

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

Т.В. Левенец, А.В. Горбунова, Т.А. Ткачева

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Рекомендовано Ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего образования по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и по направлениям подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Оренбург
2015

УДК 66(075.8)
ББК 35я73
Л 35

Рецензент – доцент, кандидат химических наук С.В. Воробьева

Левенец Т.В.
Л 35 Основы химических производств: учебное пособие / Т.В. Левенец, А.В. Горбунова, Т.А. Ткачева; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2015. – 121 с.
ISBN 978-5-7410-1292-5

В учебном пособии приведены общие сведения об основных закономерностях химической технологии. Даны основы химических производств технологии неорганического синтеза, металлургии, производств удобрений, силикатных материалов.

Учебное пособие предназначено для выполнения контрольной работы по учебной дисциплине «Общая химическая технология», студентами, по дисциплине общей химической технологии студентами, обучающимися по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и по направлениям подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.

УДК 66 (075.8)
ББК 35я73

ISBN 978-5-7410-1292-5

© Левенец Т.В.
Горбунова А.В.
Ткачева Т.А., 2015
© ОГУ, 2015

Содержание

Введение.....	6
1 Химическое производство и химико-технологический процесс.....	7
1.1 Структура, компоненты и показатели химического производства....	7
1.2 Материальный и тепловой балансы.....	15
2 Химические производства.....	17
2.1 Производство серной кислоты.....	17
2.1.1 Химическая и функциональная схемы производства серной кислоты.....	17
2.1.2 Обжиг серосодержащего сырья.....	18
2.1.3 Промывка газа после обжига.....	20
2.1.4 Окисление диоксида серы.....	22
2.1.5 Абсорбция триоксида серы.....	23
2.1.6 Система двойного контактирования и двойной абсорбции (ДК/ДА).....	25
2.1.7 Перспективы развития сернокислотных производств.....	27
2.2 Производство аммиака.....	29
2.2.1 Химическая и функциональная схема производства аммиака.....	30
2.2.2 Очистка природного газа от серосодержащих соединений.....	31
2.2.3 Конверсия метана.....	33
2.2.4 Конверсия оксида углерода (II).....	34
2.2.5 Очистка от оксидов углерода.....	35
2.2.6 Синтез аммиака.....	36
2.2.7 Основные направления в развитии производства аммиака.....	39
2.3 Производство азотной кислоты.....	40
2.3.1 Химическая и функциональная схемы производства азотной кислоты.....	41
2.3.2 Окисление аммиака.....	42
2.3.3 Окисление оксида азота (II).....	45
2.3.4 Абсорбция оксидов азота.....	45

2.3.5 Технология процесса.....	47
2.4 Производство фосфорной кислоты.....	49
2.4.1 Химическая и функциональная схемы производства ЭФК.....	50
2.4.2 Сернокислотное разложение апатита.....	50
2.4.3 Технологическая схема производства ЭФК.....	52
2.5 Производство удобрений.....	54
2.5.1 Общая структура производства удобрений.....	54
2.5.2 Производство комплексных минеральных удобрений.....	55
2.5.3 Удобрения на основе фосфорной кислоты.....	55
2.5.3.1 Производство аммофоса.....	57
2.5.4 Производство азотных удобрений.....	59
2.5.4.1 Производство аммонийной селитры.....	59
2.5.4.2 Производство карбамида.....	60
2.5.5 Производство калийных удобрений.....	61
2.5.5.1 Производство хлорида калия.....	62
2.5.5.2 Бесхлоридные калийные удобрения.....	63
2.6 Основы металлургии.....	64
2.6.1 Классификация металлов.....	65
2.6.2 Общие методы получения металлов.....	66
2.6.3 Производство чугуна и стали.....	71
2.6.3.1 Производство чугуна.....	72
2.6.3.2 Производство стали.....	75
2.7 Производство силикатных материалов.....	78
2.7.1 Производство портланд-цемента.....	82
2.7.2 Производство стекла.....	86
2.7.3 Производство ситаллов.....	87
2.7.4 Производство керамических материалов.....	89
3 Методические рекомендации к решению задач контрольной работы.....	91
3.1 Примеры решения и оформления типовых задач.....	93
3.2 Варианты контрольных заданий.....	100

Список использованных источников.....	120
---------------------------------------	-----

Введение

Дисциплина «Общая химическая технология» является важной частью в системе подготовки квалифицированных инженеров для химического комплекса России.

Ввиду большого многообразия производств, входящих в неорганическую технологию, в данной дисциплине основной акцент сделан на рассмотрение многотоннажных производств, получивших наибольшее распространение: производство серной, азотной, фосфорной кислот, аммиака, производство удобрений и силикатных материалов, основы металлургии.

Главная цель дисциплины «Общая химическая технология» – изучение научных основ химической технологии и установлении закономерностей, общих для разработки ряда химико-технологических процессов

В соответствии с вышеуказанной целью ведущими задачами дисциплины выступают:

- ознакомление с историей развития, современным состоянием и перспективами развития рассматриваемых отраслей промышленности;
- изучение основных видов применяемого сырья, его состава и характеристик, требований к качеству сырья, способов подготовки и обогащения сырья;
- освоение физико-химических основ процессов, составляющих производства, изучение влияния технологических параметров и обоснование оптимального технологического режима;
- обзор методов получения конкретных видов продукции и изучение технологических схем их производства.

1 Химическое производство и химико-технологический процесс

1.1 Структура, компоненты и показатели химического производства

Общая химическая технология (ОХТ) – это одна из основных инженерно-химических дисциплин, необходимых для формирования технологического мышления у инженеров [1,2].

Слово «технология» появляется в конце XVIII века и происходит от греческих слов: *tektne* – ремесло (мастерство, искусство) и *logos* – понятие, учение. Дословный перевод – «учение о ремесле» – в настоящее время можно трактовать как «наука о производстве».

Химическая технология (ХТ) – прикладная, естественная наука о процессах и способах производства продуктов (предметов потребления и средств производства), осуществляемых с участием химических превращений, экономически и социально целесообразным путем.

Химическую технологию классифицируют на основе различных признаков – характер используемых технологических процессов, происхождение и характер сырья, характер и потребительские свойства продуктов. По отраслям, как они исторически сформировались в хозяйственной жизни, химическую технологию делят на неорганическую и органическую.

К первой группе относятся:

- 1) основной неорганический синтез – производство кислот, щелочей, солей и минеральных продуктов;
- 2) тонкий неорганический синтез – производство неорганических препаратов, реактивов, редких элементов, материалов электроники, лекарственных веществ;
- 3) ядерно-химическая технология;
- 4) металлургия – производство черных и цветных металлов;
- 5) силикатные производства – производства вяжущих материалов, керамических изделий, стекла.

Ко второй группе относятся:

1) переработка нефти и газа – первичная переработка (первичное разделение, очистка, облагораживание) газообразных, жидких и твердых природных углеводородов (ископаемого топливного сырья);

2) нефтехимический синтез – производство органических продуктов и полупродуктов на основе переработки газообразных, жидких и твердых углеводородов, а также оксидов углерода и водорода;

3) основной органический синтез – производство органических продуктов и полупродуктов на основе главным образом углеводородного сырья;

4) биотехнология – производство кормовых дрожжей, аминокислот, ферментов, антибиотиков и др. на основе биологических процессов;

5) тонкий органический синтез – производство органических препаратов, реактивов, лекарственных веществ, средств защиты растений;

6) высокомолекулярная технология – получение высокомолекулярных соединений (синтетический каучук, пластмассы, химические волокна, пленкообразующие вещества);

7) технологии переработки растительного и животного сырья.

Объектом исследования ХТ является химическое производство.

Химическое производство (ХП) – совокупность операций и процессов, осуществляемых в аппаратах и машинах, предназначенных для переработки сырья путем химических превращений в необходимые человеку продукты [1,2,4,6].

Требования, предъявляемые к химическому производству:

- 1) получение в производстве целевого продукта;
- 2) экологическая безопасность;
- 3) безопасность и надежность эксплуатации;
- 4) максимальное использование сырья и энергии;
- 5) максимальная производительность труда.

Основное назначение химического производства – получение продукта, при этом химическое производство является многофункциональным, общая структура которого представлена на рисунке 1.

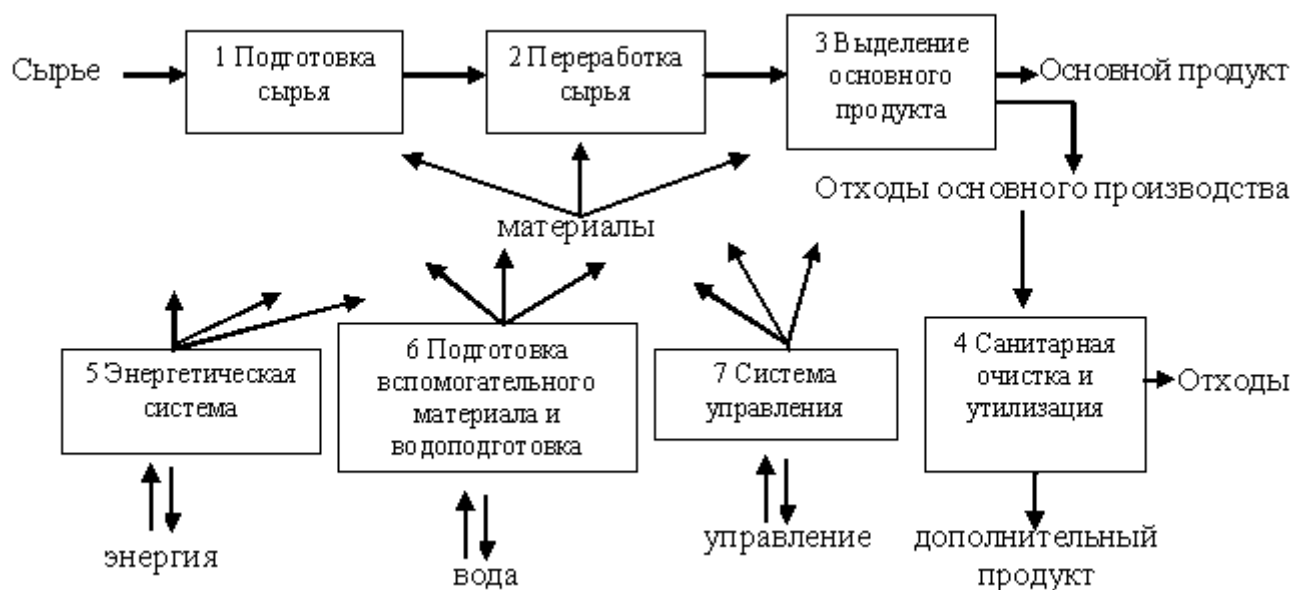


Рисунок 1 – Общая структура химического производства

Этапы 1–3 – собственно химическое производство, в котором сырье перерабатывается в продукт. Подготовка сырья (этап 1) включает в себя предварительную обработку – измельчение, очистку от примесей, смешивание компонентов. Процессы подготовки сырья зависят от вида сырья и условий превращения.

Подготовленное сырье проходит ряд превращений (этап 2), в результате которых образуется целевой продукт производства. Так как исходное сырье, как правило, содержит примеси, превращение может быть неполным, и могут образовываться другие вещества, поэтому приходится выделять основной продукт из образовавшейся смеси, очищать его от примесей (этап 3).

Отходы производства или неостребованные продукты переработки сырья могут содержать как вредные компоненты, которые опасно выбрасывать в окружающую среду, так и полезные, которые нецелесообразно выбрасывать. Поэтому существенным элементом ХП является санитарная очистка и утилизация отходов производства (этап 4). Наиболее рациональным является превращение отходов основного производства в полезный дополнительный продукт, с тем, чтобы существенно уменьшить количество выбрасываемых отходов.

ХП потребляет много энергии, чтобы обеспечить переработку сырья в

продукты, – около 15 % всех энергоресурсов. Энергетическая система – важный и сложный элемент ХП. Энергия обеспечивает условия получения готового продукта. Часто химические превращения сопровождаются выделением тепла (экзотермические реакции). Поэтому энергетическая система должна обеспечивать не только распределение энергии по стадиям производства, но и по возможности возвращения ее после использования.

Используются также вспомогательные материалы. Особое место занимает вода – она применяется для выработки пара, охлаждения, растворения и разбавления технологических потоков. Система подготовки должна обеспечивать восстановление свойств вспомогательных материалов и воды после проведения цикла операций с их участием и возврат их в производство.

Сложное химическое производство невозможно эксплуатировать без системы управления (этап 7), которая обеспечивает контроль за состоянием производства, проведение процессов при оптимальных условиях, защиту от аварийных ситуаций, пуск и остановку сложной системы. Этот элемент представляет собой автоматизированную систему управления технологическим процессом (АСУТП).

Компоненты химического производства:

1. Переменные компоненты постоянно потребляются или образуются в производстве (сырье, поступающее на переработку; вспомогательные материалы; продукты - основной и дополнительный - как результат переработки сырья; отходы производства; энергия, обеспечивающая функционирование производства).
2. Постоянные компоненты закладываются в производство (оборудование, конструкции) или участвуют в нем (персонал) весь срок его существования (аппаратура (машины, аппараты, емкости, трубопроводы, арматура); устройства контроля и управления; строительные конструкции (здания, сооружения); обслуживающий персонал (рабочие, инженеры и др. работники производства)).

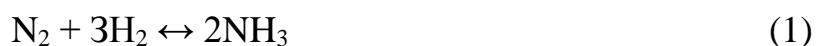
Состав химического производства, обеспечивающий его функционирование как производственной единицы:

- 1) собственно ХП;
- 2) хранилища сырья, продуктов и других материалов;
- 3) транспортировка сырья, продуктов, промежуточных веществ, отходов;
- 4) обслуживающий персонал производственного подразделения;
- 5) система управления, обеспечения и безопасности.

Собственно ХП было рассмотрено выше. Ясно назначение хранилищ сырья, продуктов и других материалов: при непрерывном производстве доставка сырья и отгрузка продуктов происходит периодически. Нередко хранилища представляют собой технически сложные сооружения. Например – аммиак (3000 т/сутки) хранится в жидком виде (в газообразном состоянии его объем в 7 – 8 тысяч раз больше) под давлением 1 – 2 МПа. Необходимо поддерживать определенную температуру и отвод испаряющегося аммиака с его возвратом в хранилище.

Совокупность операций и процессов целенаправленной переработки сырья и материалов в продукт – химико-технологический процесс (ХТП) .

Например, синтез аммиака из азота и водорода (при температуре 700 – 800 К и давлении 30 МПа.) (1):



Из-за обратимости реакции исходная азотоводородная смесь превращается не полностью. Необходима физико-химическая стадия – конденсация – для выделения образовавшегося аммиака. Непрореагировавшие азот и водород возвращаются в реактор. Для повышения давления, а также для циркуляции газов необходимо их сжатие, являющееся механическим процессом. Нагрев и охлаждение потоков, осуществляемые при этом – теплообменные процессы. Совокупность указанных операций в их последовательности есть ХТП синтеза аммиака.

По основному назначению отдельных процессов и операций выделяют:

Механические и гидромеханические процессы – перемещение материалов, изменение их формы и размеров, сжатие и расширение, смешение и разделение потоков. Все они протекают без изменения химического и фазового состава. Для проведения этих процессов предназначены транспортеры, питатели, дробилки,

компрессоры, насосы, смесители, фильтры.

Теплообменные процессы – нагрев, охлаждение, изменение фазового состояния, без изменения химического и фазового состава. Теплообменники, кипятильники, конденсаторы, плавилки, сублиматоры.

Массообменные процессы – межфазный обмен, в результате которого меняется компонентный состав контактирующих фаз без коренного изменения, химического состава (растворение, кристаллизация, сушка, дистилляция, ректификация, абсорбция, экстракция, десорбция, осуществляемые в соответствующих аппаратах – сушилках, дистилляторах).

Химические процессы – коренное изменение химического состава в химических реакторах.

Энергетические процессы – взаимное преобразование различных видов энергии (тепловой, механической, электрической) в турбинах, генераторах, моторах.

Процессы управления – получение и передача информации о состоянии потоков и веществ (датчики, сигнальные и информационные системы, клапаны, задвижки, вентили, системы автоматического регулирования).

Полезность и эффективность ХП определяется соответствующими показателями.

Качество ХТП определяют технические показатели.

1. Производительность производства (мощность) (Π) – количество перерабатываемого сырья или количество получаемого продукта в единицу времени:

$$\Pi = \frac{G}{t} \quad (2)$$

где Π – производительность;

G – количество получаемого продукта или перерабатываемого сырья за время t .

Обычно производительность выражают в количестве продукта за 1 час или 1 сут., показывая максимальную возможность в непрерывном режиме. Учитывая

плановые остановки, для связи часовой или суточной производительности с годовой, принимают, что производство работает 8000 часов или 330 сут. в году.

Значение Π зависит от конкретного производства. Крупнотоннажные производства серной кислоты – 360 – 500 тыс. т в год (1090 – 1500 т/сут), аммиака – до 450 тыс. т в год (1360 т/сут). Установки первичной переработки нефти потребляют до 2 млн. т сырья в год. В малотоннажных производствах (реактивы, редкие металлы, продукты тонкого органического синтеза) производительность составляет кг и даже г продукта в год.

2. Степень превращения X – отношение количества исходного вещества, превратившегося в продукт, к его введённому количеству:

$$X = \frac{G_0 - G_K}{G_0} \quad (3)$$

где G_0 – количество исходного вещества в начальный момент процесса,

G_K – количество исходного вещества в конечный момент процесса.

3. Расходный коэффициент (K_n) показывает количество затраченного сырья, материалов или энергии на производство единицы продукта. Его размерность очевидна: [кг сырья / т продукта], [м³ сырья / кг продукта], [кВт-ч / кг продукта]. Расходный коэффициент показывает затраты на производство но не отражает эффективности использования расходуемых компонентов. Эффективность определяется выходом продукта.

4. Выход продукта (η) – отношение количества полученного продукта к теоретически возможному (стехиометрическому, или равновесному, в случае обратимого процесса):

$$\eta = \frac{G_n}{G_{стех}} \quad (4)$$

Выход может также определяться относительно количества исходного сырья

$$\eta = \frac{G_n}{G_0} \quad (5)$$

5. Селективность (избирательность) процесса (S) – отношение количества вещества, превратившегося в целевой продукт (G_p), к общему количеству превращенного исходного вещества (G_n):

$$S = \frac{G_p}{G_0 - G_k} \quad (6)$$

Эта величина, характеризующая сложные процессы, показывает, насколько эффективно протекает процесс в нужном направлении:

Экономические показатели определяют экономическую эффективность производства.

1. Себестоимость продукции (C) – суммарные затраты на получение единицы продукта, складывающаяся из следующих расходов: затраты на сырье, энергию, вспомогательные материалы, единовременные, капитальные затраты, затраты на оплату труда работников. Себестоимость имеет денежное выражение. Общая структура себестоимости C :

$$C = \frac{\sum C_i G_i + k Z_K + Z_T}{G_{II}} \quad (7)$$

где C и G – цена и количество израсходованных сырья, энергии, материалов на производство продукта;

G_{II} – количество произведенного продукта,

Z_K – капитальные затраты,

k – коэффициент окупаемости капитальных затрат (в среднем для химических производств $k = 0,15$ в расчете на годовую производительность G_n),

Z_T – оплата труда.

2. Производительность труда – количество продукции, произведенной в единицу времени (обычно за год) в пересчете на одного работающего.

Эксплуатационные показатели характеризуют изменения, возникающие в химико-технологическом процессе и производстве во время их эксплуатации:

1) надежность (зависит от качества используемого оборудования и правильности его эксплуатации (среднее время функционирования между

отказами или общее время простоя);

- 2) безопасность функционирования;
- 3) управляемость и регулируемость.

Социальные показатели определяют комфортность работы на данном производстве и его влияние на окружающую среду:

- 1) безвредность обслуживания;
- 2) степень автоматизации и механизации;
- 3) экологическая безопасность.

1.2 Материальный и тепловой балансы

Основой для расчета количественных показателей эффективности функционирования любого химического производства служат данные, получаемые из уравнений материального и энергетического балансов [3,7].

Материальный баланс можно представить в виде уравнения, в левой части которого суммируются массы всех участвующих в процессе производства видов сырья и вспомогательных материалов, в правой – массы получаемых продуктов и производственных потерь. Материальный баланс основан на законе сохранения материи, его можно представить также в форме таблицы. В таблице 1 приведен материальный баланс производства фосфора электротермическим восстановлением фосфата кальция коксом (8):



Таблица 1 – Материальный баланс производства фосфора

Приход	кг	%	Расход	кг	%
Апатит (в т.ч. 28 % P_2O_5)	10250	73,5	Фосфор	1000	7,2
Кокс (80 % C)	1330	9,5	Феррофосфор	282	2,0
Песок (95 % SiO_2)	2370	17,0	СО и газы	3668	26,3
			Шлак	9000	64,5
Итого	13950	100	Итого	13950	100

Эффективность энергоиспользования можно оценить с помощью энергетического баланса. Основой для его расчета служит закон сохранения

энергии. Частным случаем энергетического баланса является тепловой баланс. Тепловой баланс может быть представлен в форме таблицы (таблица 2).

