании химических связей между атомами электроны частично передаются от менее электроноакцепторных атомов к более электроноакцепторным атомам. Количество отданных или

принятых атомом электронов называется степенью окисления атома в молекуле. При связывании разных атомов степень окисления равна заряду, который приобрел бы атом в этом соединении, если бы оно могло состоять из одних ионов. Описывает состояние атома в молекуле.

СУБАТОМНЫЕ ЧАСТИЦЫ (элементарные частицы) - ряд различных по своим свойствам микрочастиц, из которых состоят атомы. Название "элементарные" было принято в связи с тем, что эти частицы считались неразложимыми на составные части. Однако, это свойство субатомных частиц условно, т.к. в настоящее время установлено, что они тоже являются сложными физическими объектами.

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ - теплота, выделенная или поглощенная при протекании химической реакции. Обычно обозначается символами Q или DE . При постоянном давлении **ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ** (DE) равен изменению **ЭНТАЛЬПИИ** (DN).

УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ - электромагнитное излучение (свет), длина волны которого короче длины волны видимого фиолетового цвета. См. также "длина волны".

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ (от греческого *exo* - вне, снаружи) - химические реакции, протекающие с выделением тепла.

ЭКОЛОГИЯ (от греческого *oikos* - пребывание и *logos* - слово, понятие, учение) - наука, изучающая взаимоотношения живых организмов с окружающей средой.

ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ (от греческого *endon* - внутри) - химические реакции, протекающие с поглощением тепла.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ (E_a , иногда обозначается как $DE\#$) - это та дополнительная энергия (к средней энергии E сталкивающихся частиц), которая необходима, чтобы столкновение привело к химической реакции. Энергию активации иногда называют также энергетическим барьером. Каждая химическая реакция имеет свою энергию активации. Значения E_a для реакций между нейтральными молекулами составляют, как правило, от 80 до 240 кДж/моль. На величину E_a не влияет температура, но может повлиять присутствие **КАТАЛИЗАТОРА**.

ЭНТАЛЬПИЯ - "теплосодержание" реагирующих веществ. Обозначается как DN . При постоянном давлении (если реакция идет не в замкнутом сосуде) изменение энтальпии в процессе химической реакции равно её **ТЕПЛОВОМУ ЭФФЕКТУ**.

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ - превращение одних веществ в другие, но не путем разрыва и образования химических связей, а путем изменения строения ядер элементов, участвующих в таких реакциях.

ЎЗБЕКИСТОН RESPUBLIKASI
ОЛИЙ ВА УЎРА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРАЛИГИ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ



ТАСДИҚЛАМ
ЎАМУ Р. 1000
2018 йил



ЎЗБЕКИСТОН RESPUBLIKASI
ОЛИЙ ВА УЎРА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРАЛИГИ

Рўйхатта солинат: Ҳақ: С/1-40500-3.04

2018 йил 7.10.00

КИМЎВИЙ ТЕХНОЛОГИЯ

ФАН ДАСТУРИ



Тошкент - 2018

Фан дастури Олий ва ўрта махсус, касб-хунар таълим йўналишлари бўйича ўқув-услубий бирлашмалар фаолиятини мувофиқлаштирувчи Кенгашининг 2018 йил "17.08" даги 1/208 -сонли бейномаси билан маъмулланган.

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2018 йил 25.08 даги 244 -сонли буйруғи билан маъмулланган фан дастурларини таянч олий таълим муассасаси томонидан тасдиқлашга розилик берилган.

Фан дастури Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетида ишлаб чиқилди.

Тузувчилар:

М.А.Махкамов - ЎзМУ, "Полимерлар кимёси" кафедраси доценти, кимё фанлари номзооди.
Х.А.Мирзоходов - ЎзМУ, "Полимерлар кимёси" кафедраси доценти, кимё фанлари номзооди, доцент.

Тақрирчилар:

Г.А.Ихтиярова - ТДТУ, "Умумий кимё" кафедраси муdiri, кимё фанлари доктори, профессор.
Н.Б.Эшмаматова - ЎзМУ, "Физикавий кимё" кафедраси доценти, кимё фанлари доктори, доцент.

Фан дастури Тошкент давлат иқтисодий университетини Кенгашида кўриб чиқилган ва тасвир қилинган (2018 йил "___" _____ даги "___" -сонли бейнома).

1. Ўқув фанининг долзарблиги ва олий касбий таълимдаги ўрни

Ушбу фан кимёларлар, кимёвий технология соҳасида ишловчи мутахассисларни тайёрлашда, талабаларни кимёвий ишлаб чиқариш соҳасидаги дунёқарашиларини шакллантиришда муҳим аҳамият касб этади. Кимёвий технология фани сановатда ҳам ашёлардан самарали комплекс равишда фойдаланиши, уларни қайта ишлашда фойдаланиладиган турли асбоб-ускуна ва қурilmаларнинг тузилиши ва ишлаш принципи, турли маҳсулотлар ишлаб чиқаришда борадиган асосий кимёвий жараёнлар, ҳамда ушбу маҳсулотларни қайта ишлаш технологиялари ва керакли маҳсулот ишлаб чиқаришни энг мўътадил шартлоларини тўғрисида талабаларга керакли bilim ва тушуночалар беради.

"Кимёвий технология" фани иқтисослик фанлар блоктига қарийдиган гуруҳ хисобланиб, 3- ва 4-курсларда ўқитилиши мақсадга мувофиқ. "Кимёвий технология" фани гунаҳитлар ва иқтисомий-иқтисодий фанлар гуруҳида қиради.

II. Ўқув фанининг мақсади ва вазифалари

Фанини ўқитишдан мақсад – сановатлар амалга ошириладиган кимёвий технология жараёнлар, уларнинг қонуниятлари, ўзига хос хусусиятлари, қом-ашё ва иқтисодик-энергия ресурсларидан утумли фойдаланиш, иқтисодий самарадорлиги, экологик хавфсизлиги хақида йўналиш профилинга мос bilim кўникма ва малака шакллантиришлар.

Ушбу мақсадга эришиш учун фан талабаларини назарий bilimлар, амалий кўникмалар, кимё сановатлари турли маҳсулотлар ишлаб чиқариш ва бунда борадиган жараёнларга услубий йўналиш ҳамда илмий дунёқарашини шакллантириш вазифаларини бажаради.

Фан бўйича талабаларнинг bilim, кўникма ва малакаларига қўйиладиган талаблар кўйилади. **Талаба:**

кимёвий технология жараёнлар, кимё сановатлари ишлатиладиган асбоб-ускуналар, кимёвий реакторлар, қом ашёни бойитиш усуллари, минерал моддалар чиқариш, қора ва рангли металллар ишлаб чиқариш, силкат материалларини ишлаб чиқариш, ёқилгани қайта ишлаш усуллари, ёқилгиларни қайта ишлаш технологияси, органик ва полимер материаллар ишлаб чиқариш технологияларини хақидаги **иссиқлик ва полимер материаллар**

- мақаллий қомашёни ишлатиш тенденциялари ва уни комплекс ишлатиш, Ўзбекистондаги қом ашё турлари ва уларнинг асосидаги ишлаб чиқаришлар, кимёвий ишлаб чиқаришда суяни тайёрлаш, минерал кислоталар, тузлар ва ўғитлар ишлаб чиқариш; электротехникавий жараёнлар, сановатда органик ва юқори молекулар бирикмалар синтез қилиш усуллари **билгани ва улардан фойдаланиш олиши;**

- қом-ашёни флотация усулида бойитиш; реакторларни таққослаш, танлаш ва моделлаш, ёқилган қомашёларини ўрганиш; буқомларни электротехникавий усуллар билан қоплаш **кўникмаларига эга бўлиши керак.**

III. Асосий наъзрий кўсем (мъьрузъ машгулетлари)

1-мъьрузу. Кимёвий технотогийнинг фанига кириши.