Таблица 2 – Тепловой баланс производства фосфора

Приход	кВт · ч	%	Расход	кВт · ч	%
Электроэнергия	18200	100	Тепло на проведение реакции	8450	46,43
			Потери со шлаком	5820	31,98
			Потери с газами	540	2,96
			Потери в атмосферу	3390	18,63
Итого	18200	100	Итого	18200	100

2 Химические производства

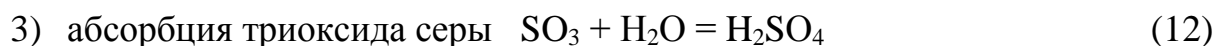
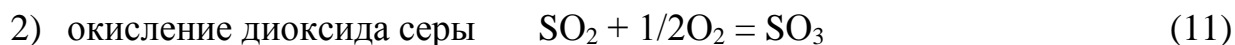
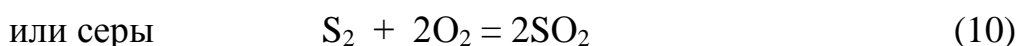
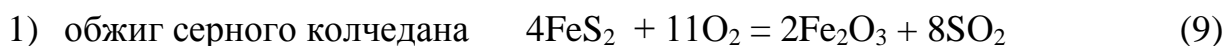
2.1 Производство серной кислоты

Серная кислота – один из многотоннажных продуктов химической промышленности. Среди минеральных кислот серная кислота по объему производства и потребления занимает первое место. Её применяют в различных отраслях народного хозяйства, поскольку она обладает комплексом особых свойств, облегчающих ее технологическое использование. Серная кислота не дымит, не имеет цвета и запаха, при обычной температуре находится в жидком состоянии, в концентрированном виде пассивирует черные металлы. В тоже время серная кислота относится к числу сильных минеральных кислот, образует многочисленные устойчивые соли [1,2,4,5,8].

Сырьем для производства серной кислоты могут быть элементарная сера и различные серосодержащие соединения, из которых можно получить оксид серы (IV). В промышленности около 80 % серной кислоты получают из природной серы и железного (серного) колчедана. Значительное место занимают отходящие газы цветной металлургии, получаемые при обжиге сульфидов цветных металлов и, содержащие диоксид серы. Некоторые производства используют как сырье сероводород, образующийся при очистке серы в нефтепереработке. В общей схеме сернокислотного производства существенное значение имеют две первые стадии – подготовка сырья и его сжигание или обжиг. Их содержание и аппаратное оформление зависят от природы сырья.

2.1.1 Химическая и функциональная схемы производства серной кислоты

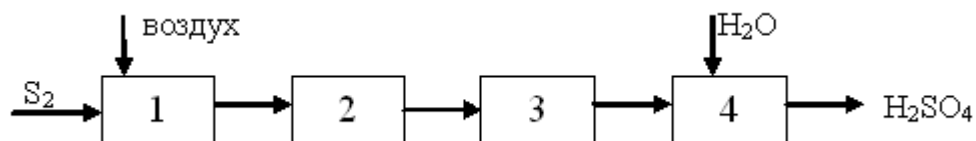
Химическая схема включает в себя несколько реакций:



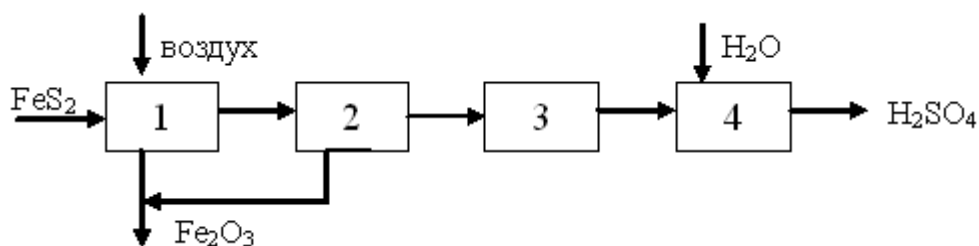
Исходные вещества (минеральное сырье) содержат примеси, и потому

функциональная схема включает в себя стадию очистки газа после обжига.

Функциональные схемы производства серной кислоты из серы



Функциональные схемы производства серной кислоты из серного колчедана

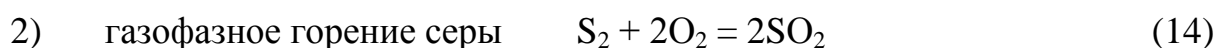


1 – обжиг серосодержащего сырья; 2 – очистка и промывка обжигового газа;
3 – окисление SO_2 ; 4 – абсорбция SO_3

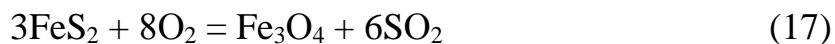
Первая стадия – обжиг – специфична для каждого вида сырья, и далее она будет рассмотрена для колчедана и серы как наиболее распространенных исходных веществ. Стадии окисления и абсорбции, в основном, одинаковы в разных способах получения серной кислоты. Последовательное рассмотрение указанных стадий проведем с позиций принципиальных технологических, аппаратных и режимных решений.

2.1.2 Обжиг серосодержащего сырья

Обжиг железного колчедана (пирита) является сложным физико-химическим процессом и включает в себя ряд последовательно или одновременно протекающих реакций:



При небольшом избытке или недостатке кислорода образуется смешанный оксид железа:



Термическое разложение пирита начинается при температурах около 200 °С с одновременным воспламенением сера. При температурах выше 680 °С интенсивно протекают все три реакции. В промышленности обжиг ведут при 850 – 900 °С. Лимитирующей стадией процесса становится массоперенос продуктов разложения в газовую фазу и окислителя к месту реакции. При этих же температурах твердый компонент размягчается, что способствует слипанию его частиц. Эти факторы определили способ проведения процесса и тип реактора.

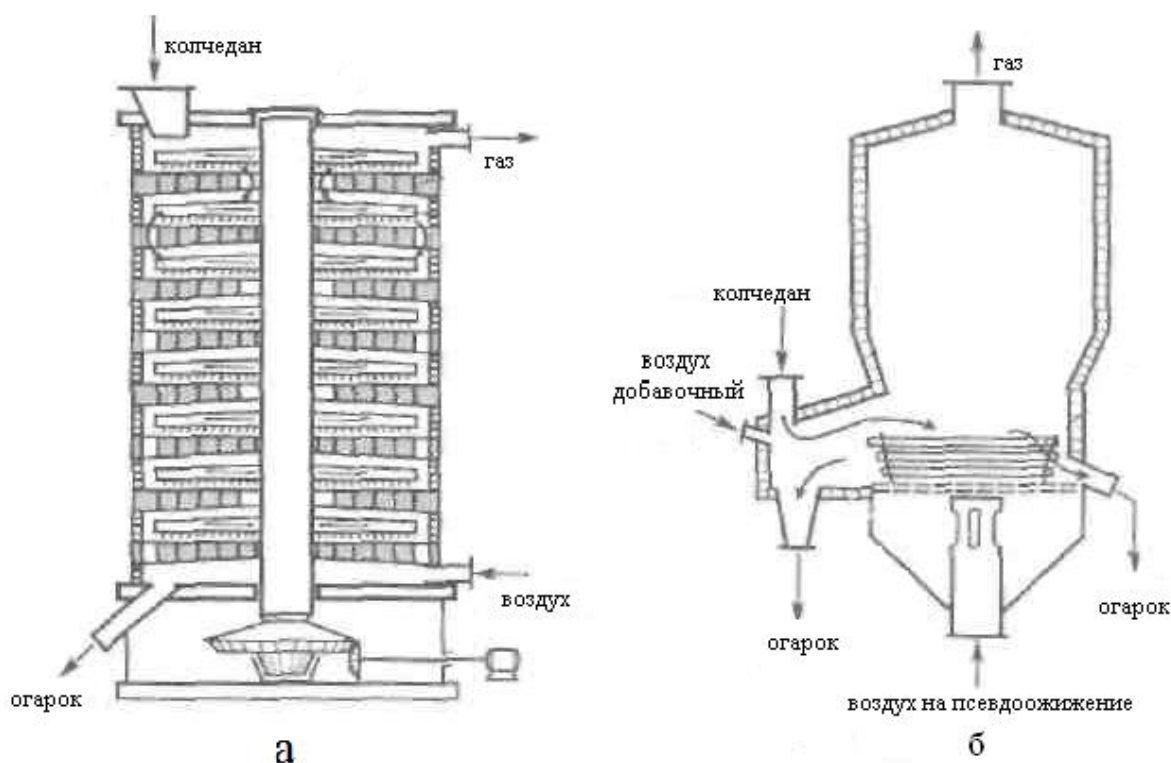


Рисунок 2 – Типы реакторов для обжига серосодержащего сырья в производстве серной кислоты

В производстве серной кислоты изначально использовали полочный реактор (а) (рисунок 2). Такой механический реактор обеспечивает интенсивность процесса, измеряемую количеством колчедана, проходящего через единицу сечения реактора, – не более 200 кг / (м² · ч). В результате образуется обжиговый газ с концентрацией SO₂ 8 – 9 %. Невозможность использования мелких частиц –

основное ограничение реактора.

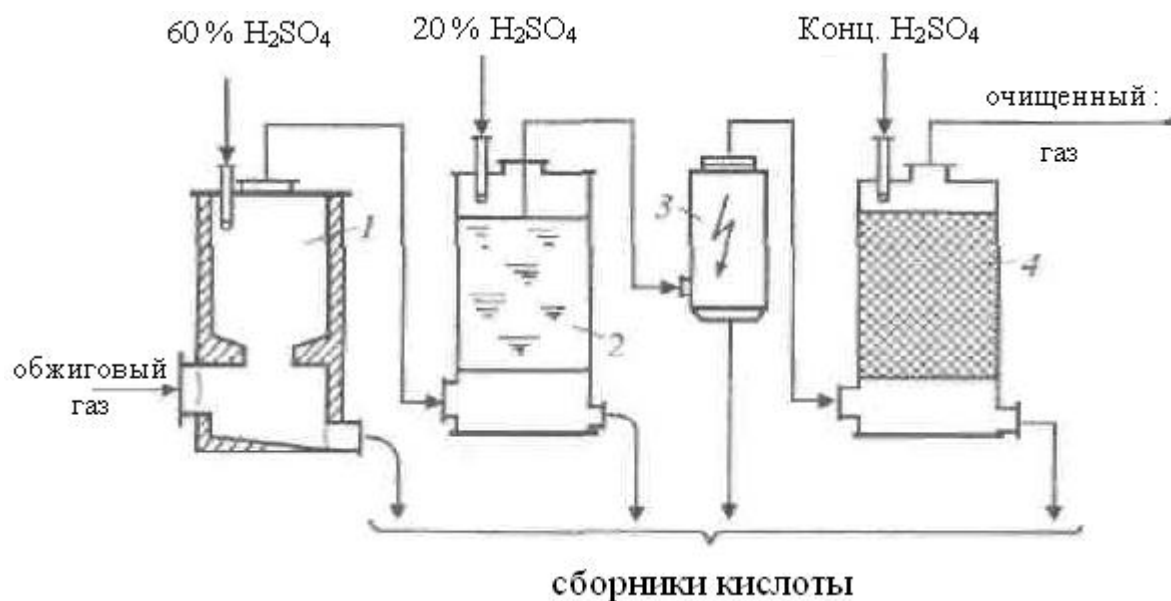
Мелкие частицы можно перерабатывать в кипящем (псевдоожигенном) слое, что реализуется в печах кипящего слоя (печах КС) (б) (рисунок 2). Пылевидный колчедан подается через питатель в реактор. Воздух (окислитель) подается снизу через распределительную решетку со скоростью, необходимой для взвешивания твердых частиц. Их витание в слое предотвращает слипание и способствует хорошему контакту их с газом, выравнивает температурное поле по всему слою, обеспечивает подвижность твердого материала и его переток в выходной патрубок для вывода продукта из реактора. В таком слое подвижных частиц можно расположить теплообменные элементы. Коэффициент теплоотдачи от псевдоожигенного слоя сравним с коэффициентом теплоотдачи от кипящей жидкости, тем самым, обеспечены эффективный теплоотвод из зоны реакции, управление температурным режимом процесса, использование тепла реакции. Интенсивность процесса в печах КС повышается до $1000 \text{ кг} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, а концентрация SO_2 в обжиговом газе достигает 13 – 15 %. Основной недостаток печей КС – повышенная запыленность обжигового газа из-за механической эрозии подвижных твердых частиц.

2.1.3 Промывка газа после обжига

При очистке обжигового (печного) газа из него удаляют пыль, сернокислотный туман и вещества, являющиеся каталитическими ядами. В обжиговом газе содержится до $300 \text{ г} / \text{м}^3$ пыли, которая на стадии контактирования снижает активность катализатора и засоряет аппаратуру, а также туман серной кислоты. Кроме того, при обжиге колчедана одновременно с окислением дисульфида железа окисляются содержащиеся в колчедане сульфиды других металлов. При этом мышьяк и селен образуют газообразные оксиды As_2O_3 и SeO_2 , которые переходят в обжиговый газ и становятся каталитическими ядами для контактных ванадиевых масс. Пыль и сернокислотный туман удаляют из обжигового газа при общей чистке газа, которая включает в себя механическую

(грубую) и электрическую (тонкую) очистки. Механическую очистку газа осуществляют пропуском газа через циклоны (центробежные пылеуловители) и волокнистые фильтры, снижающие содержание пыли в газе до $10 - 20 \text{ г / м}^3$. Электрическая очистка газа в электрофильтрах снижает содержание пыли и тумана в газе до $0,05 - 0,1 \text{ г / м}^3$.

Газы удаляют в промывном отделении, упрощенная схема которого приведена на рисунке 3.



1, 2 – промывные башни, 3 – электрофильтр, 4 – сушильная башня

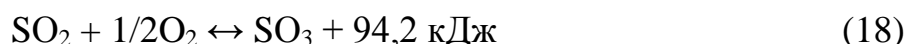
Рисунок 3 – Технологическая схема промывного отделения

В промывной башне 1 обжиговой газ охлаждается от $300 - 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ до $60 - 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и улавливаются остатки пыли. Башня полая, чтобы избежать забивания насадки твердым осадком (пылью), и орошается $50 - 60 \text{ } \%$ серной кислотой для частичного поглощения химических примесей. Разбавленная кислота образует в башне сернокислотный туман с развитой поверхностью, что способствует лучшей абсорбции примесей. Обеспыленный газ отмывается $15 - 20 \text{ } \%$ кислотой от соединений As, F, Se в промывной башне 2 с насадкой. Частицы тумана укрупняются, в результате чего облегчается их удаление вместе со сконденсировавшейся влагой в последующем мокром электрофильтре 3. Эта стадия необходима, так как капли тумана содержат растворенные примеси и вызывают сильную коррозию оборудования. Окончательное удаление остатков

влаги осуществляется в сушильной башне 4, орошаемой концентрированной серной кислотой – хорошо известным водоотнимающим агентом. Очищенный газ поступает в следующее отделение – окисление диоксида серы (IV).

2.1.4 Окисление диоксида серы

Реакция окисления оксида серы (IV) (18) является обратимой, экзотермической, протекает на катализаторе с уменьшением объема. Тепловой эффект реакции при температуре 500 °С $Q_p = 94,2$ кДж / моль:



Необходимые степени превращения (около 99 %) достигаются при температурах 673 – 693 К. Давление сильно не влияет на x_p , поэтому в промышленности процесс проводят при давлении, близком к атмосферному.

Катализаторы окисления SO_2 готовят на основе оксида ванадия (V_2O_5) с добавкой щелочных металлов, нанесенных на оксид кремния.

Компоненты реакционной смеси взаимодействуют с катализатором и образуют соединения, которые и катализируют реакцию. Состав и свойства, в том числе каталитические, образующихся соединений меняются с температурой. На промышленном зерне катализатора окисление тормозится переносом реагентов в порах катализатора. Активность промышленных катализаторов при температурах ниже 680 К очень мала, а выше 880 К происходит их термическая дезактивация. Поэтому рабочий интервал температур эксплуатации большинства катализаторов – 680 – 880 К, а степень превращения в реакторе, определяемая нижней границей этого интервала, составляет 98 %.

Время контакта выбирается, исходя из максимально достижимой конверсии. Пределом такой конверсии является максимальная степень превращения, при которой скорость процесса близка к нулю. Поэтому за время реакции выбирается то минимальное время, при котором степень конверсии практически близка равновесной. Обычно эта величина равна 90 – 95 %, а соответствующее ей время – несколько секунд.

2.1.5 Абсорбция триоксида серы

Абсорбция триоксида серы (19) – последняя стадия процесса, в которой образуется серная кислота:



Взаимодействие SO_3 с водой протекает интенсивно как в жидкой, так и в паровой (газообразной) фазах. Кроме того, серная кислота H_2SO_4 может растворять в себе триоксид серы SO_3 , образуя олеум. Этот продукт удобен для транспортировки, поскольку он не вызывает коррозии даже обычных сталей. Растворы серной кислоты чрезвычайно агрессивны. Олеум является основным продуктом сернокислотного производства.

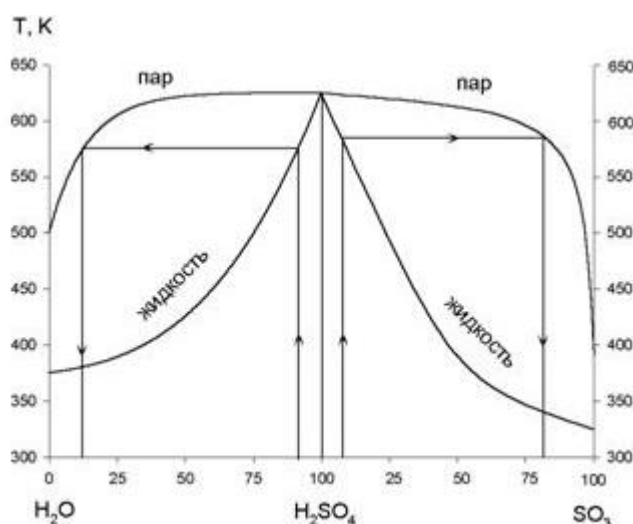


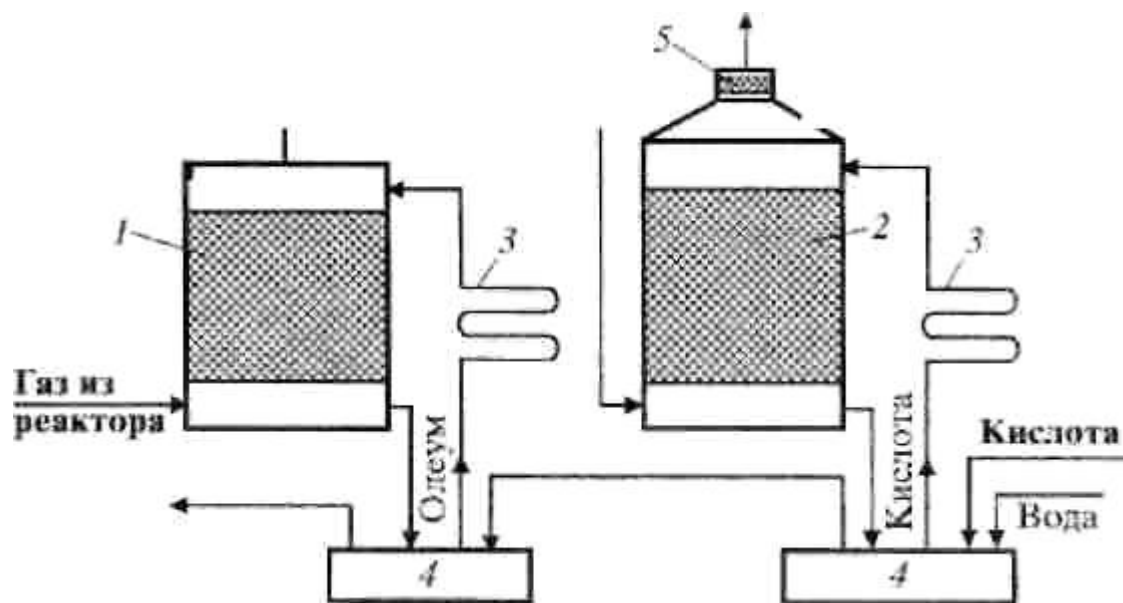
Рисунок 4 – Температуры кипения растворов H_2SO_4 в H_2O и SO_3 в H_2SO_4 и состав пара над растворами (%)

Равновесие «газ-жидкость» для системы « $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$ » представлено на рисунке 4. Особенностью этой системы является то, что в широком интервале концентраций раствора H_2SO_4 в паровой фазе присутствуют почти чистые пары воды (левая часть графика), а над олеумом (раствор SO_3 в H_2SO_4) в газовой фазе преобладает SO_3 (правая часть графика). Одинаковый состав жидкой и паровой фаз (азеотропная точка) реализуется при концентрации серной кислоты 98,3 %. При данной концентрации в газообразной фазе наблюдается минимальное содержание воды. Соответственно, при этой же концентрации происходит минимальное образование серной кислоты в паровой фазе и наиболее полная абсорбция SO_3 .