Кириши. Кимё санотини фанининг маъсад ва везифалари. Кимё санотининг ривожланиш тарихи. Кимёвий технотогийнинг ривожига хисса қўшган олимулар ва мухим ихтиролар. Хозирда дунё кимёвий санотини ва унинг ривожланиш истиқболлари. Ўзбекистонда кимё санотининг пайдо бўлиши, ривожланиш тарихи ва истиқболлари.

2-мъьрузу. Кимёвий технотогийнинг асосий кўрсаткичлари.

Кимёвий технотогийнинг асосий тушунчалари. Кимёвий технотогий система. Кимёвий ишлаб чиқаришнинг асосий кўрсаткичлари. Кимёвий технотогий жарайлар. Механик жарайлар. Гидромеханик жарайлар. Иссиклик жарайлари (Иссиклик алмашинув жарайлари). Массалашинув жарайлари. Кимёвий жарайлар

3-мъьрузу. Иссиклик алмашиниш жарайлари ва курилмалари.

Гидромеханик жарайлар ва курилмалар.

Иссиклик узатиш усуллари. Иссиклик узатиш асослари. Иссиклик ташувилар. Иссиклик алмашиниш курилмалари. Гидромеханик жарайлар. Гидромеханикнинг асосий конуллири. Гидромеханик курилмалар. Насослар ва компрессорлар, уларнинг тузилиши ва ишлаш принципи.

4-мъьрузу. Кимёвий технотогийда массалашинув жарайлари ва курилмалари.

Абсорбция жарайлари. Ҳайлаш ва ректификация жарайлари. Экстракция (суволикларни) жарайлари. Адсорбция жарайлари. Ионлашинув жарайлари. Эритиб экстракция қилиш жарайлари. Куригиш жарайлари. Кристаллиш жарайи. Мембрана жарайлари. Массалашинув жарайларида ишлатиладиган асбоб ускуна ва курилмалар.

5-мъьрузу. Кимёвий реакторлар. Кимё санотинда катализ.

Кимё санотинда ишлатиладиган кимёвий реакторлар. Уларнинг сифатини, тузилиши ва ишлаш принциплари. Кимё санотинда катализ. Катализаторлар, уларга қўйиладиган талаблар ва уларни тайёрлаш. Промоторлар. Контакт курилмалари. Катализатор захарлари.

6-мъьрузу. Кимё санотининг хом илбёи ва уни бойитиш усуллари

Табий хом илбё, сифатини, турлари ва манбалари. Хом илбёи бойитиш усуллари. Каттик, сувож ва газсмон хом илбёи бойитиш усуллари. Хом илбёи бойитишнинг механик, термик, электромагнит ва физик-кимёвий усуллари. Флотация, унинг назарий асослари ва амалга ошириш технотогийси. Хом илбёи комплекс ишлатилиши.

7-мъьрузу. Кимё санотинда сув ва энергия манбъалари

Табий сувларнинг манбалари ва тавсифлари. Сув сифатининг асосий кўрсаткичлари: тиниқлиги, ранги, ҳиди, мазаси, каттиқлиги, умумий туз миқдори, оксидланувчанлиги, реакциялари. Сувин санотинда ишлатиш учун тайёрлаш. Сувининг қайта ишлатилиш механик, физикавий, физик-кимёвий, термик, кимёвий ва биохимёвий усуллари. Сувини каттиқлигини кимёвий усуллар ёрдамида йуқотиш. Ионлашув жарайлари сувларни кимёвий ва тузилмайтириш жарайларида қўлланилиши. Санот оқова сувлари ва уларни тозалаш. Ичимлик сувини тайёрлаш. Санотинда энергия, унинг аҳамияти ва манбъалари.

8-мъьрузу. Санотинда сульфат кислотаси ишлаб чиқариш

Сульфат кислотасининг хоссалари ва ишлатилиш сохалари. Санотинда сульфат кислота ишлаб чиқариш технотогийси. Сульфит кислота ишлаб чиқаришнинг асосий босқичлари. Хом илбёдан SO_2 олин. SO_2 қўшимчалардан тозалаш. SO_2 ни SO_3 га контактли оксидлаш. Контакт аппаратининг тузилиши ва ишлаш принципи. SO_3 адсорбцияси.

9-мъьрузу. Санотинда аммиак ва нитрат кислотаси ишлаб чиқариш

Эркин азотни боғлаш усуллари. Азот ва водород хом илбёидан контактли усулда аммиак синтез технотогийси. Аммиак ишлаб чиқариш жарайининг физик-кимёвий асослари. Азот-водород аралашмасини тайёрлаш ва уни тозалаш. Ўрта босимда аммиак синтез технотогийси. Аммиак синтези минорасининг тузилиши ва ишлаш принципи.

10-мъьрузу. Нитрат кислота ишлаб чиқариш технотогийси. Мъьданли ўғитлар.

Нитрат кислотасининг хоссалари ва ишлатилиш сохалари. Санотинда нитрат кислотаси ишлаб чиқариш усуллари. Сувоштирилган нитрат кислота ишлаб чиқариш технотогийси. Сувоштирилган нитрат кислота ишлаб чиқаришнинг асосий босқичлари. Сувоштирилган нитрат кислотани концентрлаш. Бевосита концентрланган нитрат кислота ишлаб чиқариш. Мъьданли ўғитлар. Мъьданли ўғитларнинг турлари, сифатини ва ишлатилиши. Ўзбекистонда мъьданли ўғитлар ишлаб чиқариш.

11-мъьрузу. Азотли ўғитлар. Санотинда фосфоран ва калийли ўғитлар ишлаб чиқариш

Азотли ўғитлар. Аммиакли селитра ва карбамид ишлаб чиқариш технотогийси. Фосфорли ўғитлар. Санотинда оддий суперфосфат ишлаб чиқариш технотогийси. Фосфат кислота ишлаб чиқариш. Қўшалоқ суперфосфат ишлаб чиқариш технотогийси. Президитат ишлаб чиқариш технотогийси. Калийли ўғитлар. Калий хлорид ишлаб чиқариш технотогийси. Комплекс ўғитлар ишлаб чиқариш. Минероўғитлар.

12-мавзу. Саноатда маъдани тузлар ишлаб чиқариши.