Если SO_3 поглощать раствором с меньшей концентрацией, то абсорбция в большей степени протекает в паровой фазе – образуется туман серной кислоты, который уйдет из абсорбера с газовой фазой. А это – и потери продукта, и коррозия аппаратуры, и выбросы в атмосферу. Если SO_3 абсорбировать олеумом, то поглощение будет неполным.

На скорость абсорбции влияет температура. С уменьшением температуры растут и растворимость газов (в данном случае SO_3) и скорость реакции в жидкой фазе (в данном случае образование H_2SO_4). При температуре менее 370 К SO_3 поглощается практически на 100 %.

Таким образом, максимально возможное поглощение SO_3 достигается, когда концентрация H_2SO_4 в жидкости близка к азеотропной точке и температура процесса не превышает 350 К. Этим требованиям отвечает двухбашенная (двухстадийная) схема абсорбции (рисунок 5).



1 – олеумный абсорбер, 2 – моногидратный абсорбер, 3 – холодильники, 4 – сборники кислоты, 5 – брызгоотделитель

Рисунок 5 – Технологическая схема двухстадийной абсорбции

Газ, содержащий SO_3 , после реактора последовательно проходит олеумный 1 и моногидратный 2 абсорберы. Другой компонент реакции (H_2O) подается противотоком в моногидратный абсорбер. За счет интенсивной циркуляции абсорбента, в нем можно поддерживать близкую к оптимальной концентрацию

H_2SO_4 – 98,3 %. Техническое название такой кислоты – моногидрат, откуда и название абсорбера. Концентрационные условия абсорбции обеспечивают полное поглощение SO_3 и минимальное образование сернокислотного тумана. Кислота из моногидратного абсорбера поступает в олеумный. В нем циркулирует 20 %-й раствор SO_3 в H_2SO_4 , который частично отбирается как конечный продукт – олеум. Кислота из предыдущего абсорбера – моногидрат – также является продуктом.

Образование серной кислоты и абсорбция триоксида серы – экзотермические процессы. Их тепло снимается в оросительных холодильниках 3 на линии циркуляции жидкости в абсорберах. При температуре менее 100 °С SO_3 поглощается практически на 100 % и диоксид серы практически не абсорбируется. В случае необходимости получения только моногидрата, исключается олеумный абсорбер, и схема становится одностадийной.

2.1.6 Система двойного контактирования и двойной абсорбции (ДК/ДА)

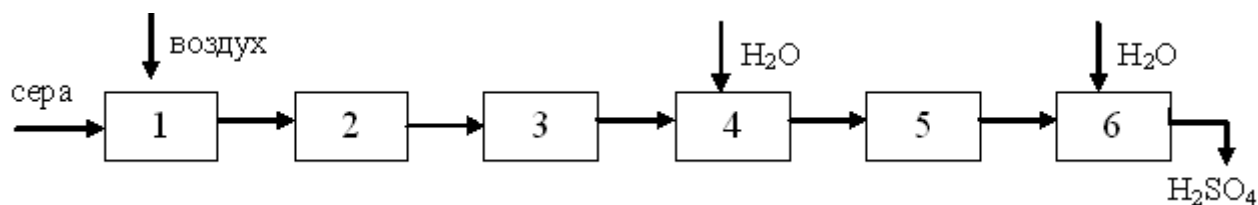
Несмотря на значительную степень превращения (98 %), мощные сернокислотные системы, производящие до 540 т / сут., ежечасно выбрасывают в атмосферу более 300 кг диоксида серы. Под действием солнечной энергии и частиц пыли, выступающих в роли катализатора, в атмосфере SO_2 может окислиться до SO_3 , что приводит к образованию сернокислотных дождей и, как следствие, к экологической катастрофе. Исходя из данных по равновесию реакции окисления SO_2 , увеличить степень превращения можно снижением температуры в последних слоях ниже 610 К или повышением давления более 1,2 МПа. Возможность снижения температуры ограничена активностью имеющихся катализаторов, повышение давления усложняет инженерное оформление процесса, и потому эти методы пока не получили промышленного применения.

Эффективным способом увеличения степени превращения обратимой реакции является удаление ее продукта, что реализуется в системе ДК/ДА.

Подсистема получения сернистого газа (обжиг серосодержащего сырья) принципиально не меняется. Полученный сернистый газ частично окисляется в

первом реакторе, после чего в первой (промежуточной) ступени абсорбции из него удаляется SO_3 . Далее оставшийся SO_2 окисляется во втором реакторе, и газ направляется на вторую абсорбцию. В отсутствие SO_3 окисление SO_2 во втором реакторе будет более полным.

Функциональная схема ДК/ДА

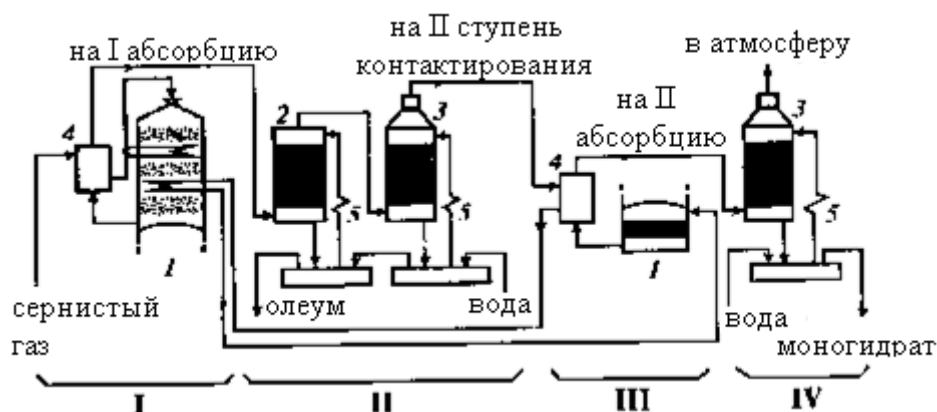


1 – получение SO_2 , 2 – промывка обжигового газа, 3, 5 – первая и вторая системы окисления SO_2 , 4, 6 – первая и вторая системы абсорбции.

В этой схеме для проведения реакции окисления также используют многослойные реакторы с промежуточными теплообменниками, но реакционную смесь приходится нагревать дважды – в первом реакторе и после ее охлаждения для промежуточной абсорбции SO_3 перед вторым реактором. Нагрев осуществляется за счет тепла реакции в промежуточных теплообменниках, как в реакторе в схеме одинарного окисления. Но во второй ступени окисляется низкоконтрированный газ, теплоты реакции недостаточно, и для нагрева реакционной смеси необходимы теплообменники с большой поверхностью. Увеличить количество выделяющегося тепла можно за счет увеличения начальной концентрации SO_2 . Поэтому в системах ДК/ДА используют газ, содержащий не менее 10 % SO_2 . В первом слое во избежание перегрева катализатора температура на входе не должна превышать 695 К, для чего используют низкотемпературные катализаторы. Кроме того, для нагрева газа во втором реакторе частично используют теплоту реакции, выделяющуюся в первом реакторе.

На первой стадии окисления использован трехслойный реактор 1 (рисунок 6). Концентрация SO_2 в поступающем газе не более 9,5 – 10,5 %. Степень превращения на выходе из реактора 90 – 95 %. Промежуточная абсорбция SO_3 включает олеумный 2 и моногидратный 3 абсорберы. После них газ содержит около 0,6 – 1 % SO_2 . Для его нагрева до температуры реакции (690 – 695 К)

используют теплообменник после второго слоя реактора 1. Реакторы первой и второй ступени окисления конструктивно объединены в одном корпусе (на рисунке они показаны отдельно). Степень превращения оставшегося SO_2 составляет примерно 95 %, общая степень превращения 99,6 – 99,8 %. Сравним: если бы не было промежуточной абсорбции, то степень превращения оставшихся 0,6 – 1 % SO_2 в присутствии SO_3 не превысила бы 50 %. Небольшое количество образовавшегося SO_3 полностью поглощается во втором моногидратном абсорбере 3.



1 – реактор (контактный аппарат), 2 – олеумный абсорбер, 3 – моногидратный абсорбер, 4 – выносные теплообменники, 5 – оросительные холодильники; I, III – первая и вторая ступени окисления SO_2 ; II, IV – первая и вторая ступени абсорбции оксида серы (IV)

Рисунок 6 – Технологическая схема системы двойного контактирования и двойной абсорбции

Таким образом, количество непревращенного SO_2 (и, следовательно, выбросов в атмосферу) в системе ДК/ДА уменьшается почти в 10 раз по сравнению с системой однократного контактирования. Но для этого приходится поверхность теплообменников увеличивать в 1,5 – 1,7 раза.

2.1.7 Перспективы развития сернокислотных производств

Мощным средством повышения производительности сернокислотных производств является увеличение концентрации диоксида серы. Высококонцентрированные газы, содержащие до 80 % SO_2 уже начали получать в

производства цветных металлов из их сульфидных руд с применением технического кислорода.

Получение высококонцентрированного сернистого газа позволяет создать энерготехнологические циклические производства серной кислоты из серы и колчедана. Диоксид серы полученный с применением технического кислорода окисляют на 90 % в контактном аппарате с «кипящем слоем» катализатора. При абсорбции SO_3 получают моногидрат и высококонцентрированный олеум. Газ после абсорбции возвращают на контактирование. В реакторе общая степень превращения составляет 99,995 %. Для отвода накапливающегося в результате многократного рецикла азота часть газа после абсорбции пропускают через малогабаритную сернокислотную установку, из которой азот выбрасывается в атмосферу. Интенсивность работы циклической системы, работающей под давлением около 1 МПа, с применением кислорода превышает в десятки раз интенсивность обычных систем. Потери серы с отходящими газами и соответственно выбросы SO_2 и SO_3 в окружающую среду в десятки раз снижены.

Схемы предусматривают генерирование водяного пара (4 МПа) за счет тепла газов обжига, который может быть использован как в самой установке для компенсации затрат энергии на работу насосов и компрессоров, так и в других цехах завода. Тепло сернистых газов после прохождения очередного каталитического слоя можно использовать для предварительного подогрева реагентов на входе в контактный аппарат. Тепло сорбции используется для бытовых нужд.

Важнейшими направлениями развития производства серной кислоты являются:

1. Увеличение мощности аппаратуры при одновременной комплексной автоматизации производства.

2. Интенсификация процессов путем применения реакторов «кипящего слоя» (как на стадии обжига, так и при контактном окислении SO_2), повышенных давлений, более активных катализаторов и использование технического кислорода в процессе окисления.

3. Разработка энерготехнологических схем с максимальным использованием теплоты экзотермических реакций, в том числе циклических систем под давлением.

4. Увеличение степеней превращения на всех стадиях производства для снижения расходных коэффициентов по материалам и сырью и снижение вредных выбросов.

5. Утилизация вредных выбросов из отходящих газов, а также твердых отходов (огарок). Например, нежелательные вредные примеси H_2S и SO_2 из разных потоков можно объединить и подвергнуть концентрированию с целью перевода их в элементарную серу:



Твердый огарок, содержащий оксид железа можно использовать в качестве сорбента для улавливания газов и очистки сточных вод.

Вопросы для самопроверки:

Какой режим реализуется в реакционной зоне полочного контактного аппарата с неподвижным слоем катализатора для окисления SO_2 в SO_3 ?

1. Чем обусловлена необходимость секционирования реакционной зоны (слоя катализатора) в контактном аппарате?

2. Почему процесс окисления SO_2 в промышленных условиях начинают при 420°C ?

3. Какое максимальное содержание SO_2 (в %) в газовой смеси может быть получено при сжигании серы в кислороде воздуха?

4. Зачем в процессе окисления SO_2 используют катализатор?

2.2 Производство аммиака

Азот широко распространен в природе, он является одним из главных элементов белковых тел – растений и животных. В основном он находится в атмосфере в виде свободных молекул. Определено, что над 1 га поверхности Земли находится около 80000 т азота. Однако, растения не могут непосредственно

усваивать атмосферный азот (только простейшие микроорганизмы – бактерии, сине-зеленые водоросли). Для их питания необходимы неорганические соединения, растворимые в воде или в слабых кислотах [1,2,6,7,9].

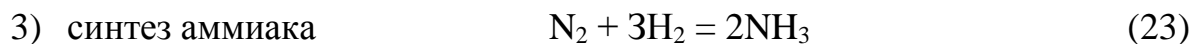
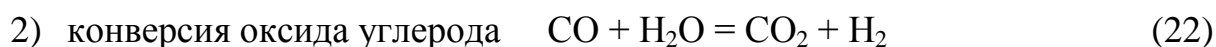
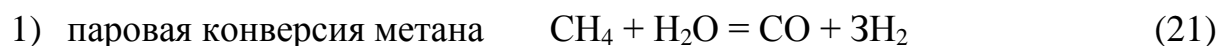
Минеральное сырье применяется для производства азотных удобрений очень ограниченно (единственное промышленное месторождение связанного азота в виде натриевой селитры находится в Чили). Основным сырьевым источником остается азот атмосферы.

В отличие от азота, водород в молекулярном виде почти не встречается в природе. В связанном виде его запасы значительны – вода и органическое сырье (нефть, газ). В настоящее время главным источником водорода являются природный газ (CH_4) и вода.

Получаемый аммиак стал практически единственным источником связанного азота для многочисленных производств азотсодержащих соединений. Ежегодное потребление аммиака составляет десятки миллионов тонн в год. Его использование не ограничено только созданием удобрений. Специалисты насчитывают более 2500 областей применения аммиака.

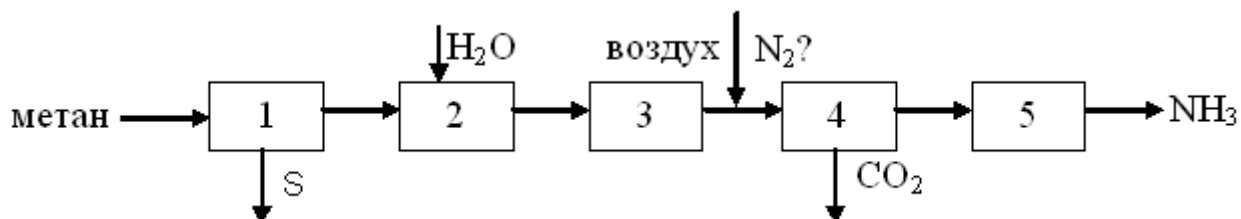
2.2.1 Химическая и функциональная схема производства аммиака

Химическая схема производства аммиака включает следующие реакции:



Все реакции каталитические, в схеме представлены только основные стехиометрические уравнения. Функциональные технологические подсистемы включают в себя очистку природного газа от серосодержащих соединений, являющихся каталитическими ядами, и очистку азотоводородной смеси (ABC) от оксидов углерода.

Функциональная схема производства аммиака



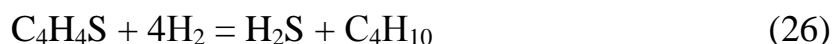
1 – очистка природного газа от серосодержащих соединений, 2 – конверсия метана, 3 – конверсия оксида углерода (II), 4 – очистка от оксидов углерода, 5 – синтез аммиака.

В схеме не показана подсистема получения элементарного азота – вместо нее стоит знак вопроса. При дальнейшем рассмотрении показанных подсистем будет обоснован способ выделения азота из воздуха.

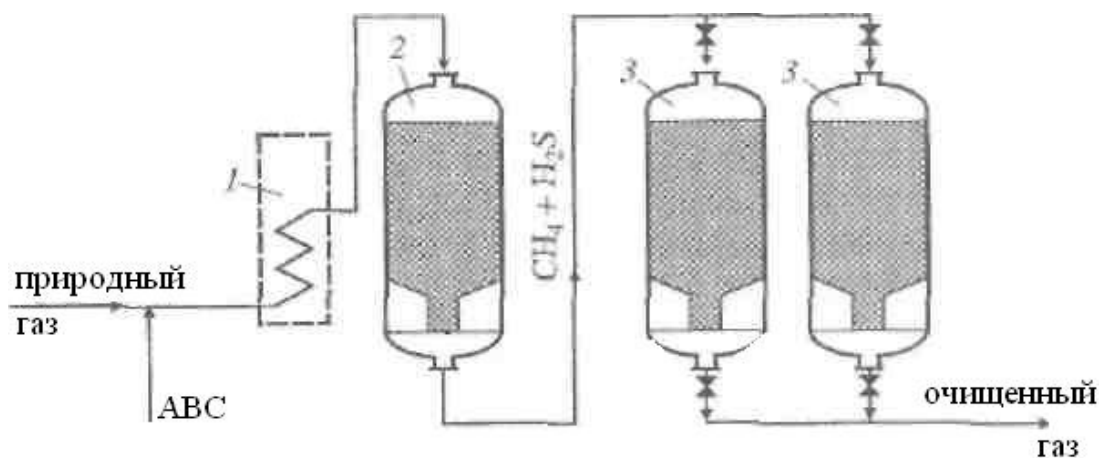
2.2.2 Очистка природного газа от серосодержащих соединений

Природный газ содержит примеси серосодержащих соединений – меркаптаны (RSH), тиофен (гетероциклическое соединение C₄H₄S), сероуглерод (CS₂), сульфиды (R₂S), сероводород (H₂S) и др. Кроме того, газ одорируют, добавляя обладающий сильным запахом этилмеркаптан. Это делается в целях безопасности – утечка взрывоопасного газа должна ощущаться окружающими. Содержание серы незначительно, в среднем – несколько десятков мг/м³. Но сера в любом виде отравляет катализаторы, используемые в производстве аммиака. Ее содержание не должно превышать 0,5 мг / м³.

Для очистки от малых количеств примесей эффективны сорбционные методы, но различные компоненты удаляются разными, специфичными сорбентами. Чтобы избежать многоступенчатой сорбционной сероочистки, все серосодержащие соединения сначала «приводят» в одно состояние – их гидрируют до сероводорода:



Водород для гидрирования в виде азотоводородной смеси, а также со стадий конверсии метана и оксида углерода, подается через огневой подогреватель 1 в реактор гидрирования 2 (рисунок 7).



1 – огневой подогреватель, 2 – реактор гидрирования, 3 – абсорберы

Рисунок 7 – Технологическая схема очистки природного газа от серы

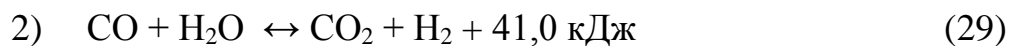
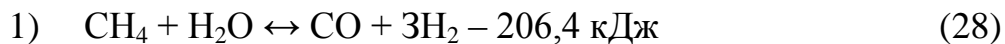
Выходящий газ из реактора гидрирования содержит серу только в виде H_2S и направляется в абсорбер 3, в котором и происходит очистка газа с помощью поглощения оксидом цинка:



Полная, или статическая, сероёмкость промышленного поглотителя при 670 К составляет 28 % от его массы. Поглощение серы происходит послойно в абсорбере, представляющем однослойный реактор с неподвижным слоем зернистого поглотителя. Зона реакции (сорбции) занимает только часть высоты слоя, которая продвигается по слою по мере насыщения сорбента серой. Когда на выходе концентрация превышает допустимую (примерно через 2 – 3 месяца), поток переключают на другой абсорбер, а отработанный поглотитель заменяют свежим. Поскольку при этом не весь сорбент насыщен, то фактическая сероёмкость составляет 15 – 18 %.

2.2.3 Конверсия метана

Взаимодействие метана с водой протекает на никельсодержащем катализаторе и представлено двумя обратимыми реакциями:



Первая реакция эндотермическая, вторая – экзотермическая. Температура будет по-разному влиять на равновесие: благоприятно – для первой и отрицательно – для второй реакций. Поскольку сначала необходимо обеспечить наиболее полное превращение метана, то температуру процесса целесообразно повышать. При этом равновесие второй реакции сдвигается влево. Конверсия метана протекает с увеличением объема, а потому низкое давление будет способствовать более полному превращению метана.

Двукратный избыток водяного пара позволит достичь почти полного превращения (99 %). Такой начальный состав реакционной смеси использован в промышленности.

Как следует из равновесных данных, необходима высокая температура процесса. Катализатор в этих условиях весьма активен, и равновесие достигается быстро.

Осуществляется процесс в трубчатом реакторе. Катализатор находится в трубчатом пространстве, где и протекает реакция. Обогрев осуществляется сжиганием природного газа в факельных инжекционных горелках, расположенных в верхней части межтрубного пространства. Дымовые газы с температурой 1200 – 1300 К отводятся из нижней части реактора. Температура, необходимая для полного превращения метана – 1300 К, а металл, из которого сделаны трубки, допускает нагрев не выше 1180 – 1200 К. Максимальная температура в слое (на выходе) будет ниже: 1080 – 1100 К. Превращение метана не превышает 75 %. Поэтому необходима вторая ступень конверсии, которая представлена адиабатическим реактором (шахтным конвертором). Стенки его футерованы внутри высокотемпературным материалом (бетоном) для предохранения корпуса

от перегрева. Необходимую температуру создают тем, что в реактор подают воздух. Часть метана сгорает в кислороде воздуха, и температура повышается до 1230 – 1280 К. Но с воздухом вводится и азот, необходимый для синтеза аммиака, так что шахтный конвертор выполняет еще и функцию выделения азота из воздуха. Этим разрешен вопрос на функциональной схеме о подсистеме получения азота.

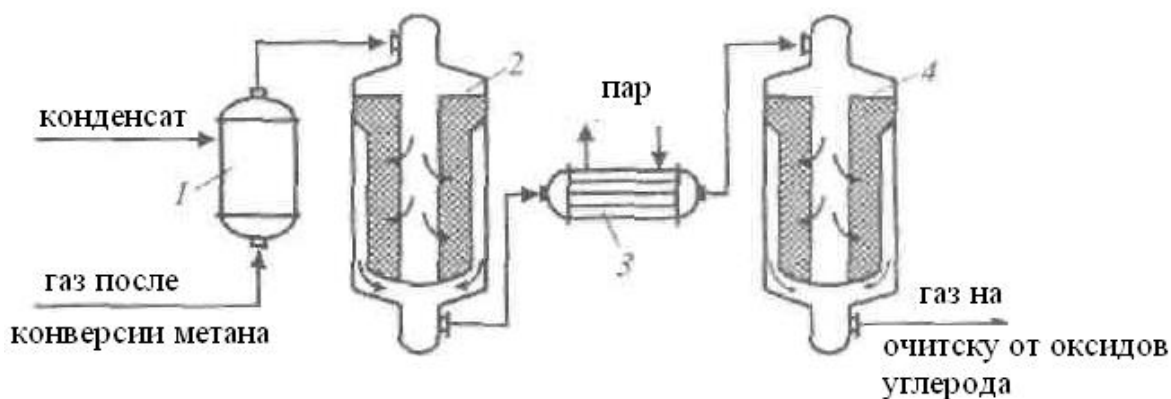
2.2.4 Конверсия оксида углерода (II)

Высокая температура на стадии конверсии метана не позволяет использовать потенциал оксида углерода (II) для получения водорода. Избирательную конверсию CO при низких температурах, исключая обратное протекание конверсии метана, проводят, используя специфическое действие катализатора. Селективными катализаторами конверсии CO являются железохромовый и медьсодержащий катализаторы. Первый активен в области температур 600 – 700 К, второй более активен при 480 – 530 К, но дезактивируется при более высоких температурах.

Конверсия оксида углерода (II) – обратимая экзотермическая реакция:



Реакцию проводят в реакторе с адиабатическими слоями катализатора и



1 – увлажнитель, 2 – реактор с железохромовым катализатором, 3 – котел-утилизатор, 4 – реактор с медьсодержащим катализатором

Рисунок 8 – Технологическая схема конверсии оксида углерода (II)

промежуточным охлаждением между ними.

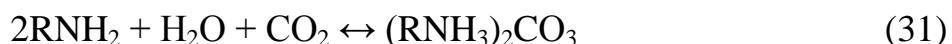
В первом реакторе (слое) (рисунок 8) загружен более термоустойчивый железохромовый катализатор, а во втором – высокоактивный медьсодержащий катализатор. Соотношение пар : газ = (0,6 – 0,7) : 1 и поддерживается увлажнителем. Остаточное содержание СО составляет 0,3 – 0,5 %.

В некоторых схемах промежуточное охлаждение осуществляют впрыском конденсата, и за счет испарения воды температура между слоями снижается. Одновременно увеличивается соотношение пар : газ, т. е. избыток одного из реагентов, и необходимая степень превращения достигается при более высоких температурах. Такая схема могла быть применена в случае загрузки в оба слоя железохромового катализатора.

2.2.5 Очистка от оксидов углерода

Конвертированный газ содержит 17 – 18 % CO_2 и 0,3 – 0,5 % СО. Углекислый газ (CO_2) – балласт для синтеза аммиака, угарный газ (СО) – яд для катализатора.

Диоксид углерода абсорбируют 19 – 21 % водным раствором моноэтаноламина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (МЭА-очистка):

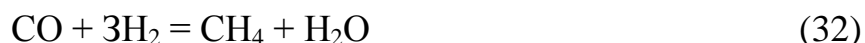


Поглощение CO_2 (карбонизация раствора МЭА) – обратимый процесс. С повышением температуры равновесие сдвигается влево, т. е. возможна регенерация сорбента. Технологическая схема МЭА-очистки включает в себя два основных аппарата – абсорбер и десорбер.

Десорбция происходит при температуре 370 – 380 К. Такая схема «регенерации с рециклом» позволяет в чистом виде выделить примесь и исключить постоянное потребление сорбента. Чистый CO_2 используют в других производствах (получение карбамида, твердой углекислоты и др.).

Раствор МЭА не поглощает оксид углерода (II), и выходящий газ содержит СО. Как примесь его не выделяют, а превращают в метан, безвредный для

катализатора и инертный в процессе синтеза аммиака. Реакцией, обратной конверсии метана (метанирования), СО дезактивируют как катализаторный яд:



Суммарное содержание метана (непревращенного и образовавшегося в метанировании) в синтез-газе составляет 1 %.

2.2.6 Синтез аммиака

Получение аммиака протекает в соответствии с реакцией:



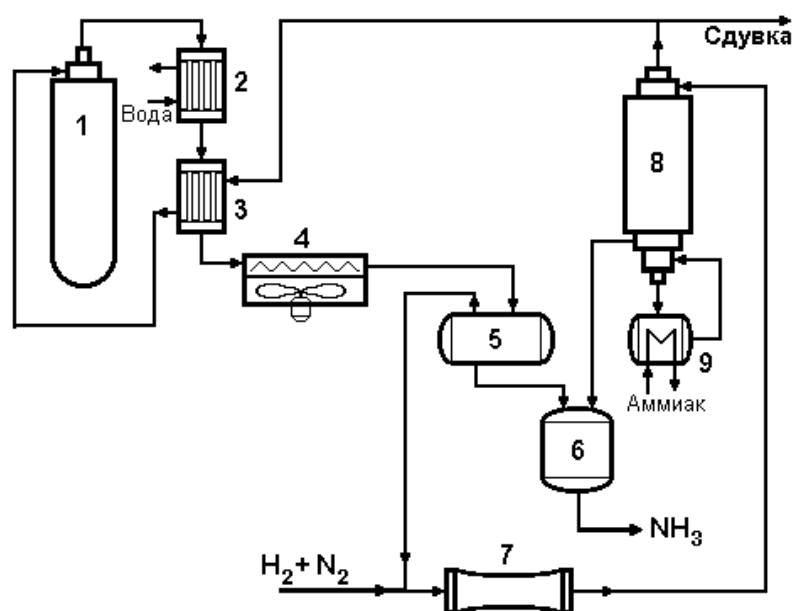
Реакция обратимая, протекает с выделением тепла и уменьшением объема. Согласно принципу Ле-Шателье, при понижении температуры и повышении давления равновесие реакции сдвигается в сторону увеличения содержания аммиака.

Реакция протекает на катализаторе – пористом железе с добавками промотирующих и стабилизирующих элементов (Al, K, Ca). Он активен и термически устойчив в области температур 650 – 830 К. Поэтому промышленно важная область давлений синтеза, при которых степень превращения будет более 20 %, – выше 20 МПа. Техноэкономическое обоснование процесса показало, что оптимальной будет реализация процесса при 30-32 МПа. Повышение давления резко увеличивает затраты на оборудование и компрессию, понижение давления увеличивает затраты, связанные с малым выходом аммиака. Эти условия используются в современных агрегатах производства аммиака.

При выбранных температуре и давлении достигается далеко не полное превращение в реакторе – выходящий газ содержит около 16 % NH_3 (степень превращения 27 – 28 %). Для полноты использования АВС применяют рецикл – после реактора отделяют продукт (аммиак), а непрореагировавшие водород H_2 и азот N_2 возвращают в реактор (рисунок 9).

АВС поступает в реактор 1. Нагретая за счет теплоты экзотермической реакции прореагировавшая реакционная смесь охлаждается в трех

теплообменниках. В первом из них теплообменник 2 газ, состоящий из полученного аммиака и непрореагировавших азота и водорода, охлаждается водой. Во втором теплообменнике 3 газ отдает тепло для подогрева исходной смеси, направляемой в реактор. Окончательное охлаждение происходит в воздушном холодильнике 4, после чего частично сконденсировавшийся аммиак отделяется в сепараторе 5. Жидкий аммиак собирается в сборнике 6 как продукт. Охлаждение до температуры окружающей среды недостаточно для полного выделения аммиака, и газ из сепаратора направляется в конденсационную колонну 8. В ней газ охлаждается до $-3 \div -2$ градусов, и полученный аммиак отделяют от газа, в котором его остается 3 – 5 %, и направляют в сборник 6. Охлаждение осуществляется за счет испарения жидкого аммиака в испарителе 9 (подобно аммиачному холодильнику). Испаритель может быть совмещен конструктивно с конденсационной колонной. Оставшийся холодный газ подогревают в теплообменнике 3 и возвращают в колонну синтеза 1. Обеспечивают циркуляцию потока циркуляционным компрессором 7, в который перед этим добавляют свежую азотоводородную смесь.



- 1 – реактор синтеза аммиака, 2, 3 – теплообменники, 4 – воздушный холодильник, 5 – сепаратор, 6 – сборник аммиака, 7 – циркуляционный компрессор, 8 – конденсационная колонна, 9 – испаритель (аммиачный холодильник))

Рисунок 9 – Технологическая схема синтеза аммиака из ABC

В поступающей реакционной смеси содержится до 1,4 % инерта (метана и аргона, попадающих с воздухом). Не выходясь с продуктом, инерты будут накапливаться в рецикле. Содержание их в циркулирующем газе поддерживают на уровне 16 % путем вывода (отдувки) части газа.

Реакция синтеза аммиака – обратимая экзотермическая, поэтому необходим отвод тепла из реакционной зоны, чтобы температура была близка к оптимальной теоретической. Это реализуют или в многослойном реакторе с промежуточным теплообменом, или в трубчатом реакторе с охлаждением.

В трубчатом реакторе теплота из реакционной зоны отводится к свежей реакционной смеси – это автотермический реактор. Катализатор располагают в межтрубном пространстве. Газ поступает в трубки, нагревается и по выходе из них поворачивает противотоком в слой катализатора.

В многослойном реакторе процесс проводится адиабатически в нескольких слоях с промежуточным охлаждением. Конструкцию реактора можно сделать более компактной, если температуру между слоями снижать вводом холодного газа. Регулируя величину поддува, режим процесса приближают к теоретическому. В последнее время данная конструкция реактора получила широкое распространение.

Во всех типах реакторов предварительный нагрев газа в теплообменнике происходит потоком, выходящим из слоя катализатора. Все элементы реактора: слои катализатора, смесители, теплообменники располагаются в одном корпусе высокого давления. Поступающий холодный газ проходит в узком кольцевом пространстве вдоль стенок, предохраняя их от нагрева. Это сохраняет прочность корпуса, несущего нагрузку высокого давления.

Из-за внешнего вида современных реакторов, представляющих вертикально стоящие цилиндрические аппараты с внутренним диаметром 2400 мм, толщиной стенок – 265 мм, высотой – 19,4 м, их называют колоннами синтеза аммиака.

2.2.7 Основные направления в развитии производства аммиака

1. Объединение азотной промышленности с промышленностью основного органического синтеза на базе применения природного газа и газов нефтепереработки в качестве сырья.

2. Укрупнение всего производства в целом, и отдельных его подсистем.

3. Разработка процессов на основе более активных каталитических систем и снижения за счет этого давления в процессе.

4. Применение колонн синтеза с «кипящим слоем» катализатора.

5. Дальнейшее совершенствование систем рационального использования тепла.

Для последней проблемы можно использовать энерготехнологическую систему в производстве аммиака. Сжатие вначале природного газа на стадии конверсии до 4,5 МПа, а затем аммиачно-воздушной смеси до 30 – 32 МПа, ее циркуляция в подсистеме синтеза осуществляется помощью мощных турбокомпрессоров. Кроме того, в энергетической системе имеется еще ряд линий. Общее потребление энергии составляет 880 – 900 кВт · ч / т (NH₃). Ключевым является компрессор аммиачно-воздушной смеси с частотой вращения около 11000 об. / мин, потребляющий более половины энергии всего производства аммиака. Применение для привода этого компрессора электродвигателя практически невозможно. Поэтому для этой цели используется энергоноситель – пар с высокими параметрами: давлением до 10 МПа и температурой 720 – 740 К. Для привода других компрессоров используют также паровые турбины на энергоносителях с меньшими параметрами. В производстве аммиака используется высокопотенциальные технологические потоки: конвертированный газ и дымовые газы после конверсии метана. Но их энергии и потенциала недостаточно для образования пара с высокими параметрами. Необходим дополнительный высокотемпературный источник энергии. Им является вспомогательный котел с огневым обогревом, установленный в газоходе после трубчатой печи. Пар, получаемый в котлах, утилизаторах, в линиях технологических потоков и в

дополнительном котле, собирается в паросборнике и оттуда распределяется на паровые турбины-приводы компрессоров. Таким образом, производство аммиака становится автономным по энергетическому пару, но для его выработки используется свои вторичные энергетические ресурсы, потребляя также дополнительные количества топлива – природный газ.

Вопросы для самопроверки:

1. С какой целью проводится гидрирование серосодержащих соединений?
2. Как влияют температура и давление на степень превращения метана в процессе паровой конверсии природного газа?
3. Какой начальный состав реакционной смеси на стадии конверсии метана используется в промышленности (соотношение пара к газу)?
4. Почему необходима очистка от оксидов углерода. Чем и как удаляется диоксид углерода?
5. Почему процесс дезактивации СО называется метанированием?
6. Как влияют температура и давление на выход аммиака в процессе синтеза?
7. Для чего в технологической схеме синтеза аммиака применяют рецикл?
8. Почему реакторы синтеза аммиака называют колоннами, и какой тепловой режим в них применяется?

2.3 Производство азотной кислоты

Чистая азотная кислота – бесцветная жидкость, замерзающая при минус 41°C, кипящая при 86 °C. Максимальная температура кипения 121,9 °C имеет раствор содержащий 68,4 % HNO_3 и представляющий собой азеотропную смесь. Азотная кислота – очень сильный окислитель. Многие органические вещества при действии азотной кислоты разлагаются, а некоторые способны воспламеняться. Особенно сильна как окислитель разбавленная азотная кислота. Концентрированная азотная кислота пассивирует такие металлы как железо. На этом основано применение стали как конструкционного материала в производстве

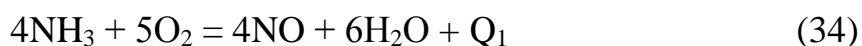
азотной кислоты [1,2,7,9].

В 1914 г. разработан и в 1916 г. пущен в эксплуатацию цех по получению азотной кислоты на основе аммиака коксового газа в г. Юзовка (сейчас Донецк). Создание велось под руководством русского инженера И.И.Андреева. В настоящее время получение азотной кислоты из аммиака – основной способ ее производства. Азотная кислота по значению и объему производства занимает второе место после серной. Промышленность производит азотную кислоту двух видов: слабую (50 – 60 % HNO_3) и концентрированную (96 – 98 % HNO_3).

2.3.1 Химическая и функциональная схемы производства азотной кислоты

Сырьем для производства азотной кислоты являются синтетический аммиак, кислород воздуха и вода. Химическая схема представлена следующими реакциями:

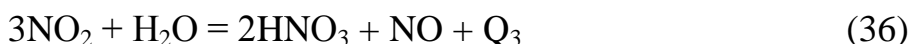
- 1) окисление аммиака кислородом воздуха:



- 2) доокисление оксида азота (II) до оксида азота (IV):

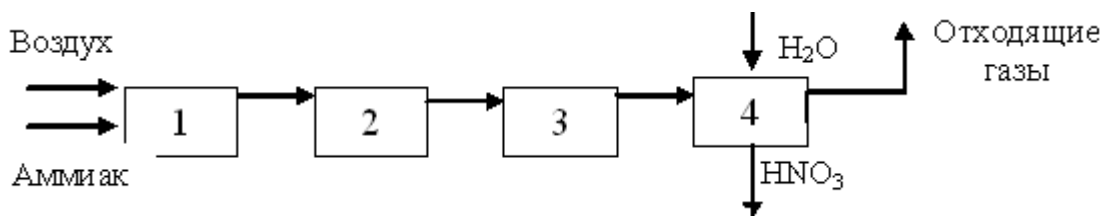


- 3) поглощение оксида азота (IV) водой с образованием азотной кислоты:



Одновременно с третьей реакцией проводят вторую, так что весь NO_2 можно превратить в HNO_3 . Все реакции экзотермические.

Функциональная схема производства азотной кислоты



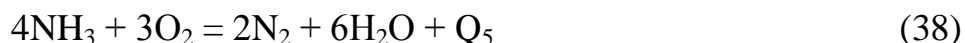
1 – окисление аммиака, 2 – охлаждение газов, 3 – окисление оксида азота, 4 – абсорбция нитрозных газов.

Исходя из химической схемы, функциональная схема включает подсистемы окисления аммиака, последующее охлаждение газов, окисление оксида азота и

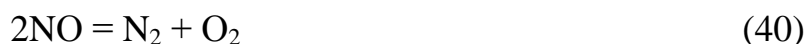
абсорбцию образовавшихся нитрозных газов водой.

2.3.2 Окисление аммиака

При окислении аммиака кроме основной реакции (37) могут протекать параллельные побочные процессы (38, 39).



и последовательная реакция



Поэтому одной из проблем увеличения выхода азотной кислоты является создание такого катализатора, который бы действовал избирательно на основную реакцию, мало влияя на побочные реакции. В производстве азотной кислоты в качестве катализаторов используются платиноидные катализаторы (платиновые, платино-родиевые и платино-палладий-родиевые сплавы с содержанием платины 81 – 92 %).

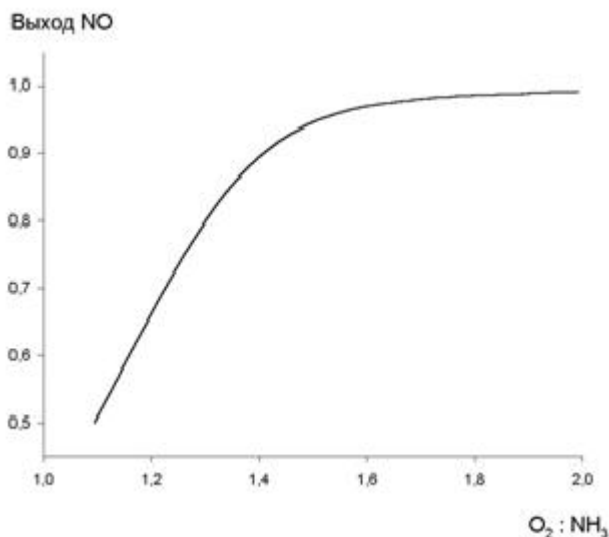


Рисунок 10 – Зависимость выхода оксида азота (II) от соотношения $\text{O}_2 : \text{NH}_3$

Основная реакция – очень быстрая и протекает во внешнEDIффузионной области, причем процесс лимитируется диффузией кислорода к поверхности катализатора. Это обуславливает повышенную по сравнению с кислородом концентрацию аммиака на поверхности катализатора и повышение удельного веса побочных реакций неполного окисления с образованием азота и закиси азота. Поэтому необходим значительный избыток кислорода у поверхности, чтобы

вытеснить из нее аммиак. Тогда его окисление будет более глубоким до NO.

Влияние соотношения $O_2 : NH_3$ в потоке на выход NO показано на рисунке 10.

При соотношении $O_2 : NH_3$ более 1,8 селективность по NO достигает постоянной максимальной величины, близкой к 100 % и далее практически не меняется.

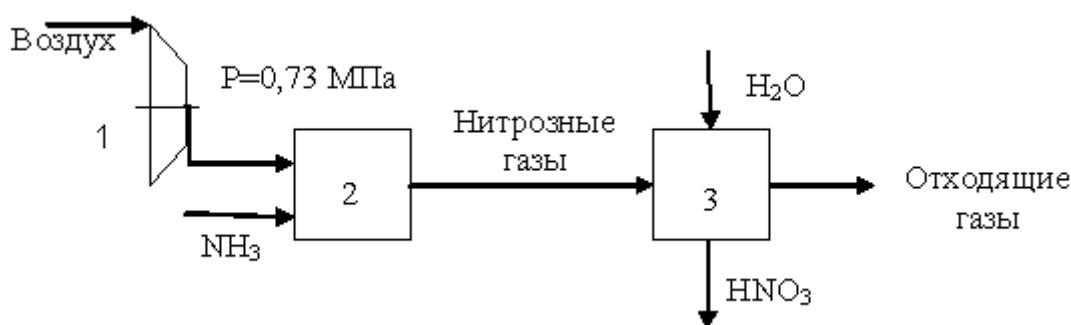
При выборе соотношения $O_2 : NH_3$ руководствуются зависимостью выхода NO от этого соотношения, связанной с лимитированием процесса диффузией кислорода к поверхности катализатора. Оптимальными значениями $O_2 : NH_3$ является величина 1,8 – 2,0, что соответствует содержанию аммиака в аммиачно-воздушной смеси 9,5 – 10,5 (об. %). Следует учитывать, что при обычной температуре смесь аммиака с воздухом взрывается в интервале 16 – 27 (об. %), а при увеличении температуры и давления предел взрываемости расширяется.