Саноатда маъдани тузлар ишлаб чиқариши. Саноатда маъдани тузлар ишлаб чиқишда ишлатиладиган усуллари. Саноат аҳамиятига эга поорганик моддалар ишлаб чиқариши. Кальцинирланган сода ва унинг ишлатилиш соҳалари. Кальцинирланган сода ишлаб чиқариш технологияси. Ўзбекистонда кальцинирланган сода ишлаб чиқариши.

13-мавзу. Сиятетик ювувчи воситалар ишлаб чиқариш технологиялари.

Сирт фазол моддалар физик-кимёвий хоссалари. Сиятетик ювувчи воситаларнинг кимёби ва технологияси. Ювувчи воситалар таркиби, ишлаб чиқариш технологиялари. Сувунлар ишлаб чиқариш технологиялари. Ювувчи воситалар ишлаб чиқариш технологиялари.

14-мавзу. Саноатда селикат материаллар ишлаб чиқариши.

Селикат материалларнинг умумий хоссалари, турлари, сифатлари ва ишлатилиш соҳалари. Шинша, шинша маҳсулотларининг сифатлари, шинша турлари ва таркиби. Шинша ишлаб чиқариш асосий хом ашёси ва ёрдамчи материаллар. Шинша пишириш пещалари. Саноатда листли шинша ишлаб чиқариш технологияси. Шинша пиширишнинг асосий босқичлари. Фурко ва Фьюэт усуллари. Шиншага шакл бериш усуллари. Сатталар, уларнинг хоссалари ва олиниши.

15-мавзу. Ёғловчи материаллар ва керамик материаллар ишлаб чиқариши.

Ёғловчи материаллар. Цемент, унинг хоссалари, турлари. Саноатда цемент ишлаб чиқариш усуллари. Портландцемент ишлаб чиқаришнинг технологик схемалари. Хўл, курук ва комбинирланган усудда портландцемент кликери ишлаб чиқариш. Клинер олиш пещининг тузилиши ва унда борадиган жараёнлар. Цемент массасининг хотиши.

16-мавзу. Хавода қотувчи ёғловчи материаллар. Керамик материаллар ишлаб чиқариш технологиялари. Оловбардош материаллар.

Хавода қотувчи ёғловчи материаллар ишлаб чиқариш технологиялари. Керамик материаллар. Чиник ва фанс ишлаб чиқариш технологиялари. Оловбардош материаллар, уларнинг турлари, хоссалари ва ишлатилиши.

17-мавзу. Кимё саноатида электромимёвий жараёнлар.

Электронининг физикавий-кимёвий асослари. Ош тузи эритмасининг электролизи, каустик содаси ва хлор ишлаб чиқариш. Электролиз маҳсулотларининг ишлатилиш соҳалари. Саноатда каустик сода ишлаб чиқариш. Каустик содасининг диафразмали, сымоб катодли ва мембранали

усулларида ишлаб чиқариш технологиялари. Саноатда электромимёвий усудда алюминий метали ишлаб чиқариши. Алюминий ишлаб чиқариш хом ашёси ва уни бойитиш. Алюминий ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси.

18-мавзу. Металлургия саноати. Қора металлургия. Чўян ишлаб чиқариши.

Металлургия хоссалари ва сифатлари. Металлургия жараёнлар. Металл рудалар. Рудалардан металлургия қайтаришнинг физик-кимёвий асослари. Қора металлургия. Темир ва унинг қотишмаларини хоссалари. Темир рудалари. Қора металлургия ишлаб чиқаришнинг умумий схемаси. Чўян ишлаб чиқариш, чўяннинг хоссалари ва ишлатилиш соҳалари. Чўян ишлаб чиқариш хом ашёси. Домна пещи, унинг тузилиши ва унда борадиган асосий жараёнлар. Домна жараёнининг технологик схемаси.

19-мавзу. Саноатда пўлат ишлаб чиқариши.

Пўлат, унинг хоссалари, таркиби ва турлари. Пўлат олишнинг моҳияти. Кислородли конверторда пўлат қуйиш. Электр пещаларда пўлат қуйиш. Мартен пещарида пўлат қуйиш. Пўлатни лезирлаш, лезирловчи элементлар. Лезирланган пўлат, унинг хоссалари ва ишлатилиш соҳалари.

20-мавзу. Саноатда рангли металлургия ишлаб чиқариши.

Рангли металлургия ишлаб чиқариш асослари. Гидрометаллургия ва гидрометаллургия усуллари ёрдамда рангли металлургия ишлаб чиқариш. Мис, рух ва бошқа рангли металлургия ишлаб чиқариш технологиялари. Ўзбекистон металлургия саноати. Ўзбекистонда рангли металлургия ишлаб чиқариш.

21-мавзу. Ёқилги. Саноатда суюқ ёқилгиларни қайта ишлаш.

Ёқилги, унинг турлари ва сифатлари. Ёқилги хом ашёсининг келиб чиқиши. Ёқилги маҳсулотларининг асосий кўрсаткичлари: таркиби, ёпиш иссиқлиги ва ботқоқлар. Ёқилгини қайта ишлаш усуллари. Суюқ ёқилгини қайта ишлаш. Нефт, унинг таркиби. Нефт асосидаги маҳсулотлар. Нефтни қайта ишлаш принципи. Нефтни қайта ишлашга тайёрлаш. Нефтни тўғридан-тўғри хайдаш йўли билан таркибий қисملарга ажратиш. Нефтни атмосфера босимида ва вакуумда ректификация қилиш ва нефт фракциялари. Ректификация миноралари.

22-мавзу. Саноатда нефт маҳсулотларини қайта ишлаш.

Нефт маҳсулотлари, уларнинг хоссалари ва уларни сифатини ошириш. Нефтни термик ва каталитик қресингиллаш. Нефтни термик ва каталитик қайта ишлаш маҳсулотлари. Нефтни қайта ишлашда ишлатиладиган катализаторлар ва усуналар. Каталитик реформинг. Мотор ёқилгиларининг октан ва цетан сонни, унга таъсир қилувчи омиллар. Нефт маҳсулотларини тозалаш. Ўзбекистонда нефтни қайта ишлаш.

23-мавзу. Сановатда каттик ёқилгини қайта ишлаш технологиялари.

Каттик ёқилгилар. Сановатда каттик ёқилгаларни қайта ишлаш усуллари. Кўмир, унинг турлари таркиби ва хоссалари. Тошкўмининг кокслаган технологияси. Кокслаган багарларнинг тузилиши ва ишлаш принципи. Кокслаган маҳсулотлари ва уларни ажратиш. Кокс газини қайта ишлаш технологияси. Кўмининг хромоксидли технологияси.

24-мавзу. Сановатда газсимон ёқилгини қайта ишлаш технологиялари.

Газсимон ёқилгилар, уларнинг турлари ва ишлаш шохлари. Газсимон ёқилгиларни қайта ишлаш усуллари. Табiiй газни қайта ишлаш технологияси. Газсимон хом ашё асосида турли маҳсулотлар ишлаб чиқариш технологиялари. Ўзбекистонда табiiй газни тозалаш ва уни қайта ишлаш ёрдамида турли хом ашё ва маҳсулотлар ишлаб чиқариш.

25-мавзу. Сановатда органик моддалар ишлаб чиқариш технологиялари.

Спиртлар ишлаб чиқариш технологияси.

Органик синтез технологиялари. Органик моддалар синтезида ишлатиладиган хом ашёлар. Органик синтез технологияларининг асосий жараёналари ва конуниятлари. Сановатда синтез-газлар метил спирти ишлаб чиқариш технологияси. Сановатда этил спирти ишлаб чиқариш усуллари. Этилендан гидратация йўли билан этанол синтез яилиш технологияси.

26-мавзу. Асосий органик синтез технологиялари.

Сановатда алетилен ишлаб чиқариш. Этилен ва пропилен олиш технологияси. Бутадийен-1,4 ишлаб чиқариш технологияси. Газлиқ тутган органик бирикмалар ишлаб чиқариш технологияси. Сановатда формальдегид ва унинг асосида маҳсулотлар ишлаб чиқариш. Сановатда сирка альдегиди, сирка кислотаси ва бошқа органик моддалар ишлаб чиқариш технологиялари.

27-мавзу. Сановатда полимер материаллар ишлаб чиқариш

Полимерлар ва полимер материаллар, уларнинг ўзига хос хоссалари ва ишлатилиш сохалари. Сановатда полимерларни олиш усуллари. Болотка, суспензияда, эмульсияда, эритувчида ва бошқа усуллар ёрдамида полимерлар синтез қилиш. Кўп тоннажли полимерлар ишлаб чиқариш. Каучук ва резина маҳсулотлари ишлаб чиқариш технологиялари.

28-мавзу. Сановатда полимер материаллар ишлаб чиқариш (давом).

Ётоқдан целлюлоза ажратиш олиш технологик схемаси. Кимёвий тозалар ишлаб чиқариш технологиялари. Табiiй ва сунъий тозалар: целлюлоза, вискоза, алетит целлюлозалари тозаларининг олиниши, хоссалари ва ишлатилиши. Поликонденсация усулида полимерлар ишлаб чиқариш технологияси. Ўзбекистонда полимерлар синтези. Шўртган газ кимё комплексида полиэтилен ишлаб чиқариш технологияси.

29-мавзу. Сановатда полимерлар ва полимер материалларини қайта ишлаш.

Полимерларни физик-кимёвий хоссаларини ўзгарттириш усуллари: сополимерлар олиш, плазификациялаш, тўқидирувчилар қўшилиши. Композицион полимер материаллар, уларнинг турлари, хоссалари ва ишлатилиш сохалари. Полимерларни қайта ишлаш усуллари: полимерларни жониллиш, босим остида қуйиш, экструзия, каландрлаш, вакуумда пресслаш ва бошқалар. Табiiй полимерларни қайта ишлаш.

30-мавзу. Кимёвий технологияни ва экология муаммоларини.

Ўзбекистонда кимёвий ишлаб чиқариш корхоналари ва уларнинг маҳсулотлари. Ўзбекистонда ноорганик, органик, ва полимер моддалар ва материаллар ишлаб чиқариш. Ўзбекистон кимё саноати хозирги ҳолати, муаммолари ва ривожланиш истиқболлари.

31-мавзу. Кимёвий технологияни ва экология муаммоларини

Кимё саноати ва атроф муҳит муҳофазаси. Экологик хавфсиз ишлаб чиқариш. Кимё саноати чиқиндиларини қайта ишлаш муаммолари. Чикондизиз технологияларини қўллаш. Кимёвий ишлаб чиқариш корхоналарида санитария ва тғичаси. Кимёвий ишлаб чиқариш корхоналарида меҳнат муҳофазаси.

IV. Лаборатория ишлари бўйича кўрсатма ва тавсиялар

Лаборатория машгулотлари учун тавсия этиладиган мавзулар:

1. Тошкўмининг флотация усулида бойитиши
2. Сувнинг музавкат (карбонатли) каттиқлигини аниқлаш
3. Сувнинг умумий каттиқлигини аниқлаш.
4. Сувни қоматиш ва тузсизлантириши.
5. Ионлашнинг усулида сувни қоматиши.
6. Каттонтинг алмашинув ситгисини аниқлаш.
7. Аммиакли селитра олиш
8. Суперфосфат олиниши
9. Сильвинитдан калий хлорид олиш
10. Цементли қотишмани нормада зичлигини аниқлаш.
11. Гипсени қотиш вақтининг аниқлаш.
12. Электрролитик усулда ивкел комплексиини хосил қилиш.
13. Электрокимёвий усулда мис комплексларини хосил қилиш
14. Нефт маҳсулотларини зичлигини аниқлаш
15. Нефт маҳсулотларини алашгиланиш на қариш хароратини аниқлаш.
16. Соуни олиш.
17. Ёғ кислоталарининг миждорини аниқлаш
18. Фенолформальдегид смоласини олиш
19. Тижокл каучугини олиш
20. Метилметакрилатни блоста полимерланиши
21. Синтетик тола олиш ва уларнинг геометрик ўлчамларини аниқлаш

22. Ацетат толасини олиш

23. Дихлорстан ишлаб чиқаришнинг модалой балансини тузиш.

24. Сульфат кислотаси ишлаб чиқариш ташхирини хисоблаш.

Лаборатория машгулотларининг максимал фан ва ишлаб чиқариш бўйича билимларини чуқурлаштириши, талабаларни олинган намуналарни амалиётда талбир қилиш ва тажрибада синаб кўришига кизиштириши. Лаборатория ишлари бўйича олинган намуналарни қайта ишлаш, моддалар ва микромолномерда келтирилган физик катталардан фойдалана олиш, графикалар ва жадаллар тузиш тартиб-қондаларига кўрсатмалар ҳосил қилиш максимал қилиб кўрилади.

Илоҳ: Илмий дастурда қорғида тиласини эмилган материаллардан истиқоман 8 таси берилган мумкин.

V. Мустақил таълим ва мустақил ишлар

Мустақил таълим учун тавсия этилган мазкурлар:

1. Гидродинамик жарайлар. Миссаллаштирув жарайлари. Кимёвий кинетика ва катализ.
2. Рангли металллар: рух ва мис ишлаб чиқариш технологиялари.
3. Сановатда ҳамда қотурич болончи материаллар ишлаб чиқариши.
4. Ёзилганларни оқитиш ва четан сонларини ошириш усуллари.
5. Тошқумирини қовашшда ҳосил бўладиган маҳсулотларини ажратилиш.
6. Диваника ишлаб чиқариш технологияси.
7. Ўзбекистонда кимёвий хом ашё хиллари ва манбалари.
8. Ўзбекистон кимё сановати ишлаб чиқариш маҳсулотлари ва кимёвий ишлаб чиқариш усуллари ривожлантириш концепциялари.
9. Газларни қанган тозалаш. Газ тозалаткичларнинг турлари: чанг чўктириш камералари, циклонлар, газ ювиш камералари, фильтрлар, электрфильтрлар.
10. Ўзбекистонда минерал ўғитлар ва тузулар ишлаб чиқариш кимё сановати қорғонлари. Уларнинг маҳсулотлари ва ишлаб чиқариш технологиялари.

Мустақил ўқалтириладиган мазкурлар бўйича талабалар томонидан рефератлар тайёрлаш ва уни тақдимот қилиш тавсия этилади.