Высокая селективность катализаторов позволяет в условиях оптимальных давлений, температур и соотношения $O_2 : NH_3$ достигать 97 – 98 % выхода NO при практически полной конверсии аммиака. Поскольку NO при увеличении времени контактирования может далее разлагаться на элементарные N_2 и O_2 , то за время контакта выбирается то минимальное время, при котором достигается практически полная конверсия и которое обеспечивает минимальный объем реактора в условиях практически полного превращения NH_3 . Это время составляет $(1-2) \cdot 10^{-1}$ с.

Давление является фактором ускорения процесса, так как является движущей силой внешней диффузии. Вместе с тем, с ростом давления наблюдается снижение выхода оксида азота (II). Поэтому давление является оптимальной величиной, сочетающей взаимно противоположные требования увеличения производительности и уменьшения габаритов установки и повышение выхода NO. Следует также иметь в виду, что при повышении давления существенно возрастает унос мельчайших частиц платины с газами, что удорожает товарную кислоту, т.к. платина имеет высокую стоимость, а процесс ее улавливания из нитрозных газов после контактного аппарата весьма сложен и не обеспечивает полноту компенсации потерь. На современных установках большой мощности оптимум давления составляет 0,4 – 0,7 МПа.

Широкое распространение получил разработанный в России процесс под

давлением 0,73 МПа (рисунок 11).

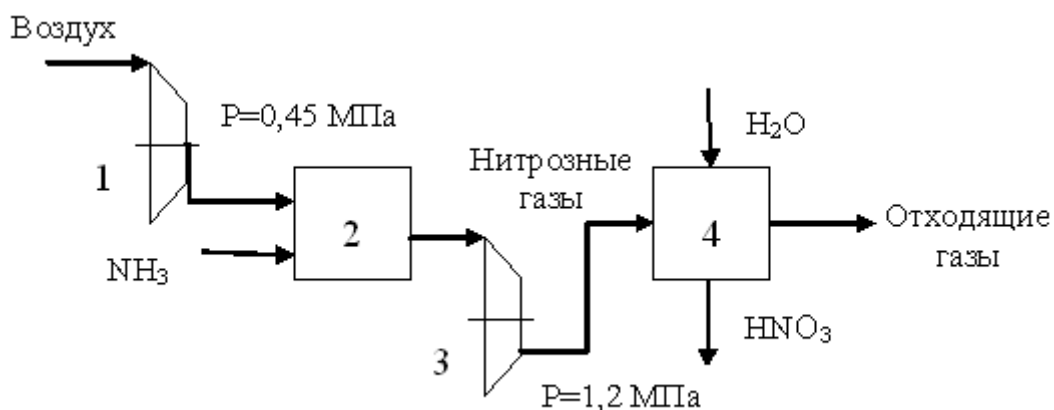


1 – воздушный компрессор, 2 – система окисления аммиака; 3 – система абсорбции нитрозных газов

Рисунок 11 – Получение азотной кислоты под давлением 0,73 МПа

Данное давление выбрано из условий оптимальности химико-технологической системы в целом. Увеличение давления значительно улучшает абсорбцию оксида азота (IV) водой: вместо 6 – 8 абсорбционных колонн, используемых при атмосферном давлении, при 0,7 МПа достаточно одной колонны. Уменьшаются габариты остального оборудования.

При повышенном давлении можно создать энерготехнологическую систему, замкнутую по энергетике. Последние разработки – схема при двух давлениях (система АК-72) (рисунок 12).



1 – воздушный компрессор, 2 – система окисления аммиака, 3 – компрессор нитрозных газов, 4 – система абсорбции нитрозных газов

Рисунок 12 – Система АК-72 в синтезе азотной кислоты

Окисление аммиака проводят при 0,4 – 0,45 МПа, затем нитрозный газ

сжимают до 1 – 1,2 МПа перед абсорбцией. Очевидно, что условия для основных процессов – окисления и абсорбции – лучше, чем при едином давлении, хотя это требует использования специального компрессора, работающего с нитрозным (сильно корродирующим) газом (при едином давлении используют только воздушный компрессор).

2.3.3 Окисление оксида азота (II)

Окисление оксида азота (41) – гомогенная обратимая экзотермическая реакция:



При температурах ниже 400 К равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования NO_2 . Реакция может протекать везде – в трубопроводах, теплообменниках и в других аппаратах.

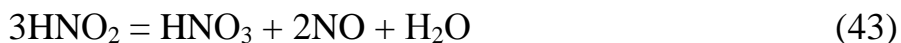
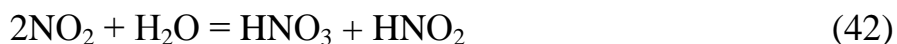
Давление значительно ускоряет реакцию. Реакция протекает не очень быстро. Потому устанавливают окислитель – полый аппарат, обеспечивающий необходимое время пребывания реакционной смеси для завершения реакции.

Реакция окисления NO – экзотермическая, поэтому необходимо дополнительное охлаждение нитрозного газа. При охлаждении конденсируется вода – ее образуется в 1,5 раза больше, чем подано аммиака. Конденсирующаяся вода будет взаимодействовать с нитрозным газом, образуя азотную кислоту. Целесообразно сократить время контакта газа с водой, поэтому используют специальный скоростной теплообменник-конденсатор. В нем образуется 30% кислота. Ее направляют в соответствующее этой концентрации сечение абсорбционной колонны.

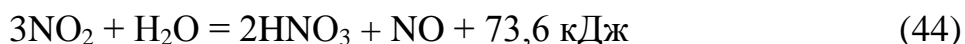
2.3.4 Абсорбция оксидов азота

Все оксиды азота, за исключением NO взаимодействуют с водой с образованием азотной кислоты. Поглощение оксидов азота с водой протекает через две макростадии – физическое растворение этих газов в воде и последующее их

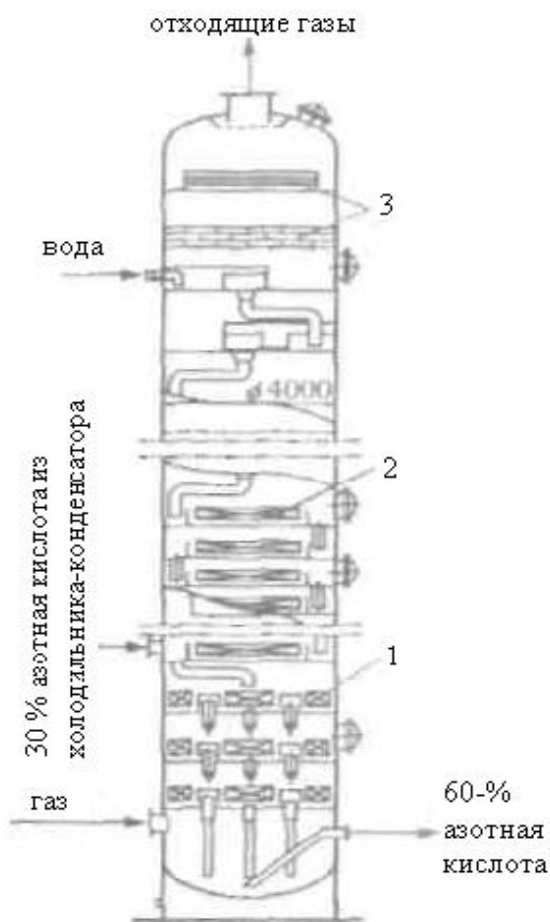
химическое взаимодействие с водой с образованием азотной и азотистой кислот (42). Азотистая кислота является малоустойчивым соединением и распадается на азотную кислоту, оксид азота (II) и воду (43).



Суммарно абсорбция представлена уравнением:



Взаимодействие NO_2 с H_2O – реакция быстрая, так что почти достигается равновесие между HNO_3 в жидкости и NO_2 в газе. Последующее окисление NO (и в газовой, и в жидкой фазах) протекает медленнее. Необходимо определенное время для его завершения и пространство, где будет протекать окисление NO. Для



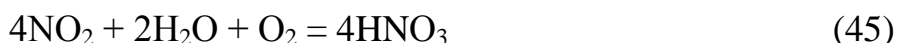
1 – ситчатые тарелки, 2 – теплообменные элементы, 3 – брызгоотбойники

Рисунок 13 – Схема абсорбционной колонны в синтезе азотной кислоты

полноты поглощения в абсорбционной колонне необходим противоток жидкой и газовой фаз. Поэтому реактор образования азотной кислоты – абсорбционная колонна (диаметром – 4 м, высотой – 20 м) с переливными ситчатыми тарелками (рисунок 13). Пространство между тарелками работает как газожидкостный окислитель основного количества выделившегося NO. Барботаж в невысоком (на тарелке) слое жидкости обеспечивает интенсивный массообмен с газом, способствуя поглощению компонентов газовой смеси и тем самым образованию HNO_3 и жидкофазному окислению NO.

Достаточно большой объем газовой фазы между тарелками позволяет достичь высоких степеней газожидкостного окисления NO в NO_2 , можно считать, что в

абсорбционной колонне протекает превращение, описываемые следующим брутто-уравнением:



Для отвода избыточного тепла на тарелках установлены плоские змеевидные холодильники с циркулирующей в них водой.

Повышение давления способствует большему поглощению NO_2 и увеличению концентрации образующейся кислоты: 47 – 49 % HNO_3 при 1 ат, 58 % – при 7 ат, до 62 % при 11 ат.

После абсорбции отходящие газы содержат 0,1 % оксидов азота и должны быть очищены. При атмосферном давлении и низкой температуре образуется димер диоксида азота N_2O_4 – газ буро-желтого цвета.

Очистку газов от оксидов азота осуществляют каталитическим восстановлением их до N_2 (46). Восстановителем может служить аммиак или метан (природный газ).

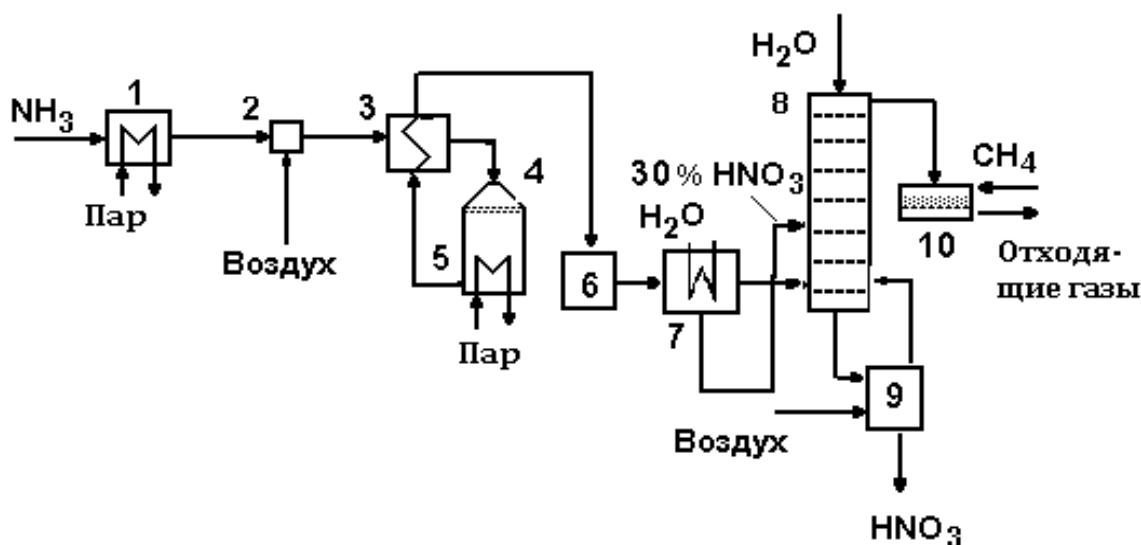


2.3.5 Технология процесса

Современные установки, работающие под повышенным давлением (от 0,2 до 1 МПа) разработаны по принципу энерготехнологических схем, в которых энергия отходящих газов (связанная с их высокой температурой и давлением) и теплота реакции окисления аммиака, используются для сжатия воздуха и нитрозных газов, а также получения технологического пара. Этими же схемами предусмотрено более полное использование низкопотенциальной энергии. Принципиальная технологическая схема получения разбавленной азотной кислоты под повышенным давлением приведена на рисунке 14.

Аммиак испаряется и подогревается в испарителе (1) и поступает в смеситель (2). Туда же направляется воздух, который предварительно очищается и сжимается компрессором до давления 0,73 МПа. Полученная аммиачно-воздушная смесь нагревается в теплообменнике (3) и поступает в контактный аппарат (4). В

контактном аппарате протекает окисление аммиака кислородом воздуха. Тепло реакции идет на выработку пара в котле-утилизаторе (5) и подогрев исходной аммиачно-воздушной смеси.



1 – испаритель аммиака, 2 – смеситель аммиака с воздухом, 3 – теплообменник, 4 – контактный аппарат, 5 – котел-утилизатор, 6 – окислитель нитрозных газов, 7 – холодильник-конденсатор, 8 – абсорбционная колонна, 9 – отбелочная колонна, 10 – реактор каталитической очистки

Рисунок 14 – Упрощенная технологическая схема производства азотной кислоты под давлением 0,73 МПа

В аппарате (6) проводится окисление NO до NO₂. В холодильнике конденсаторе (7) нитрозные газы охлаждаются дополнительно, при этом конденсируется вода и образуется некоторое количество слабой азотной кислоты (30 %). Жидкость и нитрозные газы из холодильника конденсатора подаются в абсорбционную колонну (8), где происходит доокисление нитрозных газов и получение товарной азотной кислоты. Образовавшаяся азотная кислота насыщена оксидами азота, которые удаляются в отбелочной колонне (9) путем их десорбции при пропускании воздуха. Выходящий из абсорбционной колонны газовый поток поступает в реактор каталитической очистки. Очищенный газ выбрасывается в атмосферу.

Вопросы для самопроверки:

1. Почему концентрация аммиака в исходной смеси в производстве азотной

кислоты не превышает 11 %?

2. Как влияет понижение температуры на процесс абсорбции оксидов азота водой?

3. В чем отличие получения азотной кислоты под давлением 0,73 МПа и системы АК-72?

4. Из каких соображений выбирают давление выше атмосферного в производстве азотной кислоты?

5. Как происходит санитарная очистка отходящих газов от оксидов азота в производстве азотной кислоты?

6. Влияние соотношения $O_2 : NH_3$ в потоке на выход NO ?

2.4 Производство фосфорной кислоты

Фосфорная кислота H_3PO_4 является важным промежуточным продуктом в производстве концентрированных фосфорсодержащих удобрений. Кроме того, фосфорная кислота применяется в производстве различных технических солей, разнообразных фосфорорганических продуктов, в том числе инсектицидов, полупроводников, активированного угля (сульфоуголь для удаления накипи и умягчения воды), ионообменных смол, а также для создания защитных покрытий на металлах. Очищенная, или так называемая пищевая, фосфорная кислота используется в пищевой промышленности, в изготовлении кормовых концентратов и фармацевтических веществ [1,3,7,11].

Фосфатное сырье представлено группой фосфатных руд – апатитов и фосфоритов, представляющих собой сложную смесь минералов, содержащих от 3 – 5 % до 25 – 30 % P_2O_5 . Основное количество фосфора входит в минералы апатитовой группы. Их общая формула $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX$, где X представлен фтором, хлором или гидроксил-ионом. Наиболее распространен фторапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ или $Ca_5(PO_4)_3F$. Фосфор извлекают разложением минерального сырья. В настоящее время наибольшее распространение получило кислотное разложение руд, содержащих более 25 % P_2O_5 . Фосфорная кислота образуется

непосредственно при растворении руды, т.е. прямым извлечением, экстракцией соединений фосфора. Отсюда название продукта – экстракционная фосфорная кислота (ЭФК). Из более бедных руд получают термическую фосфорную кислоту; этот процесс основан на восстановлении фосфора из природных фосфатов коксом при высоких температурах и дальнейшем получении H_3PO_4 из фосфора.

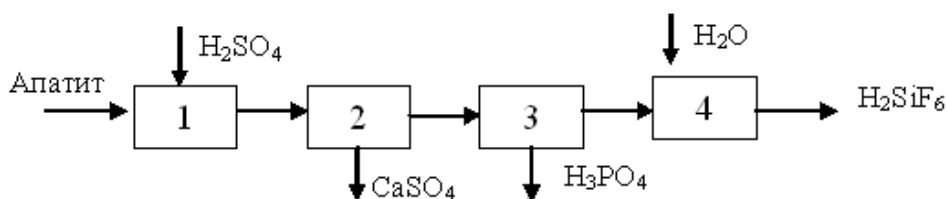
2.4.1 Химическая и функциональная схемы производства ЭФК

Сложность состава исходного сырья, которое не может быть унифицировано, приводит к многовариантности технологических схем его переработки. Одним из хорошо изученных процессов является сернокислотное разложение апатитового концентрата, получаемого обогащением хибинской апатит-нефелиновой руды (47) (Кольский полуостров), содержащего около 39 % P_2O_5 . Его разложение – гетерогенная реакция «жидкость – твердое». Химическая схема представлена реакцией:



Примеси кальция и фтора сразу выделяются в реакторе. Первая выпадает в осадок в виде фосфогипса ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), а вторая уходит в газовую фазу в виде фтористого водорода HF.

Функциональная схема производства ЭФК



1 – разложение апатита, 2 – отделение фосфогипса, 3 – упаривание фосфорной кислоты, 4 – очистка отходящих газов.

2.4.2 Сернокислотное разложение апатита

На скорость реакции (47) влияет отвод продуктов – ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} – от поверхности частиц в раствор, и чем меньше концентрация Ca^{2+} в растворе, тем

скорость растворения будет больше.

Одновременно с растворением апатита происходит образование твердого CaSO_4 , который плохо растворим. Связывание Ca^{2+} в CaSO_4 , т.е. выделение его из раствора, будет увеличивать скорость растворения апатита. Увеличение концентрации серной кислоты, т.е. ионов SO_4^{2-} , фактор благоприятный, но SO_4^{2-} вызывает осаждение Ca^{2+} не только в виде отдельной фазы в растворе, но и на поверхности частиц апатита. Образующаяся корка CaSO_4 сначала замедляет растворение, а затем полностью блокирует поверхность, и растворение практически прекращается. Поэтому предъявляются жесткие требования к процессу сернокислотного разложения – строгое поддержание концентрации H_2SO_4 (70 – 75 %) в реакторе и ее однородность по объему реактора.

Реакционный узел представляет собой последовательность секций с интенсивным перемешиванием реагентов в каждой из них и перетоком между ними для организации движения реакционной массы по каскаду. Перемешивание должно предотвратить расслоение на твердую и жидкую фазы. В первых секциях происходит в основном растворение апатита. Остальные секции работают как дозреватели, в них формируются кристаллы CaSO_4 . Между последней и первой секциями организован интенсивный рецикл (при кратности циркуляции 20 и более), назначение которого складывается из следующих задач:

- 1) устранение локального пересыщения раствора в зоне ввода реагентов;
- 2) подача в первую секцию кристаллов CaSO_4 в качестве центров кристаллизации, облегчающих связывание Ca^{2+} в самом начале растворения;
- 3) создание однородных условий в секциях для растворения сырья и роста кристаллов (роль перемешивания в объеме всего реактора).

Для создания благоприятных условий, заключающихся в поддержании определенной балансовой концентрации ионов SO_4^{2-} кислота подается порциями: сначала для растворения в первой секции экстрактора, а затем для формирования кристаллов при небольшом избытке SO_4^{2-} . В таком случае степень разложения апатита достигает 97 % и выше; образуются крупные кристаллы, облегчающие их отделение фильтрацией.