VI. Асосий ва қўшимча ўқув адабийлар ҳамда ақборот манбалари

Асосий адабийлар

1. Каттаев Н., Ихтиёрова Г., Мухомедов М., Миромидов Х. Кимёвий технология. Ўзбекистон файласуфлар миллий жамияти нашрийоти. Тошкент, 2012. 400 бет.
2. Jess A., Wasserscheid P. Chemical Technology. 2013 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany. P.850.

Қўшимча адабийлар

3. Мирзиёев Ш.М. Эркин ва фаровон демократик Ўзбекистон давлатини бирликлда бирга эгамиз. Тошкент, "Ўзбекистон" НМИУ, 2017. – 29 б.
4. Мирзиёев Ш.М. Қонун устуворлиги ва инсон манфаатларини таъминлаш юрты тарихисети ва халқ фаровонлигининг гарови. "Ўзбекистон" НМИУ, 2017. – 47 б.
5. Мирзиёев Ш.М. Буюк келажатимизни мард ва оқилжаноб халқимиз билди берга қураимиз. "Ўзбекистон" НМИУ, 2017. – 485 б.
6. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» ги ПФ-4947-сонли Фармони. Ўзбекистон Республикаси қонун ҳужжатлари тўплами, 2017 й., 6-сон, 70-модда
7. Обиша химическая технология (под.ред. И.П. Мухомедов). В 2-ч М.: Высш.шк. 1985, 312 бет.
8. Тихановская М.Ю., Волынский В.С. Практикум по химической технологии. М.: Просвещение, 1984, 160 бет
9. Григорьев А.П., Федотова О.Д. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М.: Высш.шк. 1977, Ч.1. – 248 стр; Ч.2. – 235 стр.
10. Ключников М.К. Практические занятия по химической технологии. М.: Просвещение, 1978, 224 стр.
11. Выхрев В.Ф., Шкред М.С. Водородотерапия. М.: Энергия, 1973, 416 стр
12. Исмаилов Ф.М. Химическая технология неорганических металлов. Ташкент: Ўқитиучи, 2003, 325 стр.
13. Кутепов А.М., Болларева Т.И., Боронгартев М.Г. Обиша химическая технология. М.: Высш.шк., 1990, 520 стр
14. Миндлин С.С. Технология производства полимеров и пластических масс на их основе. М.: Химия, 1973, 231 стр
15. Основы химической технологии (Под.ред. Аметана А.Г.). М.: Химия, 1977, 400 стр.
16. З.Салимов, «Кимёвий технологиянинг асосий жарайлари ва қуралмалари». 1,2-жид. Тошкент, «Ўзбекистон», 1994 й.
17. З.Салимов, И.Тўйчиев, Химиявий технология процесслари ва апаратлари. Т., «Ўқитиучи», 1987.
18. П.Г.Романков и др. «Процессы и аппараты химической технологии». Ленинград, «Химия», 1989.

Интернет сайтлари

20. <http://www.chem.nsu.ru>
22. <http://www.rushim.ru>
23. <http://www.zibyo.net>

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАМАНГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИЯ**

"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор по учебной работе

_____ доц. Д. Дехканов

« ____ » « ____ » 2019г.

РАБОЧАЯ УЧЕБНАЯ ПРОГРАММА

по предмету

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

для обучения 3-курса очной формы на 2019/2020 учебный год

Область знания:	100000- Гуманитарная область
Область образования:	140000- Естественные науки
Направление бакалавриата:	5140500-Химия(дневное отделение)

НАМАНГАН-2019

Рабочая учебная программа составлена на основании учебной программы утвержденной Министерством Высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан протоколом №744 от “25” августа 2018 г.

Составитель:

О.Г.Абдуллаев

Рабочая программа была обсуждена и рекомендована для утверждения на общем собрании кафедры «Химия» НамГУ протоколом собрания № 1 от 26 августа 2019 года.

Зав. кафедрой:

Д.С.Холматов

Рабочая программа дисциплины «Химическая технология» была обсуждена и одобрена постановлением № 1 научного заседания учебного совета факультета Естественных наук от 26 августа 2019 года.

Декан факультета:

А.А.Назаров

Согласовано:

Начальник учебно-методического отдела:

З. Муминов

Актуальность и место в высшем образовании учебного предмета

Данный предмет включает в себя такие задачи как разъяснение учащимся, вклад, который химическая промышленность вносит в развитие народного хозяйства. Обучение химической промышленности состоит не только из ознакомления студентов с рядом химической технологии, но и в обучении их логическому мышлению и умению применять на практике полученные знания. В условиях постоянного развития науки и промышленности химия и химическая технология предлагают миру постоянные инновации. Как правило, их суть заключается в совершенствовании методов переработки сырья в предметы потребления и/или средства производства. Происходит это благодаря целому ряду процессов.

Новые химические технологии позволяют:

- вводить в хозяйственную деятельность новые виды сырья и материалов;
- перерабатывать абсолютно все виды сырья;
- заменять дорогостоящие компоненты более дешевыми аналогами;
- комплексно использовать материалы: получать из одного вида сырья разные продукты и наоборот;
- рационально расходовать все виды энергий, вторичная переработка.

Можно сказать, что общая химическая технология, во многом перераспределяет и регулирует производственные процессы, что на сегодняшний день очень актуально в силу множества положительных факторов, имеющих значение для людей, связанных с промышленностью.

Химическая промышленность считается курсом, входящим в блок общеспециализированных предметов и преподается на 3-ом курсе. Химическую технологию изучают студенты химического направления.

Цели и задачи учебного предмета

Целью изучения данного предмета является обучение студентов технологическим процессам химической технологии, их закономерности, эффективное использование сырья и тепло-энергетических ресурсов, экономической эффективности, экологической безопасности. Для достижения этих целей предмет выполняет задачи по формированию у студентов научных знаний, практических навыков, методического подхода и научного мировоззрения к процессам, осуществляемым в химической промышленности.

Целью предмета является - дать студентам основы химической промышленности, сырья химической промышленности, производства неорганических веществ, изучение высокотемпературных процессов, электрохимических процессов применяемые в химической промышленности, металлургические процессы, производство органических веществ, переработка жидких, твердых и газообразных веществ, получение полимеров и технология их переработки.

Требования по предмету предъявляемые к знаниям, навыкам и квалификации студентов

По мере развития смежных отраслей, подвергаются постоянной модернизации и обновлению основные процессы и аппараты химической технологии, глубже изучаются основные аспекты производства, принципы их работы и эксплуатация машин, используемых для выполнения операций. Базу таких дисциплин составляют теоретические основы химической технологии.

В государствах, признанных мировыми лидерами, обучение студентов на технических специальностях именно в этом направлении считается наиболее важным. Причиной тому, во-первых, определяющая роль процессного инжиниринга в деятельности химической промышленности. А во-вторых, растущее значение данной дисциплины на межотраслевом уровне.