2.4.3 Технологическая схема производства ЭФК

Технологическая схема производства ЭФК (рисунок 15) включает разложение измельченного сырья в реакторе (экстракторе), фильтрацию твердого осадка, упаривание фосфорной кислоты до товарной концентрации и очистку отходящих газов. Твердый отход получил название «фосфогипс». Образующийся фтороводород взаимодействует с пустой породой сырья:

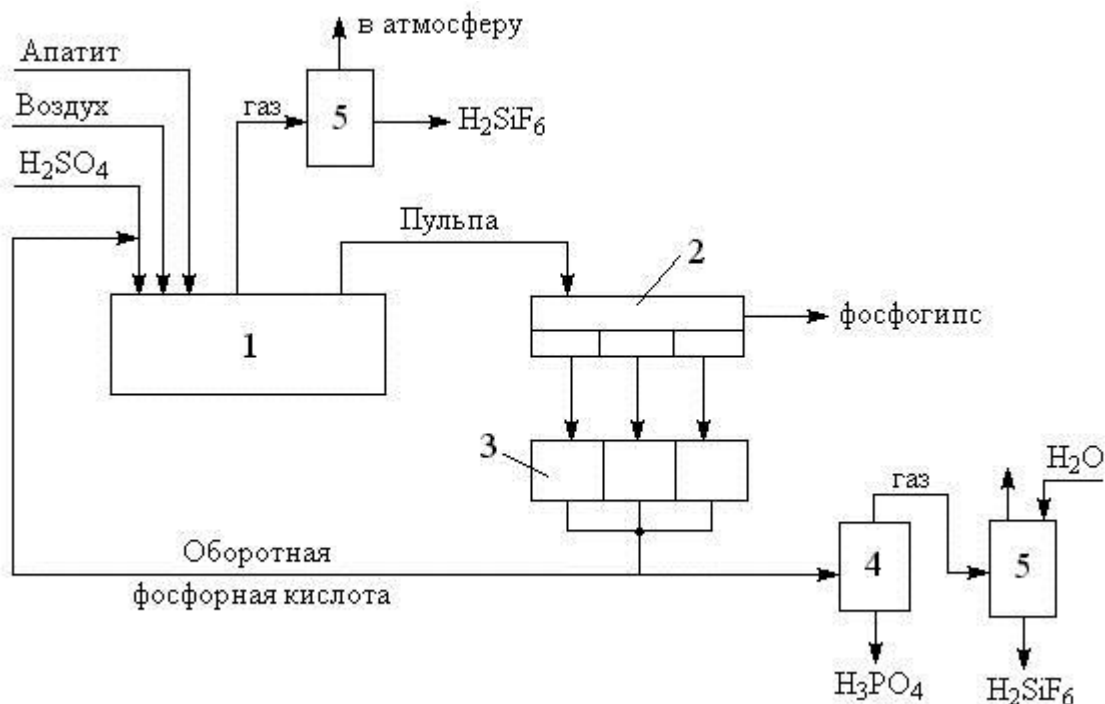


Поэтому при промывке отходящих газов водой оба летучих продукта улавливаются в виде кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 :



Образование продукционной фосфорной кислоты включает отделение осадка CaSO_4 (фосфогипса) и концентрирование кислоты. В зависимости от условий разложения образуются кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрат) или $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (полугидрат). В дигидратном процессе значение температуры должно находиться в пределах 343 – 353 К, получаемая фосфорная кислота имеет концентрацию 25 – 35 % (в пересчете на P_2O_5); в полугидратном процессе соответствующие показатели равны 358 – 378 К и 35 – 40 % P_2O_5 .

Фосфогипс отделяют на вакуум-фильтре ленточного или карусельного типа (2). Фильтрат поступает в сборник (3), откуда направляют на выпаривание (4), где концентрация кислоты увеличивается до 52–54 % (в пересчете на P_2O_5). Это и есть продукционная кислота. При выпаривании из кислоты удаляется 80 – 90 % фтора в виде HF . Отходящие из экстрактора и из узла выпаривания фторсодержащие газы подвергаются очистке. При промывке отходящих газов водой фтористый водород улавливается в виде кремнефтористоводородной кислоты (кремнезем SiO_2 содержится в исходном сырье). Таким образом, фторапатиты – не только один из основных видов сырья в производстве фосфорной кислоты, но и важнейший источник соединений фтора.



- 1 – реактор разложения апатита (экстрактор), 2 – вакуум фильтр, 3 – сборник фильтратов,
4 – колонна выпарки фосфорной кислоты, 5 – система очистки газов

Рисунок 15 – Технологическая схема производства экстракционной фосфорной кислоты

На одну тонну продукта (в пересчете на P_2O_5) образуется более 2,5 т трудноперерабатываемого $CaSO_4$. С ним теряется серная кислота, эффективная промышленная регенерация которой из фосфогипса до сих пор не разработана. Несмотря на то, что в последнее время фосфогипс используют для производства добавок к цементу, гипсовых вяжущих, строительных изделий, в сельском хозяйстве – для гипсования солончаковых почв, большая его часть складывается в отвалы.

Вопросы для самопроверки:

1. Какой температурный режим необходим для получения фосфогипса в виде дигидрата $CaSO_4 \cdot 2H_2O$?
2. Какой температурный режим необходим для получения фосфогипса в виде полугидрата $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$?
3. На какой стадии в производстве фосфорной кислоты образуется кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6 ?

4. С какой целью в реакторе разложения апатита организован интенсивный рецикл?

2.5 Производство удобрений

2.5.1 Общая структура производства удобрений

Получение минеральных удобрений – одна из важных подотраслей химической индустрии. В абсолютно всех государствах планеты их ежегодно выпускается более 100 млн т. Ключевые питательные элементы – азот, фосфор и калий. Число их рассчитывают по действующему веществу – соответственно N, P₂O₅ и K₂O. Их содержание в выпускаемых удобрениях составляет в среднем 38 – 42 %. Полноценное питание растений включает также добавки микроэлементов (Mg, B, Mn, Zn и др) [1,12].

Минеральные удобрения содержат одно действующее вещество (простые удобрения) или несколько (сложные удобрения). Последние различаются содержанием и соотношением в них действующих веществ:

Удобрение.....	N : P ₂ O ₅ : K ₂ O
Аммофос.....	11 : 48 : 0
Аммофоска.....	10 : 15 : 17
Диаммофос.....	18 : 4 7: 0
Нитрофос.....	23 : 17 : 0
Нитрофоска.....	12 : 1 2 : 12
Нитроаммофос.....	23 : 23 : 0
Нитроаммофоска.....	14 : 1 4 : 16

Сложные удобрения готовят смешением простых удобрений или нейтрализацией аммиаком соответствующих кислот. Основная масса удобрений производится в гранулированном виде. Все большее значение приобретает выпуск ЖКУ – жидких комплексных удобрений.

Аммиак, серная, азотная и фосфорная кислоты – основные полупродукты для получаемых удобрений.

2.5.2 Производство комплексных минеральных удобрений

Из комплексных минеральных удобрений более распространены сложные. К ним относятся одинарные соли, содержащие несколько питательных элементов, к примеру, KNO_3 либо $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, либо композиции из солей, содержащие два (N+K, N+P, P+K) или три (N+K+P) питательных элемента.

В аграрном хозяйстве используется больше 10 марок сбалансированных комплексных удобрений, среди которых наибольшее значение имеют удобрения формул (N : P_2O_5 : K_2O) : в соотношениях 1:1:1; 1:1:0,5; 1:1,5:1; 1:4:0; 0:1:1. Все без исключения комплексные минеральные удобрения являются высококонцентрированными и использование их более эффективно, чем применение простых удобрений. Этим обусловлено активное расширение производства и потребления сложных комплексных удобрений.

Основную роль среди комплексных минеральных удобрений выполняет аммофос, являющийся универсальным удобрением, которое используют как для внесения в почву, так и с целью производства минеральных удобрений смешанного типа.

Все сложные минеральные удобрения по методу их производства могут быть разделены на три группы:

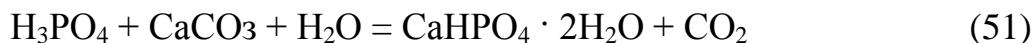
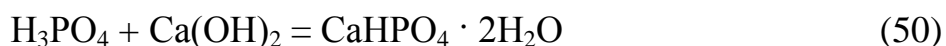
- 1) удобрения, получаемые переработкой фосфорной кислоты (аммофос, диаммофос);
- 2) удобрения, получаемые переработкой смеси фосфорной и азотной кислот (нитроаммофос, нитроаммофоска);
- 3) удобрения, получаемые разложением природных фосфатов азотной кислотой (нитрофос, нитроаммофоска).

2.5.3 Удобрения на основе фосфорной кислоты

На основе фосфорной кислоты получают широкий ассортимент удобрений как простых, так и комплексных, в том числе и концентрированные удобрения на основе суперфосфорной кислоты (кислота, в которой содержание P_2O_5 превышает

значение, соответствующее 100 %-ной H_3PO_4).

Нейтрализацией фосфорной кислоты известковым молоком или известняком получают преципитат (до 31 % P_2O_5):



Преципитат, полученный из более чистой электротермической фосфорной кислоты, используют не только в качестве цитратнорастворимого удобрения, но и в животноводстве (кормовой преципитат).

Более ценное водорастворимое удобрение, двойной суперфосфат, содержащий до 55 % P_2O_5 получается при взаимодействии фосфорной кислоты с фосфатом кальция, входящим в состав апатитов и фосфоритов:

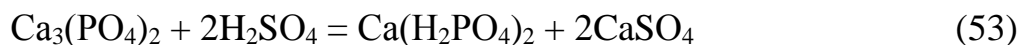


По завершении реакции полученный раствор сгущают, отфильтровывают дигидрофосфат кальция и направляют его на грануляцию.

Кроме двойного суперфосфата, в промышленности производится менее ценное, также содержащее дигидрофосфат кальция удобрение — простой суперфосфат.

Получение простого суперфосфата не требует налаженного производства фосфорной кислоты, поскольку последняя получается в ходе реакции разложения апатита ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4$) в качестве промежуточного продукта и сразу же вступает в реакцию (52) с избытком исходного фосфата.

Суммарное уравнение имеет вид:



Учитывая, что для получения простого суперфосфата используются растворы разбавленной серной кислоты с концентрацией не выше 70 %, образующиеся продукты подвергаются гидратации. Поэтому примерный состав этого удобрения соответствует формуле $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Наличие балласта (более 60% гипса и воды) существенно снижает содержание фосфора в простом суперфосфате по сравнению с двойным суперфосфатом. В продукте, полученном из апатитового концентрата, содержится около 20 %

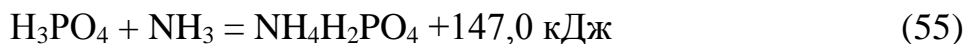
водорастворимого и до 1 % цитратнорастворимого P_2O_5 , соли магния, железа, алюминия и т. д. Некоторые количества не прореагировавшей фосфорной кислоты также остаются в составе простого суперфосфата даже после его созревания на складе в течение нескольких недель. Для снижения кислотности иногда производят обработку простого суперфосфата газообразным аммиаком и получают аммонизированный суперфосфат – комплексное удобрение, содержащее, кроме фосфора, от 2% до 4 % азота.

2.5.3.1 Производство аммофоса

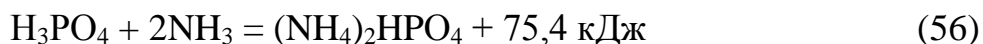
Аммофос представляет двойное (N + P) сложное комплексное удобрение, содержащее в качестве основного вещества моноаммонийфосфат $NH_4H_2PO_4$ и примесь (до 10 %) диаммонийфосфата $(NH_4)_2HPO_4$, образующегося в процессе получения. Моно- и диаммонийфосфаты представляют собой твердые кристаллические вещества, растворимые в воде малогигроскопичные. Из фосфатов аммония моноаммонийфосфат термически наиболее устойчив и при нагревании до 100 – 110 °С практически не разлагается. Диаммонийфосфат и, особенно, триаммонийфосфат при нагревании диссоциируют с выделением аммиака, например:



В основе производства аммофоса лежит гетерогенный экзотермический процесс нейтрализации фосфорной кислоты газообразным аммиаком:



Процесс ведут при избытке аммиака, поэтому в системе, наряду с реакцией образования моноаммонийфосфата, частично протекает реакция образования диаммонийфосфата, в результате чего в составе готового продукта содержится до 10 % диаммонийфосфата:



Режим процесса нейтрализации выбирают так, чтобы обеспечить получение достаточно подвижной и способной к перекачиванию по трубопроводам

аммофосной пульпы. Вязкость пульпы зависит от концентрации исходной кислоты (25 – 28 % P_2O_5), растворимости фосфатов аммония и температуры (100 – 700 °С).

До 1960 г. единственным видом водорастворимых фосфорных удобрений в нашей стране был простой суперфосфат, до 90 % которого производилось из апатитового концентрата.

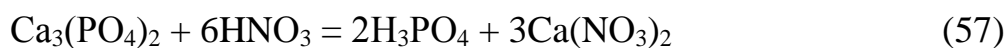
В целях экономии серной кислоты считается целесообразным расширять направление, связанное с азотнокислотным разложением фосфатов и получением ЖКУ, применяемых на всех почвах страны.

В ассортименте производимых в нашей стране сложных удобрений ведущее место принадлежит аммофосу, хотя в перспективе доля его должна снизиться за счет таких форм, как диаммофос, полифосфаты аммония и т. п. Из других направлений развития отрасли можно отметить дальнейшее совершенствование производства, укрупнение единичных мощностей установок, внедрение энерготехнологических схем (в результате комбинирования в одной системе эндо- и экзотермических процессов), расширение выпуска удобрений в гранулированном виде, разработку длительно сохраняющихся в почве комплексных препаратов, содержащих удобрение, микроудобрение, пестицид и биологически активные вещества.

Важным направлением развития отрасли остается расширение ее сырьевой базы, более широкое и полноценное использование различных по происхождению и возрасту фосфоритов, утилизация отходов фосфогипса.

В промышленности реализован также способ, основанный на нейтрализации смеси азотной и фосфорной кислот аммиаком. Полученное удобрение называют нитроаммофосом или (после добавления к нему хлорида калия) – нитроаммофоской. Эти удобрения содержат азот не только в аммиачной, но и в нитратной форме.

С расширением производства азотной кислоты появилась возможность ее использования для повышения усвояемости природных фосфатов за счет их разложения по реакции



В отличие от сернокислотного разложения фосфатов, сопровождающегося образованием фосфогипса в качестве балласта, азотнокислотное разложение того же сырья сразу приводит к получению компонентов, которые после нейтрализации аммиаком превращаются в безбалластное водорастворимое комплексное удобрение, состав которого можно изменять в зависимости от выбранного способа переработки. Так, после отделения части нитрата кальция и добавления хлористого калия получают тройное удобрение – нитрофоску. Вырабатывают также нитрофос (без добавления хлорида калия) и другие комплексные удобрения. Так, нейтрализацию фосфатов осуществляют смесями азотной и серной, азотной и фосфорной кислот.

2.5.4 Производство азотных удобрений

Из большого ассортимента простых азотных удобрений, вырабатываемых химической промышленностью, наибольшее распространение получили аммонийная селитра и мочевины (карбамид). К достоинствам аммиачной селитры относится относительно невысокая стоимость единицы азота, а также присутствие этого питательного элемента одновременно в нитратной (быстро усвояемой растениями) и аммонийной (адсорбируемой почвенными коллоидами) формах. К недостаткам этого удобрения относится его кислый характер (соль слабого основания и сильной кислоты) и способность слеживаться при хранении.

2.5.4.1 Производство аммонийной селитры

Аммонийная селитра содержит 35 % азота и получается как продукт нейтрализации разбавленной азотной кислоты аммиаком с последующим упариванием полученного раствора и выделением кристаллического удобрения в гранулированном состоянии:

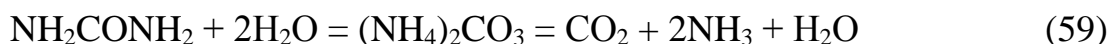


Строгое соблюдение температурного режима на стадии подсушки гранул (120 °С) — важная особенность данного производства, поскольку аммонийная

селитра при температуре выше 200 °С способна разлагаться со взрывом. В практике известны случаи, когда аммонийная селитра взрывалась даже в условиях хранения и транспортировки (перегрев происходил, вероятно, вследствие слеживания ее больших количеств и деятельности бактерий). В военное время на основе аммонийной селитры получали взрывчатое вещество аммотол – смесь тринитротолуола и нитрата аммония.

2.5.4.2 Производство карбамида

За последние десятилетия все возрастающее значение в качестве удобрения и подкормки для скота приобретает карбамид NH_2CONH_2 (мочевина). Это ценное, нейтральное концентрированное водорастворимое удобрение под действием микроорганизмов в почве превращается в карбонат аммония:



На основе карбамида получают мочевиноформальдегидные смолы, которые используют в качестве связующего вещества в производстве пластмасс и древесностружечных плит, а также для получения синтетических клеев и пропитки тканей.

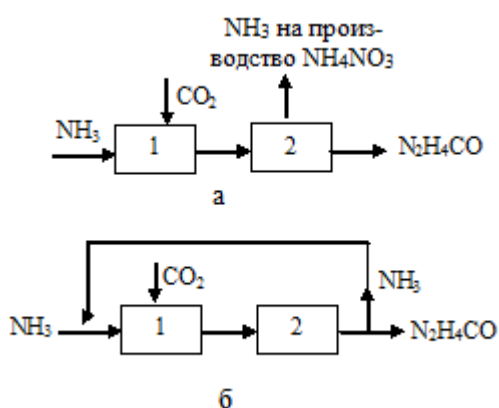
Промышленный способ получения карбамида был предложен А. И. Базаровым в 1868 г. В качестве сырья используются аммиак и углекислый газ,

поступающие с установи синтеза аммиака:



Промышленные методы производства карбамида различаются способами использования непрореагировавших исходных реагентов.

В процессах с открытой цепью (рисунок 16), так называемые, разомкнутые схемы (а), избыточный аммиак, после отделения от жидких продуктов,



1 – получение карбамида, 2 – система разделения

Рисунок 16 – Функциональные схемы производства карбамида

направляется на поглощение азотной кислотой, т. е. производство карбамида комбинируется с получением аммонийной селитры.

В циркуляционных схемах (рисунок 16), схемах с рециклом (б), аммиак возвращаются на синтез карбамида. Мощность установок до 1000 – 1500 т / сут.

Химическая промышленность для нужд сельского хозяйства и других отраслей, кроме аммиачной селитры и карбамида, получает также различные соли азотной кислоты и сульфат аммония.

Натриевая селитра вырабатывается как побочный продукт в производстве азотной кислоты: содержащиеся в отходящих газах оксиды азота улавливаются в башнях, орошаемых раствором соды:



Таким образом, если раньше природная натриевая селитра была основным источником получения соединений связанного азота, в том числе и азотной кислоты, то в настоящее время сама натриевая селитра производится на основе синтетического аммиака и азотной кислоты.

В настоящее время основные виды азотных удобрений – карбамид и аммиачная селитра, причем доля карбамида возросла примерно в 2 раза, а доля селитры за последние десятилетия снизилась. Общий объем поставок азотных удобрений сельскому хозяйству за это же время вырос более чем в 5 раз.

Перспективным считается использование азотных удобрений в жидком виде, в том числе и жидких комплексных удобрений, вырабатываемых на основе суперфосфорной кислоты. Однако применение ограничено из-за отсутствия специальной техники для внесения удобрений в почву. В перспективе применение жидких азотных удобрений может составить 5 млн.т азота в год.

2.5.5 Производство калийных удобрений

До 99 %, содержащегося в почве калия недоступно растениям, т.к. он входит в состав нерастворимых алюмосиликатов.

Основная часть калийных удобрений вырабатывается из природного сырья –

сильвинита, включающего сросшиеся кристаллы хлоридов калия и натрия. Из других источников сырья для получения калийных удобрений могут быть использованы карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Калийная промышленность зародилась в начале XX в. в Германии на базе мощных месторождений калийных солей в Эльзасе. Перед первой мировой войной Германия практически монополизировала производство солей калия, поставляя более 97 % их общемирового объема. С открытием ряда других месторождений, в том числе уникального, крупнейшего в мире месторождения калийных солей в районе Соликамска, картина существенно изменилась. Содержание хлористого калия в добываемом здесь сильвините достигает 30 %.

2.5.5.1 Производство хлорида калия

Основное калийное удобрение в нашей стране – получаемый из сильвинита хлористый калий. Выделение его из сильвинита осуществляют двумя способами – галлургическим и флотационным.

Галлургический метод основан на различной зависимости от температуры растворимости в воде составных частей сильвинита – хлоридов калия и натрия.

С повышением температуры растворимость хлорида натрия почти не изменяется, тогда как растворимость хлорида калия заметно возрастает (рисунок 17).

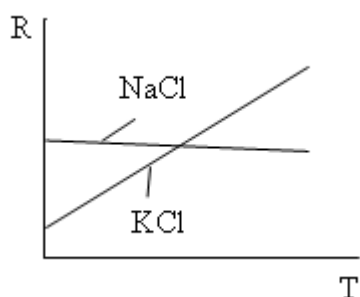


Рисунок 17 – Растворимость хлоридов натрия и калия при различной температуре

Таким образом, если охладить насыщенный сильвинитом горячий водный раствор, то из него вследствие снижения растворимости выделится в осадок лишь кристаллический хлорид калия. Если оставшийся раствор подогреть, то он будет способен растворить из новой порции сильвинита только хлорид калия, поскольку он

уже насыщен хлоридом натрия. Повторяя процесс многократно, организовав его

по принципу циркуляции, направляя каждый раз отфильтрованный после охлаждения щелок на извлечение хлорида калия из свежей порции сильвинита, используя принцип прямотока, удастся обеспечить достаточно полное извлечение продукта из сырья.

В качестве отхода производства образуется галит, содержащий загрязненный примесями хлорид натрия. Галит можно использовать для производства соды и соляной кислоты. Утилизация больших количеств галита может представлять экологическую проблему. Наиболее простой способ ее решения – закладка галитом выработок в калийных шахтах.

Другой более экономичный способ разделения сильвинита предполагает его флотацию. Способ не требует нагревания и включает меньшее количество оборудования.

Флотацию проводят в две стадии: на первой происходит удаление примесей – глинистых минералов (в качестве собирателя используют керосин); на второй флотируется хлорид калия (собиратель – соли первичных аминов), а в хвостах остается хлористый натрий. Товарный продукт после сушки содержит до 95 % KCl .

2.5.5.2 Бесхлоридные калийные удобрения

Бесхлоридные калийные удобрения (виноград, чай, цитрусовые, картофель отрицательно реагируют на хлор-ион – для этих культур необходимы бесхлоридные удобрения). Из простых несодержащих хлора калийных удобрений в промышленности в небольших масштабах производят лишь сульфат калия.

Сульфат калия может быть получен как из природных минералов, содержащих сульфат магния, так и непосредственной конверсией:



Значительно больший интерес представляют сложные калийные удобрения, содержащие калиевые соли азотной и фосфорной кислот. В качестве примера можно привести полиметафосфат калия, получаемый действием полифосфорной

кислоты на хлорид калия. Аналогично получают нитрат калия – концентрированное несслеживающееся комплексное удобрение:



По производству и применению калийных удобрений наша страна до 90-х годов занимала ведущие позиции в мире. В настоящее время совершенно недостаточно выпускается бесхлоридных форм калийных удобрений. Просматривается общая для всей отрасли тенденция – переход к концентрированным формам удобрений, содержащих возможно более полный, оптимально подобранный набор всех питательных элементов.

Вопросы для самопроверки:

1. Приведите примеры наиболее распространенных комплексных удобрений.
2. Классификация комплексных удобрений по методу производства.
3. Физико-химические особенности способов производства азотных, фосфорных и калийных удобрений.

2.6 Основы металлургии

Человек с давних времен знаком с встречающимися в природе в свободном состоянии железом, медью, серебром и золотом. Целые эпохи в развитии цивилизации называют бронзовым или железным веком. За много веков до н. э. в Индии был найден секрет изготовления высококачественных сталей, который впоследствии был утрачен. В более поздние времена расширение и совершенствование производства железа и сплавов на его основе послужило одной из основ промышленной революции в европейских странах [2,7,10].

Хотя на металлы приходится почти 90 % всех известных в настоящее время элементов, вплоть до конца XIX века человек использовал для своих нужд лишь небольшую их часть, ограничиваясь наиболее доступными. В настоящее время нашли применение почти все известные металлы, а металлургия превратилась в одну из основных отраслей во всех промышленно развитых странах.

2.6.1 Классификация металлов

В химической технологии металлы классифицируют по иным признакам, чем в таблице Менделеева. В металлургии принято разделять металлы на черные и цветные. К черным относят железо и сплавы на его основе, а также хром и марганец, производство которых тесно связано с получением чугуна и стали. Все остальные металлы относят к цветным и делят на группы:

- 1) тяжелые (цинк, медь, свинец, олово, никель);
- 2) легкие (калий; натрий, магний, кальций, алюминий);
- 3) драгоценные или благородные (серебро, золото, платина, палладий, платиноиды – рутений, родий, осмий, иридий);
- 4) редкие, в том числе: тугоплавкие (вольфрам, ванадий, молибден, ниобий, тантал, цирконий); рассеянные (германий, галлий, теллур, селен, таллий, индий, рений); редкоземельные (лантан, иттрий, гафний, церий, скандий и др.); радиоактивные (уран, радий, актиний, торий, протактиний и др.); искусственные (полоний, аstat, нептуний, плутоний); малые (сурьма, ртуть, висмут).

Приведенная классификация достаточно условна и основывается на таких характеристиках металлов, как их распространенность в природе, физико-химические свойства, применение и способы получения.

Из черных металлов в процессе металлургической обработки получают в зависимости от содержания углерода чугуны (2,14 – 4,5 % углерода) и стали (0,2 – 2,14 % углерода). Граница, разделяющая чугуны и стали (2,14 % углерода), отвечает предельной растворимости углерода в твердом железе при температуре кристаллизации этого сплава (1130 °C). При более низкой температуре вследствие перехода железа в иную аллотропическую модификацию растворимость углерода в нем резко снижается. Это приводит к выделению из твердого раствора новой фазы, связанной с образованием соединения углерода с железом – цементита (Fe_3C). В чугунах избыточный углерод может выделяться и в свободном состоянии – в виде графита. Если в чугунах значительная часть углерода присутствует в виде цементита, сплав приобретает твердость и хрупкость. Такой сплав называют белым

(передельным) чугуном, он отличается повышенной твердостью и хрупкостью и служит, в основном, для передела в сталь. Медленное охлаждение чугуна способствует частичному превращению цементита в графит. При этом образуется серый (литейный) чугун, для которого характерны хорошие литейные свойства, меньшая твердость и хрупкость. Он хорошо обрабатывается на станках и используется для изготовления колес, труб, художественного литья и т. п.

2.6.2 Общие методы получения металлов

Металлы в природе встречаются преимущественно в виде оксидов, сульфидов, гидроксидов и солей некоторых кислот (угольной, кремниевой, галогеноводородных и др.). Выделение металлов из руд включает чаще всего три основных этапа:

- 1) подготовка руды к переработке;
- 2) восстановление металла из химического соединения;
- 3) вторичная обработка восстановленного продукта.

1. Подготовка руды к переработке осуществляется сразу после ее добычи и включает ряд механических, физико-химических или химических процессов – классификацию, измельчение, усреднение, обогащение и превращение концентрата в форму, удобную для дальнейшей переработки. С этой целью используют грохоты, дробилки, мельницы, флотаторы и другие устройства, применяемые для обогащения, укрупнения (агломерация, окусковывание), обезвоживания.

Процессы подготовки руд разделяют на пирометаллургические и гидрометаллургические. Для пирометаллургических процессов характерно использование повышенных температур с полным или частичным расплавлением материалов. Гидрометаллургические процессы проводят в водных средах при относительно невысоких (до 300 °С) температурах.

К пирометаллургическим процессам относят обжиг, плавку и дистилляцию. Обжиг – это, как правило, твердофазный процесс, проводимый при температурах

500 – 1200 °С. Различают окислительный, восстановительный, кальцинирующий, хлорирующий и другие виды обжига. Окислительный обжиг применяют для подготовительной обработки сульфидных руд цветных металлов с целью превращения сульфидов в оксиды:



Восстановительный обжиг используют для предварительного (неполного) восстановления высших оксидов:



При кальцинирующем обжиге неустойчивые соединения металлов разлагаются при нагревании:



Хлорирующий обжиг проводят с целью превращения оксидов или сульфидов в летучие или водорастворимые галогениды металлов.

Плавку чаще всего осуществляют с целью перевода пустой породы в шлак. Металл попутно может либо восстанавливаться углеродистыми восстановителями (получение свинца, олова), либо превращаться в полупродукт – штейн, содержащий сульфиды металлов (производство меди, никеля).

Дистилляцию осуществляют в тех случаях, когда отдельные компоненты обрабатываемого сырья могут быть разделены благодаря различиям в их летучести. Испарение вещества при температуре более высокой, чем точка его кипения, может быть использовано не только для подготовки руды, но и для удаления летучих примесей. Дистилляцию применяют при переработке цинковых руд и в производстве некоторых легких и редких металлов.

К гидрометаллургическим процессам относят выщелачивание – перевод извлекаемых компонентов в раствор с использованием воды или водных растворов кислот, солей и оснований или биологических субстанций. В соответствии с этим различают физическое, химическое и биологическое выщелачивание.

Растворы, полученные при выщелачивании, подвергают очистке – обработке органическими или неорганическими реагентами. Извлечение металлов из очищенных растворов осуществляют электролизом, восстановлением

газообразными восстановителями, либо вытеснением одного металла другим.

В гидрометаллургии редких и благородных металлов в последнее время большое значение приобрели сорбционные и экстракционные процессы. В качестве сорбентов чаще всего используются синтетические иониты, способные обменивать свои ионы на ионы того же знака, присутствующие в растворе. В качестве экстрагентов применяют отличающиеся высокой селективностью органические или элементоорганические соединения (органические кислоты и их соли, производные аминов и аммониевых оснований, спирты, кетоны, фосфорорганические соединения).

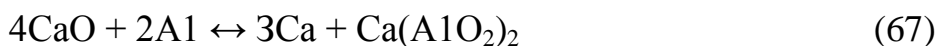
2. Восстановление металлов из химических соединений. Выбор метода восстановления металлов из руд, прошедших предварительную подготовку, определяется концентрацией полезного компонента, достигнутой при обогащении, прочностью связей металла с соседними атомами, природой восстановителя, физико-химическими свойствами исходных и конечных продуктов (их плотностью, температурами плавления, взаимной растворимостью). Восстановление проводят в растворе, расплаве и в твердой фазе.

Наиболее часто в качестве восстановителя применяют углерод, оксид углерода (II), водород и металлы.

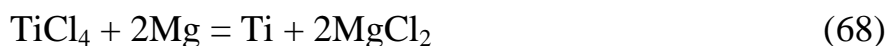
Из металлов наиболее сильными восстановительными свойствами отличаются кальций и магний, которые образуют наиболее прочные соединения с кислородом. Однако оксиды этих металлов имеют достаточно высокие температуры плавления, что затрудняет разделение продуктов металлотермических реакций. Поэтому в качестве металла-восстановителя в таких реакциях чаще используется порошкообразный алюминий, образующий достаточно прочный оксид с относительно меньшей температурой плавления. Он легче расплавляется и всплывает над слоем восстанавливаемого металла или сплава.

Алюминотермическому восстановлению можно подвергнуть даже наиболее прочные оксиды, например оксид кальция. В подобных случаях используются особые свойства восстановленного металла, позволяющие сместить равновесие

металлотермической реакции в нужную сторону, например удаление из реакционной сферы кальция, отличающегося заметной, летучестью при повышенных температурах. Процесс проводят в вакууме в обогреваемом стальном реакторе при 1100 – 1200 °С, происходит испарение восстановленного металлического кальция, что смещает равновесие вправо:



Разновидностью металлотермии можно считать восстановление галогенидов металлами:



Использование этого метода оказывается предпочтительным в тех случаях, когда присутствие кислорода и некоторых примесей резко ухудшает свойства восстанавливаемого металла (титан, ниобий, ванадий, тантал). Восстановление галогенидов металлов чаще всего проводят в атмосфере аргона. Образующийся галогенид магния отгоняют из реактора в вакууме или растворяют водой. Восстановленный металл образуется в виде губки, которая превращается в компактный металл в результате нагревания электрическим током в атмосфере инертного газа.

Электрохимическое восстановление металлов проводят с целью образования декоративных или защитных покрытий (никелирование, хромирование, цинкование), либо для получения и рафинирования металлов. Кристаллическая структура восстановленного металла и прочность его сцепления с катодом зависят от условий электролиза и состава электролита. Плотные, мелкокристаллические осадки, прочно сцепленные с поверхностью электрода, образуются в электрохимических покрытиях при электролизе растворов комплексных солей. Электролиз растворов простых солей приводит к образованию крупнокристаллических осадков в виде губки или чешуек, слабо сцепленных с катодом. Так получают порошки железа, кобальта, меди и других металлов.

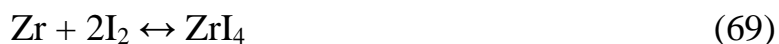
Металлы с повышенными отрицательными значениями электродного потенциала ($E_0 < -1,5 \text{ В}$) не могут быть получены электролизом водных растворов. Для их получения в промышленности применяют электролиз расплавов. Так

получают щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, тантал.

3. Вторичная обработка восстановленного продукта. Важнейшее направление вторичной обработки металлов – их глубокая очистка. Особо чистые металлы сегодня можно рассматривать как самостоятельный класс современных материалов с целым комплексом ценных свойств. Снижение содержания примесей резко улучшает коррозионную устойчивость и свариваемость ряда металлов, увеличивает их пластичность и прочность, уменьшает хладноломкость, значительно расширяет сферы их применения. Так, нитевидные кристаллы, выращенные из высокочистых железа и меди, оказались более чем в 10 раз прочнее обычных образцов этих металлов. Увеличение содержания примесей в титане выше уровня 0,5 % делает его практически непригодным для технических целей. Высокая пластичность чистого титана, позволяющая вовлечь его в технологическую обработку (ковка, прокатка), лишь в последние десятилетия открыла для этого металла широкие перспективы использования, в результате чего его применение увеличилось в несколько раз. То же самое можно отнести к танталу, цирконию и ряду других металлов и материалов, без которых сегодня немыслимо представить развитие таких передовых областей, как микроэлектроника, атомная и лазерная техника, волоконная оптика, производство современных керамических и композиционных материалов.

Приемы, используемые для получения высокочистых материалов, применяются не только в металлургии, но и в ряде смежных областей. Ниже приводится краткая характеристика некоторых методов получения высокочистых материалов, нашедших наибольшее распространение в технике.

1. Транспортные реакции используются для очистки металлов с повышенным сродством к кислороду, способных образовывать термически неустойчивые летучие соединения. Примером могут служить методы получения чистого циркония или титана. Подвергаемый очистке металл в смеси с небольшим количеством кристаллического йода помещают в реактор, в котором создают пониженное давление. При взаимодействии паров йода с металлом образуется летучий галогенид:



Иодид циркония заполняет весь объем реактора и разлагается на исходные продукты при соприкосновении с раскаленной нитью. Нить представляет собой прутки диаметром около 1 – 1,5 см и длиной до 100 см, закрепленной в центральной части. Очищенный цирконий откладывается на поверхности нити, а освободившийся йод переносит на нить новые порции иодида циркония, тем самым отделяя металл от примесей, остающихся на дне реактора.

2. Для специальной очистки целого ряда цветных металлов используют электролитическое рафинирование. Этот метод позволяет обеспечить не только необходимую чистоту металла, но и попутно извлечь присутствующие в исходном материале в качестве примесей ценные компоненты (серебро, золото, платиноиды). Используя достижения электрохимии и возможности тонкого регулирования параметров избирательного восстановления, подвергают рафинированию медь, никель, цинк, свинец и другие металлы.

3. В тех случаях, когда давление паров металла и содержащихся в нем примесей значительно различаются, эффективным методом очистки может стать вакуумная дистилляция и ректификация технического металла или его более летучих соединений. Этим способом в устройствах различной конструкции осуществляют очистку лития и других щелочных и щелочноземельных металлов, а также бериллия, цинка. Более высокая степень очистки достигается при ректификации под пониженным давлением с использованием различного типа колонн.

2.6.3 Производство чугуна и стали

Ведущую роль в современном металлургическом производстве как по общему объему, так и по многообразию областей применения играют сплавы на основе железа с углеродом, называемые чугунами и сталями. Поскольку основная масса чугуна перерабатывается в сталь, получение чугуна можно рассматривать как первую стадию двухстадийного процесса производства стали.

2.6.3.1 Производство чугуна

В качестве сырья для получения чугуна используют железные руды, топливо и флюсы. Из железных руд в черной металлургии применяются, магнитный железняк с 50 – 65 % магнетита (Fe_3O_4), красный железняк, содержащий гематит (до 66 % Fe_2O_3), бурый железняк (около 35 – 55 % гидроксидов железа в виде $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), а также шпатовый железняк (30 – 38 % FeCO_3). В качестве примесей в рудах содержатся соединения серы, фосфора, марганца, кремния и целого ряда соединений других металлов и неметаллов.

Основные виды топлива в производстве чугуна – кокс и природный газ. Флюсы используются в процессе плавки для отделения от чугуна пустой породы в виде относительно легкоплавкого, несмешивающегося с металлом шлака. В качестве флюсов применяют известняк (CaCO_3) и доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

Для увеличения производительности процесса и снижения расхода топлива проводят предварительную подготовку сырья. Вначале железная руда измельчается в дробилках, классифицируется на грохотах и усредняется по качеству, затем проводится ее обогащение. Для обогащения в зависимости от типа руды проводят ее промывку, электромагнитную сепарацию, флотацию или восстановительный обжиг. Наиболее часто используют электромагнитную сепарацию.

Концентрат руды подвергают агломерации (укрупнению) – спеканию измельченной руды с коксовой мелочью и раздробленными флюсами при температурах около 1400 °С в агломерационной машине непрерывного действия.

Укрупнение измельченного сырья проводят для снижения сопротивления доменным газам и улучшению условий их контактирования с твердой шихтой. Полученная шихта загружается в основной аппарат для получения чугуна – доменную печь (домну) (рисунок 18).

Домна – расширяющийся книзу реактор идеального вытеснения шахтного типа, выложенный изнутри огнеупорным кирпичом и приспособленный для встречного движения загружаемой сверху шихты подаваемого снизу воздуха.

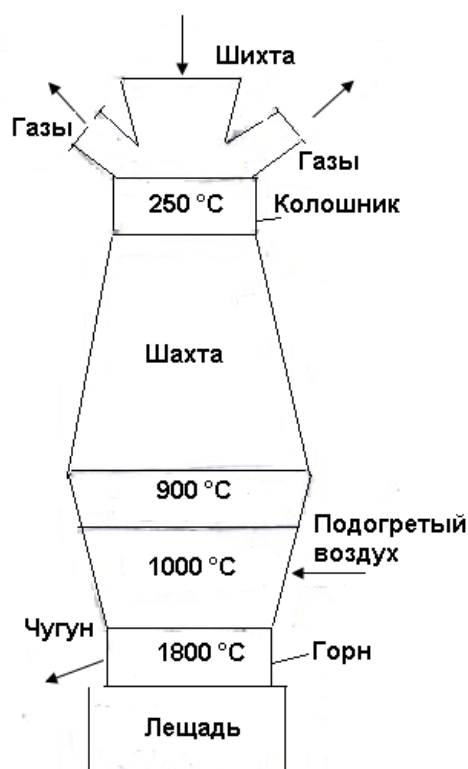
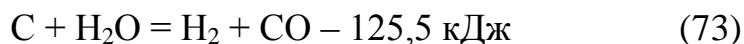
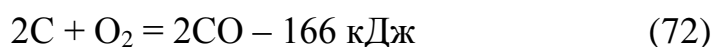
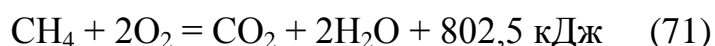


Рисунок 18 – Схема доменной печи

В нижней части печи формируется восстановительная атмосфера, что составляет важнейшую особенность доменного процесса. Восстановительные газы образуются в результате экзо- и эндотермических реакций, протекающих с участием кокса, входящего в состав шихты:



Поскольку подаваемый в домну воздух предварительно подогревается за счет отходящих доменных газов в специальных

регенераторах – кауперах, а экзотермические реакции (70) и (71) преобладают над эндотермическими (72) и (73), в нижней части печи (горне) достигается максимальная температура (1800 °C). Температура постепенно снижается по мере движения восстановительных газов вверх, достигая в верхней части доменной печи (колошнике) 250 °C.

Основные реакции доменного процесса – последовательное восстановление железа из его оксидов:

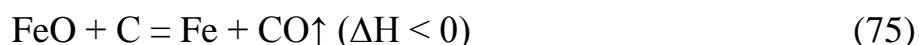


В качестве восстановителя основную роль играют CO и H₂, входящие в состав восстановительных газов и образующиеся по реакциям (72) и (73). Для последней стадии восстановления используется CO:



Содержание CO при температуре 800 °C должно быть не менее 60 %.

В качестве восстановителя при более высоких температурах (> 1000 °C) может выступать и углерод (прямое восстановление):



Вследствие термической диссоциации СО на поверхности руды образуется сажистый углерод:



Сажистый углерод отличается повышенной активностью. Реагируя с восстановленным железом, он может превращаться в цементит:



При более высоких температурах процесс науглероживания железа протекает более интенсивно, в нем принимает участие и раскаленный кокс.

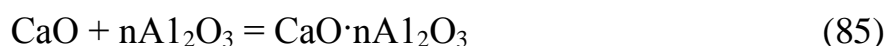
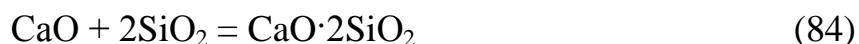
Вместе с оксидами железа в домне восстанавливаются и другие компоненты, присутствующие в руде. Их восстановление происходит преимущественно за счет твердого углерода:



Восстановившиеся кремний, марганец и фосфор вместе с углеродом и цементитом растворяются в чугуна. Присутствующие в руде сульфиды благодаря обменным реакциям переходят в шлак:



Поскольку CaS не растворим в чугуна, но растворим в шлаке, равновесие данных реакций смещается вправо. Шлакообразование происходит за счет взаимодействия образующихся при разложении флюсов оксидов кальция и магния с невосстановившимися кислыми оксидами, присутствующими в исходной руде:



Таким образом, шлак представляет собой относительно легкоплавкий сплав, содержащий силикаты, алюмосиликаты и применяется в производстве цемента, шлакобетона, шлаковаты.