Несмотря на существенные отличия между разными отраслями промышленности, в их основе лежат одни и те же принципы, вписываются различные физические закономерности, химические процессы, тесно взаимосвязанные с современными инженерными отраслями, в том числе материаловедением. Химические технологии за последние годы глубоко проникли даже в те сферы, где допустить их присутствие никому не приходит в голову. Таким образом, на современных рынках все чаще заходит речь о роли процессного инжиниринга в более глобальном смысле, нежели в рамках операций одной отрасли.

Бакалавр, в рамках выполнения заданий в процессе изучения предмета «Химическая технология» должен:

- знать основные виды химической технологии и элементов ее,
- понимать основные научно-технические проблемы химической промышленности и перспективы развития ее.

Объём по видам общих и учебных работ

На 5 семестре всего 122 часов, лекция 24 часа, лабораторные занятия 42 часа, самостоятельная работа 50 часов, на 6 семестре всего 122 часов, лекция 22 часа, лабораторные занятия 44 часа, самостоятельная работа 50 часов.

Часовое распределение видов занятий по семестрам

Семестры	Нагрузка	Распределение учебной нагрузки (часы) по виду аудиторных занятий				Самостоятельная работа
		Всего	Лек.	Прак. зан-я	Лаб. зан-я	
V	122	72	24	6	42	50
VI	122	72	22	6	44	50
Итого	244	144	46	12	86	100

Содержание лекций и выделенные для этого часы

№	Темы	Короткое содержание	Часы
1	Введение в химическую технологию	Введение. Цель и задачи химической технологии. История развития химической технологии. Настоящая химическая технология и ее перспективы. Возникновение химической технологии в Узбекистане и ее перспективы	2
2	Основные показатели химико-технологических процессов	Основные понятия хим-тех процессов. Химико-технологическая система. Показатели хим-тех процессов. Химико-технологические процессы. Механические процессы. Гидромеханические процессы. Тепловые процессы. Массообменные процессы. Химические процессы.	2
3	Теплообменные процессы и их оборудования. Гидромеханические процессы и их оборудования.	Методы передачи тепла. Передачики тепла. Теплообменные оборудования. Гидромеханические процессы. Основные законы гидромеханики. Гидромеханические оборудования. Насосы и компрессоры, их строение и принципы работы	1
	Массообменные процессы в химической технологии и их оборудования	Абсорбционные процессы. Процессы перегонки и ректификации. Процессы экстракции (жидкость). Адсорбционные процессы. Ионнообменные процессы. Процессы экстракции с растворением. Процессы сушки. Процессы кристаллизации. Мембранные процессы. Оборудование, используемые в процессе массообмена	1
4	Химические реакторы. Катализ в химической промышленности.	Химические реакторы используемые в промышленности. Их классификация, устройства и принципы работы. Катализ в химической промышленности. Катализаторы, требование к ним и их приготовление. Промоторы. Контактные оборудования. Яды катализаторов.	2
5	Сырье химической промышленности и принципы обогащения	Основные виды природного сырья химической промышленности. Твердые, жидкие и газообразные сырья. Пути	2

		обогащения сырья. Флотация. Комплексное использование сырья	
6	Вода и источники энергии в химической промышленности.	Вода и ее качественные показатели. Водоподготовка. Очистка сточных вод. Способы умягчения воды. Ионнообменные процессы. Подготовка питьевой воды. Энергия в промышленности, роль и ее источники.	2
7	Производства серной кислоты в промышленности	Область применение и производства серной кислоты. Основные этапы производства серной кислоты. Получение SO_2 от сырья. Контактное окисление SO_2 на SO_3 . Устройства контактного аппарата и его принципы работы. Адсорбция SO_3 .	2
8	Производство аммиака и азотной кислоты в промышленности	Методы связывание свободного азота. Технология синтеза получения аммиака контактным способом из азота и водорода Физико-химические основы процессов производства аммиака. Приготовление и очистки азотно-водородной смеси. Технология синтеза аммиака при среднем давлении. Устройства башни синтеза аммиака, их строение и принципы работы.	2
9	Технология производства азотной кислоты. Минеральные удобрения	Свойства и области применение азотной кислоты. Методы производства азотной кислоты в промышленности. Технология производства разбавленной азотной кислоты. Концентрирование разбавленной азотной кислоты. Минеральные удобрения. Виды минеральных удобрений, классификация и применение их. Производство минеральных удобрений в Узбекистане.	2
10	Азотные удобрения. Производство фосфорных и калийных удобрений	Производство Аммиачной селитры и карбамида. Фосфорные удобрения. Производство простого суперфосфата. Производство фосфорной кислоты. Производство двойного суперфосфата. Производство преципитата. Калийные удобрения. Производство хлористого калия. Производство комплексных удобрений. Микроудобрения.	1
	Производство минеральных солей	Методы получения минеральных солей в производстве. Производство	1

		неорганических солей, и их значение в промышленности. Кальцинированная сода и области ее применения. Технология производство кальцинированной соды. Производство кальцинированной соды в Узбекистане	
11	Технология производства синтетических моющих средств	Физико-химические свойства поверхностно активных веществ. Химия и технология поверхностно активных веществ. Состав моющих средств и их производство. Производство технологии мыла. Производство технологии стиральных порошков и др. моющих средств.	2
12	Производство силикатных материалов	Общие свойства, классификации, виды и области применений силикатных материалов. Стекло, их классификации и состав. Основные и вспомогательные материалы при производстве стекла. Печи варки стекла. Технология производства листовых окон в промышленности. Основные этапы приготовления стекла. Методы Флоата и Фурко. Методы формовки стекла. Ситаллы, их свойства и получение.	2
Всего V семестр			24
13	Производство связывающих и керамических материалов.	Связывающие материалы. Цемент, его свойства и виды. Методы производства цемента в промышленности. Технологические схемы производства портланд-цемента. Производства клинкера портландцемента мокрым, сухим и комбинированным методами. Устройства и процессы печи для получения клинкера. Отвердывание массы цемента.	1
	Связывающие материалы, отвердевающие на воздухе. Технологии керамических материалов Огнеупорные материалы	Технология производства связывающих отвердевающих на воздухе. Керамические материалы. Технологии производства фарфоровых и фаянсовых изделий. Огнеупорные материалы, их виды, свойства и применение	1
14	Электрохимические процессы в промышленности.	Физико-химические основы электролиза. Электролиз поваренной соли, производство хлора и каустической соды. Области применения продуктов электролиза. Технология производства каустической	1

		сода методом ртутно-катодным, мембранным и диафрагмовым методами. Производство алюминия электрохимическим способом в промышленности. Сырье для производства алюминия и их обогащение. Технологические схема производства алюминия.	
	Металлургическая промышленность. Черная металлургия, производства чугуна.	Свойства и классификация металлов. Процессы металлургии. Металлические руды. Физико-химические основы восстановления металлов из руды. Черные металлы. Свойства железа и их сплавы. Железные руды. Общие схемы производства черных металлов. Производство чугуна и области его применение. Сырьё для производства чугуна. Доменные печи, их устройства и процессы протекающие в них.	1
15	Производство стали в промышленности.	Сталь, ее свойства, виды и состав. Основа получения стали. Разливка стали в кислородном конверторе. Разливка стали в электрических печах. Разливка стали в Мартеновских печах. Легирование стали, легирующие элементы. Легированные стали, их свойства и области применения.	1
	Производство металлов в промышленности.	Основы производства цветных металлов. Производство цветных металлов методами гидрометаллургии и пирометаллургии. Технология производства меди, цинка и др. цветных металлов. Металлургическая промышленность в Узбекистане. Производство цветных металлов в Узбекистане.	1
16	Топливо. Производство жидких топлив	Топлива, их виды и классификации. Появление сырья для топлива. Основные показатели продуктов топлива: состав, теплота сгорания и др. Методы переработки топлива. Переработка жидких топлив. Нефть и ее состав. Продукты на основе нефти. Принципы переработки нефти. Подготовки нефти к переработке. Разделение фракций нефти по прямой перегонке. Ректификация нефти при атмосферном давлении и вакууме.	2

		Ректификационные башни.	
17	Переработка нефтепродуктов в промышленности.	Продукты нефти, их свойства и повышение их качества. Термический и каталитический крекинг нефти. Катализаторы и оборудования, применяемые при переработке нефти. Каталитический реформинг. Октановое число моторного топлива, и влияющие факторы на него. Очистка нефтяных продуктов. Переработка нефти в Узбекистане.	2
18	Технология переработки твёрдого топлива	Твёрдые топлива. Методы переработки твёрдых топлив в промышленности. Уголь, его виды, состав и свойства. Технология коксования каменного угля. Устройства и принципы работы батарейки коксования. Разделение продуктов коксования. Технология переработки коксового газа. Технология полукоксования угля	1
	Технология переработки газообразного топлива	Газообразные топлива, виды и применение их. Способы переработки газообразного топлива. Технология переработки природного газа. Продукты переработки газа. Производство различных продуктов на основе переработки и очистки газа в Узбекистане.	1
19	Технологии производства органических веществ в промышленности. Технологии производства спиртов	Технологии органического синтеза. Сырьё, используемые в органических синтезах. Закономерности и основные процессы органического синтеза. Производство метилового спирта из синтез-газов в промышленности. Методы производства этилового спирта. Технология синтеза этанола путём гидратации этилена.	1
	Технологии основного органического синтеза	Синтез ацетилена. Технология производства этилена и пропилена. Синтез 1.4-бутадиена. Технология синтеза галоидсодержащих органических соединений, производство формалина и продукты на его основе. Технологии производства ацетальдегида, уксусной кислоты и др. органических соединений.	1
20	Производство полимерных материалов в промышленности	Полимеры и полимерные материалы, свойства и области их применения.	2

		Методы получения полимеров в промышленности. Синтез полимеров в блоке, эмульсии и растворе. Производство многотоннажных полимеров. Производство продуктов каучука и резины.	
21	Производство полимерных материалов в промышленности(продолжение)	Технологическая схема выделения целлюлозы из древисины. Технологии производства химических волокон. Натуральные и искусственные волокна, получение целлюлозы, вискозы и ацетатцеллюлозных волокон. Технология производства полимеров на основе метода поликонденсации. Синтез полимеров в Узбекистане. Технология производства полиэтилена в Шуртанском газохимическом комплексе.	2
22	Полимеры в промышленности и переработка полимерных материалов	Методы изменения физико-химических свойств полимеров, синтез сополимеров, пластификация, добавление наполнителей. Композиционные полимерные материалы, типы, свойства и область их применения. Методы переработки полимеров: формовка, экструзия, каландрование, прессование под вакуумом и др. Переработка природных полимеров.	2
23	Химическая технология и экологические проблемы	Химическая технология и охрана окружающей среды. Экологически безопасное производство. Проблемы переработки отходов (выбросов, сбросов) химической промышленности. Применение безотходного производства. Санитарно-гигиенические нормы на химических предприятиях. Охрана труда на химических предприятиях.	2
Всего VI семестре			22
Всего 2019-2020 учебному году			46

Содержание лабораторных занятий и выделенные для этого часы

№	Темы	часы
1.	Обогащение каменного угля методом флотации	4
2.	Определение (карбонатной) временной жесткости воды	4

3.	Определение общей жесткости воды.	4
4.	Умягчение воды натронно-содовым методом	4
5.	Умягчение воды методом ионного обмена	4
6.	Получение аммиачной селитры	6
7.	Получение суперфосфата	4
8.	Получение хлорида калия от сильвинита	4
9.	Определение истинной плотности цемента.	4
10.	Определение отвердевания гипса	4
	V семестр	42
1	Определение плотности нефтяных продуктов	4
2	Получение мыла.	4
3	Определение количества жирных кислот	4
4	Получение фенольформальдегидной смолы	6
5	Синтез полиэфирной глифталовой смолы	4
6	Блочная полимеризация стирола	4
7	Эмульсионная полимеризация стирола	4
8	Качественный анализ полимеров	4
9	Определение температуры размягчения и плавления полимеров	4
10	Составление калькуляции себестоимости на 1 т дихлорэтана-ректификата	6
	VI семестре	44
	Всего	86

Содержание семинарских занятий и выделенные для этого часы

№	Семинарские занятия	Часы
1	Физико-химические методы обогащения сырья	2
2	Вода в химической промышленности. Очистка воды	2
3	Производства серной кислоты	2
	Всего	6
1	Процессы металлургии	2
2	Технология производства органических веществ	2
3	Технология производства метиловых и этиловых спиртов	2
	Всего	6
	Итого	12

Темы и форма самостоятельных работ

№	Наименование тем	Форма СРС	Часы
---	------------------	-----------	------

1	Гидродинамические процессы. Обмен массы. Химическая кинетика и катализ.	Конспект по литературе. Изучение темы и главы предмета..Выполнение индивидуальных заданий	8
2	Производство цветных металлов, меди и цинка.	Конспект по литературе. Изучение темы и главы предмета.	10
3	Связывающие вещества отвердевающие на воздухе	Конспект по литературе. Изучение темы и главы предмета. Выполнение индивидуальных заданий	10
4	Повышение октановых и цетановых чисел горючих	Конспект по литературе. Изучение темы и главы предмета. Выполнение индивидуальных заданий	10
5	Выделение продуктов при сгорании каменного угля	Конспект по литературе. Изучение темы и главы предмета. Выполнение индивидуальных заданий	12
Всего на V семестре			50
1	Технология производства дивинила	Самостоятельное освоение.	10
2	Виды и источники сырья в Узбекистане для химической промышленности	Конспект по литературе. Изучение темы и главы предмета. Выполнение индивидуальных заданий	10
3	Концепции развития производства и продуктов химической промышленности Узбекистана	Конспект по литературе. Изучение темы и главы предмета. Выполнение индивидуальных заданий	10
4	Виды газоочистителей: осадительные камеры, циклоны, газоочистные камеры, фильтры, электрофильтры	Конспект по литературе. Изучение темы и главы предмета. Выполнение индивидуальных заданий	10
5	Предприятия по выпуску минеральных удобрений и соли. химической промышленности Узбекистана. Их продукты и производимые технологии	Конспект по литературе. Изучение темы и главы предмета. Выполнение индивидуальных заданий	10
Всего на VI семестре			50
Итого			100

Контрольные вопросы

1. Основные задачи предмета химической промышленности, их основные задачи
2. Химические технологические процессы
3. Основные показатели химико-технологических процессов: Производительность продукта, расходный коэффициент, селективность, производительность, интенсивность.
4. Себестоимость продукта
5. Основные виды сырья химической промышленности.
6. Твердые, жидкие и газообразные сырья.
7. Пути обогащения сырья, обогащенное и необогащенное сырьё
8. Развитие химической промышленности, загрязнения воды, воздуха и почвы. ПДК, ПДВ и ПДС

9. Источники и характеристики природной воды.
10. Основные показатели воды.
11. Приготовление воды для химического производства.
12. Очистки воды термическими, химическими и физико-химическими методами
13. Технологические схемы получения аммиака, свойства и применение
14. Технология производства азотной кислоты.
15. Свойства азотной кислоты.
16. Способы получения азотной кислоты.
17. Аммиак в качестве сырья для получения азотной кислоты.
18. Производство концентрированной азотной кислоты.
19. Отрасли, применяемые азотную кислоту.
20. Производство минеральных солей.
21. Производство соды. Азотные удобрения.
22. Технология производства карбамида
23. Технология производства аммиачной селитры
24. Производство технологии простого суперфосфата
25. Производство технологии двойного суперфосфата
26. Производство технологии преципитата
27. Комплексные удобрения, их получение, применение. Микроудобрение, виды их получение и применение.
28. Получение калийных удобрений
29. Стекло и производство связывающих веществ.
30. Виды и составы стекла.
31. Сырьё для производства стекла и технология получения.
32. Производство керамики
33. Производство извести
34. Производство гипса
35. Производство цемента
36. Физико-химические основы электрохимии.
34. Электролиз поваренной соли.
37. Технология производства каустической соды и хлора.
38. Производство алюминия
39. Классификация и свойства металлов.
40. Процессы металлургии.
41. Физико-химические основы восстановления металлов от руды
42. Свойства металлов и их сплавы.
43. Производство и переработка стали. Разлив стали в электропечах
44. Основы производства цветных металлов.
45. Основы производства цветных металлов.
46. Производство цветных металлов методом пирометаллургии и гидрометаллургии
47. Переработка нефти и нефтепродуктов.
48. Состав и свойства нефти.
49. Выделение фракций нефти.
50. Определение октанового числа и влияющие факторы на него.
51. Коксование каменного угля.
52. Продукты коксования и их выделение.
53. Переработка газообразных веществ.
54. Производство кислородсодержащих органических веществ.

55. Технологические схемы и условия производства метилового и этилового спирта
56. Технологические схемы формальдегида
57. Технологические схемы уксусного альдегида
58. Технологические схемы уксусной кислоты
59. Свойства и технология получения каучука. .
60. Натуральный и синтетический каучук.
61. Искусственные волокна
62. Целлюлоза
63. Вискоза
64. Ацетатцеллюлозное волокно, получение, свойства и применение его.
65. Штамповка полимеров, наливка под давлением, экструзия, каландрование, прессование в вакууме
67. Железные руды.
68. Общая схема производства черных металлов
69. Технологическая схемы и условия производства этилового спирта

Наименование литературы

Основная литература

1. Kattaev N., Ixtiyorova G., Muxamediev M, Mirzoxidov X. Kimyoviy texnologiya. Uzbekistan faylasuflar milliy jamiyati nashriyoti. Toshkent, 2012. 400 bet.
2. Jess A., Wasserscheid R. Chemical Technology. 2013 Wiley-VCh Verlag & So. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany. P.850.
3. М.Е.Позин. Технология минеральных солей(удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Л. Изд-во “Химия”, 2008, 792 стр.

Дополнительные

1. Общая химическая технология (под.ред. И.П. Мухлёнова). В 2-ч М.: Высш.шк. 1985, 312 бет.
2. Тихвинская М.Ю., Волынский В.С. Практикум по химической технологии. М.: Просвещение, 1984, 160 бет
3. Григорев А.П., Федотова О.Д. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М.: Выс.шк. 1977, 4.1. — 248 стр; 4.2. -235 стр.
4. Ключников М.К. Практические занятия по химической технологии. М.: Просвещение, 1978, 224 стр.
5. Вихрев В.Ф., Шкроб М.С. Водоподготовка. М.: Энергия, 1973, 416 стр
6. Исматов Ф.М. Химическая технология неорганических металлов. Ташкент: Укитувчи, 2003, 325 стр.
7. Кутепов Л.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. М.: Высш.шк., 1990, 520 стр
8. Мипдлип С.С. Технология производства полимеров и пластических масс на их основе. М.: Химия, 1973, 231 стр
9. Основы химической технологии (Под.ред. Амелина А.Г.). М.: Химия, 1977, 400 стр.
10. Z.Salimov. «Kimyoviy texnologiyaning asosiy jarayonlari va qurilmalari». 1,2-jild, Toshkent, «O'zbekiston», 1994 y.
11. Z.Salimov, I.To'ychiev. Ximiyaviy texnologiya protsesslari va apparatlari. T., «O'qituvchi», 1987.
12. П.Г.Романков и др. «Процессы и аппараты химической технологии». Ленинград, «Химия», 1989.
13. А.Г.Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии. М. “Химия” Издание переработ. 1986,784 стр.
14. Г.В.Одабашян, В.Ф.Щвец. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Учеб.пособие для вузов – 2-изд.перераб. М. “Химия”, 1992, 240 стр

Сайты Интернета

1. <http://www.chem.msu.ru>
2. <http://www.rushim.ru>
3. <http://www.Ziyo.net>

КРИТЕРИЙ ОЦЕНИВАНИЯ

Усваивание студентом предмета «Химическая технология» оценивается в 5 балльной системе.

№	Виды контроля	Кол-во V/VI	Оценка	
			максимал	проходной
I.	1. Текущий контроль (ТК)			
	1.1. Лабораторные работы	10/9	5	3
	1.2. Практические работы	3/3	5	3
	1.3. Самостоятельная работа студента	5/5	5	3
II.	2. Промежуточный контроль (ПК)			
	2.1. Письменная работа(по 3 вопроса)	1/1	5	3
III.	3. Итоговый контроль (ИК)			
	3.1. Устная работа(по 3 вопроса)	1/1	5	3

Знания студентов оцениваются по следующим нормам:

Если студент самостоятельно делает выводы и заключения, способен к творческому мышлению, самостоятельно рассуждает, способен применять полученные знания на практике, понимает суть предмета (темы), понимает, способен выразить и рассказать, а также имеет представление о предмете (теме) оценивается - в оценку 5 (отлично);

Если студент самостоятельно рассуждает, способен применять полученные знания на практике, понимает суть предмета (темы), понимает, способен выразить и рассказать, а также имеет представление о предмете (теме) оценивается - в оценку 4 (хорошо);

Если студент способен применять полученные знания на практике, понимает суть предмета (темы), понимает, способен выразить и рассказать, а также имеет представление о предмете (теме) оценивается - в оценку 3 (удовлетворительно);

Студент не освоил программу предмета, не понимает сути предмета (темы), также не имеет представления о предмете (теме) оценивается - в 2 (неудовлетворительно).