Основные продукты доменного процесса – серый и белый чугун.

Серый (литейный) чугун значительную часть входящего в его состав углерода содержит в виде графита. Это определяет его основные свойства – серый цвет в изломе, сравнительную мягкость, возможность, механической обработки на станках, хорошие литейные качества. Белый (передельный) чугун значительную часть углерода содержит в виде карбидов. Он отличается более высокой твердостью, почти не поддается механической обработке и используется для передела в сталь.

В домнах выплавляются также ферросплавы – сплавы железа с кремнием, марганцем, хромом и другими металлами. Ферросплавы применяются преимущественно в качестве раскислителей в производстве стали.

2.6.3.2 Производство стали

Сущность различных способов передела белого чугуна в сталь заключается в понижении до стандартных значений содержания в металле углерода и других элементов, попавших в него в процессе восстановления руды. При этом содержание в металле серы и фосфора, придающих стали красноломкость и хладноломкость, стремятся уменьшить до минимума.

Основной способ удаления из чугуна присутствующих в нем элементов – превращение их в оксиды. Образовавшиеся оксиды отделяются от сплава в виде газа (CO) либо в виде продуктов взаимодействия с флюсами, которые затем переходят в шлак. Таким образом, в отличие от доменного процесса, основными реакциями, сопровождающими образование стали, являются реакции окисления восстановленных в домне элементов с целью их удаления из сплава. В качестве окислителей используются кислород и оксиды железа, образующиеся в процессе передела или добавляемые в виде руды или скрапа (железного лома, содержащего оксиды железа).

Сталь получают в устройствах периодического действия – в мартеновских или электрических печах, а также в различного типа конвертерах.

Мартеновская печь возникла на базе пламенной регенеративной

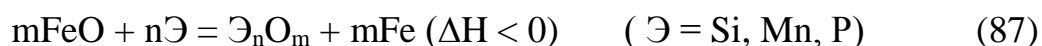
стекловаренной печи в середине XIX века. Наиболее распространенный скрап-рудный вариант мартеновского способа производства стали допускает использование в качестве исходных материалов кроме передельного чугуна (в твердом или жидком состоянии) железной руды и скрапа. Это позволяет значительно (до 50 %) снизить долю чугуна в загружаемой шихте, что дает значительный экономический эффект.

В обогреваемую жидким или газообразным топливом через систему регенераторов мартеновскую печь загружают твердую часть шихты и жидкий чугун. Под действием кислорода воздуха при повышенных температурах начинается экзотермическая реакция окисления:



Окислению подвергается преимущественно железо, поскольку содержание его в чугуне самое большое. Выделяющееся в ходе реакции тепло способствует повышению температуры и расплавлению шихты.

Оксид железа (II), выполняющий роль переносчика кислорода, переходит в расплав и окисляет содержащиеся в нем другие элементы:



Образовавшиеся оксиды под действием флюсов превращаются в шлак, который всплывает над металлом и изолирует его от контакта с продуктами горения топлива.

При температуре 1600 °С чугун превращается в сталь. Этот процесс протекает достаточно интенсивно и называется периодом «кипения» стали. По достижении установленного содержания углерода (2,14%), которое определяется с помощью экспресс-анализа, шлак отделяют и вводят в сталь раскислитель для удаления из нее избыточного количества FeO, выполнявшего при варке стали роль основного окислителя. В качестве раскислителей используют ферросплавы (ферросилиций Fe_mSi_n , феррохром Fe_mCr_n и др.).

В конце плавки при необходимости вводят в сталь легирующие элементы. Стали по составу подразделяются на углеродистые и легированные. Углеродистые стали могут быть малоуглеродистыми (до 0,3 % C), среднеуглеродистыми (0,3 –

0,65 % С) и высокоуглеродистыми (0,65 – 2 % С).

Легированные стали в зависимости от количества легирующих добавок могут быть низколегированными (3 – 5 %), среднелегированными (5 – 10 %) и высоколегированными (более 10 % легирующих добавок). Легирующие добавки придают стали пластичность и вязкость (кобальт и никель), прочность (марганец), твердость и коррозионную стойкость (хром), жаропрочность (ванадий, молибден) и другие ценные свойства. Присутствие легирующего элемента в стали обозначается буквами: Н – никель, В – вольфрам, М – молибден, Т – титан, Ф – ванадий, Х – хром. Цифрой после соответствующей буквы указывают процентное содержание этого элемента, если оно превышает 1 %. В марках сталей указывается также содержание углерода в сотых долях процента. Например, марка 25ХНЗВ обозначает легированную сталь, содержащую 0,25 ($\pm 0,005$ %) углерода, около 3 % никеля и менее 1 % хрома и вольфрама. По применению различают конструкционные, инструментальные и специальные (жароупорные, кислотоупорные, нержавеющие и другие) стали.

Более совершенными являются кислородные конвертеры, впервые появившиеся в нашей стране в середине XX века, и использующие вместо воздуха чистый (99,5 %) кислород.

Замена воздуха кислородом позволила значительно интенсифицировать процесс, уменьшить тепловые потери с отходящими газами и исключить попадание в сталь азота. Характер превращений, сопровождающих передел чугуна в сталь в кислородном конвертере и мартеновской печи, практически одинаков, увеличивается лишь доля кислорода, участвующего в реакциях окисления. В то же время при кислородно-конвертерном способе производства стали капитальные затраты оказываются на 30 – 35 % ниже, себестоимость ее – на 5 – 7 % меньше, чем при мартеновском способе. Значительно выше также производительность оборудования и качество стали.

Наиболее высококачественные стали выплавляются в электрических печах, позволяющих получать значительно более высокие (до 2000 °С) температуры. В результате обеспечивается более полное удаление серы и фосфора с образованием

тугоплавкого шлака и высококачественной углеродистой стали. В электропечах выплавляют также тугоплавкие ферросплавы (феррохром, ферровольфрам) и легированные стали. Процесс можно вести в окислительной, восстановительной атмосфере, в присутствии инертного газа, а также с применением вакуума. Это позволяет выплавлять в электропечах сталь широкого ассортимента, в том числе и сталь с большим количеством легирующих добавок, высокой степенью раскисления металла и низким содержанием газовых включений. Использование электроэнергии позволяет обеспечить точное и плавное регулирование температуры, быстрый нагрев металла, автоматический контроль процесса.

Основные факторы, сдерживающие развитие электрометаллургии – повышенный расход электроэнергии и трудности в создании высокостойких и технологичных огнеупоров.

Вопросы для самопроверки:

1. Особенности классификации металлов в металлургии.
2. Основные этапы выделения металлов из руд и их описание.
3. Сырье для производства чугуна.
4. Реакции, лежащие в основе доменного процесса.
5. Аппаратура для производства чугуна и стали.
6. Способы удаления углерода из чугуна.
7. Легирующие добавки. Классификация стали по количеству легирующих добавок.

2.7 Производство силикатных материалов

Силикатными материалами называются материалы из смесей или сплавов силикатов, полисиликатов и алюмосиликатов. Они представляют широко распространенную группу твердофазных материалов, то есть веществ, обладающих совокупностью свойств, которые определяют то или иное их практическое применение. Так как главным в этом определении материала является признак его применимости, то к группе силикатных материалов относят и

некоторые бессиликатные системы, применяемые для тех же целей, что и собственно силикаты [13,14].

Силикаты – это соединения различных элементов с кремнеземом (оксидом кремния), в которых он играет роль кислоты. Структурным элементом силикатов является тетраэдрическая группа SiO_4^{-4} с атомом кремния Si^{+4} в центре и атомами кислорода O^{-2} в вершинах тетраэдра, с ребрами длиной 0,26 нм. Тетраэдры в силикатах соединены через общие кислородные вершины в кремнекислородные комплексы различной сложности в виде замкнутых колец, цепочек, сеток и слоев. В алюмосиликатах, помимо силикатных тетраэдров, содержатся тетраэдры состава $[\text{AlO}_4]^{-5}$ с атомами алюминия Al^{+3} , образующие с силикатными тетраэдрами алюминийкремнийкислородные комплексы.

В состав сложных силикатов помимо иона Si^{+4} входят катионы: Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , B^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Ti^{+4} и анионы: O^{-2} , OH^- , F^- , Cl^- , SO_4^{-2} , а также вода. Последняя может находиться в составе силикатов в виде конституционной, входящей в кристаллическую решетку в форме OH^- , кристаллизационной H_2O и физической, абсорбированной силикатом.

Свойства силикатов зависят от их состава, строения кристаллической решетки, природы сил, действующих между ионами, и, в значительной степени определяются высоким значением энергии связи между атомами кремния и кислорода, которая составляет 450 – 490 кДж / моль. Большинство силикатов отличаются тугоплавкостью и огнеупорностью, температура плавления их колеблется от 770 °С до 2130 °С. Твердость силикатов лежит в пределах от 1 до 6 – 7 ед. по шкале Мооса. Большинство силикатов малогигроскопичны и стойки к кислотам, что широко используется в различных областях техники и строительства.

Химический состав силикатов принято выражать в виде формул, составленных из символов элементов в порядке возрастания их валентности, или из формул их оксидов в том же порядке. Например, полевой шпат $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ может быть представлен как KAlSi_3O_8 или $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.

Все силикаты подразделяются на природные (минералы) и синтетические

(силикатные материалы). Силикаты – самые распространенные химические соединения в коре и мантии Земли, составляя 82 % их массы, а также в лунных породах и метеоритах. Общее число природных известных силикатов превышает 1500. По происхождению они делятся на кристаллизационные (изверженные) породы и осадочные породы. Природные силикаты используются как сырье в различных областях народного хозяйства:

- 1) в технологических процессах, основанных на обжиге и плавке (глины кварцит, полевой шпат и др.);
- 2) в процессах гидротермальной обработки (асбест, слюда и др.);
- 3) в строительстве;
- 4) в металлургических процессах.

Силикатные материалы насчитывают большое количество различных видов, представляют крупномасштабный продукт химического производства и используются во многих областях народного хозяйства.

Сырьем для их производства служат:

- 1) природные минералы (кварцевый песок, глины, полевой шпат, известняк);
- 2) промышленные продукты (карбонат натрия, бура, сульфат натрия, оксиды и соли различных металлов);
- 3) отходы (шлаки, шламы, зола).

По происхождению силикаты делят на природные минералы и искусственные силикатные материалы (рисунок 19).

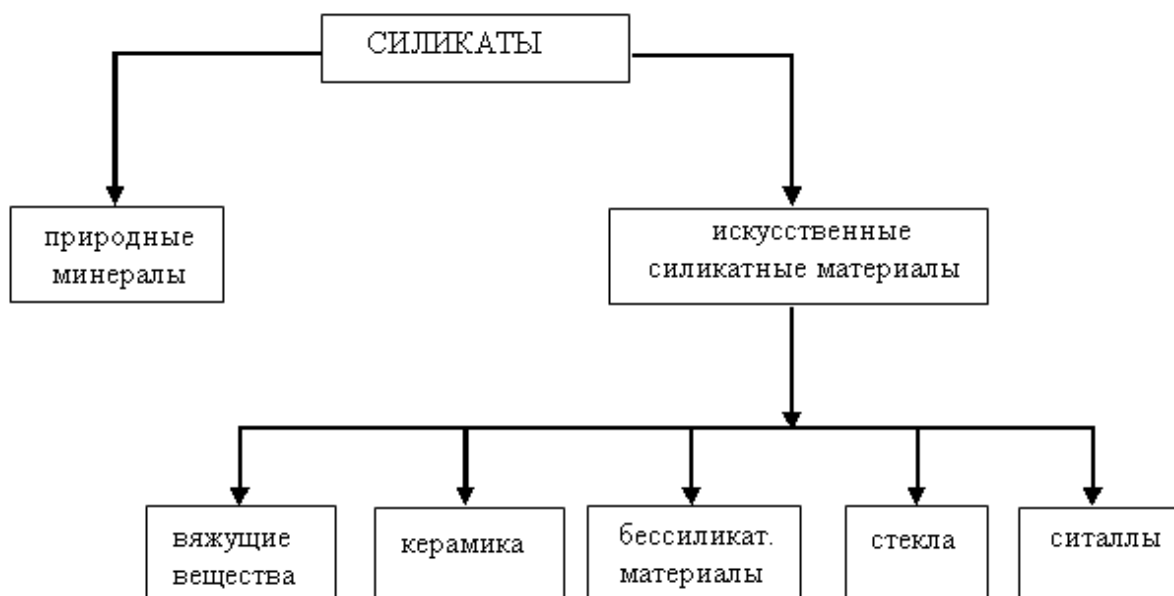


Рисунок 19 – Классификация силикатов

Вяжущими материалами называются одно- или многокомпонентные порошкообразные минеральные вещества, образующие при смешении с водой пластичную формируемую массу, затвердевающую при выдержке в прочное камневидное тело. В зависимости от состава и свойств вяжущие вещества подразделяются на три группы:

- 1) воздушные (гипс, магнезит, воздушная известь);
- 2) гидравлические (портланд-цемент, гидравлическая известь);
- 3) кислотостойкие.

Воздушными вяжущими материалами называются материалы, которые после затворения водой твердеют и длительное время сохраняют прочность только на воздухе.

Гидравлическими вяжущими материалами называются материалы, которые после затворения водой и предварительного затвердевания на воздухе продолжают твердеть в воде.

К кислотостойким вяжущим материалам относятся такие, которые после затвердевания на воздухе сохраняют прочность при воздействии на них минеральных кислот. Это достигается тем, что для их затворения используют водные растворы силиката натрия, а в массу материала вводят кислотостойкие наполнители (диабаз, андезит).

Сырьем для производства силикатных материалов, используемых в качестве вяжущих, служат природные минералы – гипсовый камень, известняк, мел, глины, кварцевый песок, а также промышленные отходы – металлургические шлаки, огарок колчедана, шламы переработки нефелина.

Вяжущие материалы в строительстве применяются в форме цементного теста (вяжущий материал + вода), строительного раствора (вяжущий материал + песок + вода), бетонных смесей (вяжущий материал + наполнитель + вода).

Действие вяжущих материалов может быть разбито на три последовательных стадии:

1) затворение или образование пластической массы в виде теста или раствора смешением вяжущего вещества с соответствующим количеством воды или силикатного раствора;

2) схватывание или первоначальное загустевание и уплотнение теста с потерей текучести и переходом в плотное, но непрочное соединение;

3) твердение или постепенное увеличение механической прочности в процессе образования камневидного тела.

Важнейшими видами вяжущих материалов являются портланд-цемент (гидравлический цемент) и воздушная (строительная) известь.

2.7.1 Производство портланд-цемента

Портланд-цементом (гидравлическим цементом) называется гидравлический вяжущий материал, состоящий из силикатов, и алюмосиликатов кальция различного состава. Основными компонентами портланд-цемента являются следующие соединения:

1) алит (трикальцийсиликат) $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$;

2) белит (дикальцийсиликат) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$;

3) трикальцийалюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Помимо этих соединений в портланд-цементе содержатся примеси трикальцийалюмоферрита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, оксидов кальция и магния.

Характеристиками портланд-цемента являются «марка» и «модуль».

Маркой цемента называется предел прочности на сжатие образца цемента после затвердевания его в течение двадцати восьми суток, выражаемый в кг / см². Чем больше марка цемента, тем выше его качество. Существуют марки 400, 500 и 600.

Модулем цемента называется показатель, выражающий соотношение между оксидами в нем. Различают три вида модулей цемента:

1. Силикатный (кремнеземный) модуль – отношение содержания оксида кремния к суммарному содержанию оксидов алюминия и железа:

$$n = \frac{\% SiO_2}{\% Al_2O_3 + \% Fe_2O_3} \quad (88)$$

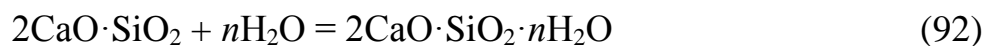
2. Глиноземный модуль – отношение содержания оксида алюминия к содержанию оксида железа:

$$p = \frac{\% Al_2O_3}{\% Fe_2O_3} \quad (89)$$

3. Гидравлический модуль – отношение содержания оксида кальция к суммарному содержанию оксидов кремния, алюминия и железа:

$$m = \frac{\% CaO}{\% SiO_2 + \% Al_2O_3 + \% Fe_2O_3} \quad (90)$$

Затвердевание портланд-цемента основано на реакциях гидратации, входящих в его состав силикатов и алюмосиликатов, с образованием кристаллогидратов различного состава:



При смешении порошка цемента с водой (затворении) масса затвердевает, процесс затвердевания протекает через ряд последовательных стадий:

- 1) образование насыщенных растворов силикатов;
- 2) гидратация силикатов и образование кристаллогидратов;
- 3) кристаллизация массы (схватывание) и рост кристаллов;
- 4) образование сростков кристаллов и упрочнение массы (твердение).

Для придания цементу определенных свойств в него вводят добавки:

1) гидравлические, повышающие водостойкость за счет связывания содержащегося в цементе гидроксида кальция:



2) пластифицирующие, повышающие эластичность массы;

3) кислотостойкие, придающие цементу коррозионную стойкость к кислотным средам (гранит);

4) инертные, для удешевления продукции (песок);

5) регулирующие время схватывания массы (гипс).

Производство портланд-цемента складывается из двух стадий: получения клинкера и его измельчения.

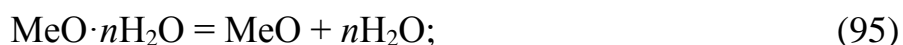
1. Получение клинкера может осуществляться двумя способами – мокрым и сухим, которые различаются методом приготовления сырьевой смеси для обжига. По мокрому методу сырье измельчают в присутствии большого количества воды, получая пульпу, содержащую до 45% воды. В этом методе обеспечивается высокая однородность смеси, снижается запыленность, но увеличиваются затраты энергии на испарение воды. По сухому методу компоненты сырья сушат, измельчают и смешивают в сухом виде. Такая технология является энергосберегающей, поэтому, удельный вес производства цемента по сухому методу непрерывно возрастает.

Производство клинкера включает операции дробления, размола и корректировки состава сырья и последующей высокотемпературной обработки полученной шихты – обжига. Сырьем в производстве портланд-цемента служат различные известковые породы (известняк, мел, доломит) и глина, а также мергели, представляющие однородные смеси тонкодисперсных известняка и глины.

При обжиге шихты последовательно протекают процессы:

1) испарения воды (100 °C);

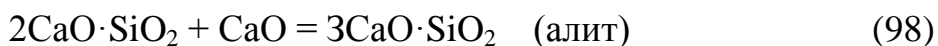
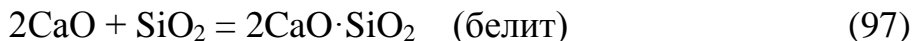
2) дегидратации кристаллогидратов и выгорания органических веществ (500 °C):



3) термической диссоциации карбонатов (900—1200 °C):



4) взаимодействия основных и кислотных оксидов с образованием силикатов и алюминатов кальция:



Процесс заканчивается при 1450 °C, после чего клинкер поступает на охлаждение. Состав образовавшегося в результате обжига продукта: алит 40 – 60 %, белит 15 – 35 %, трикальцийалюминат 5 – 14 %.

Для обжига шихты используются барабанные вращающиеся печи диаметром 3,5 – 5,0 м и длиной до 185 м. Компоненты сырья, поступающие в печь, последовательно проходят в ней зоны сушки, подогрева, кальцинации, экзотермических реакций образования силикатов, спекания и охлаждения. Выходящий из печи клинкер охлаждается в барабанных холодильниках, а нагретый воздух используют для подогрева воздуха и газообразного топлива, поступающих в печи обжига.

2. Измельчение клинкера. Охлажденный клинкер выдерживается на складе в течение 10 – 15 суток для гидратации свободного оксида кальция влагой воздуха, смешивается с добавками и измельчается в дробилках и многокамерных мельницах до частиц размером 0,1 мм и меньше.

Основная масса портланд-цемента используется для изготовления бетона и изделий из него. Бетоном называется искусственный камень, получаемый при затвердевании затворенной водой смеси цемента, песка и заполнителя. В качестве заполнителей используют:

- 1) в обыкновенных бетонах – песок, гравий, щебень;
- 2) в легких бетонах – различные пористые материалы (пемза, шлак);
- 3) в ячеистых бетонах – замкнутые поры, образующиеся при разложении вводимых в бетонную смесь газо- и пенообразователей;
- 4) в огнеупорных бетонах – шамотовый порошок;

5) в железобетоне – металлическая арматура.

2.7.2 Производство стекла

Стеклами называются переохлажденные расплавы смесей оксидов и бескислородных соединений с высокой вязкостью, обладающие после охлаждения механическими свойствами твердого тела.

В структуре стекла существуют аморфная и кристаллическая фазы, находящиеся в состоянии неустойчивого равновесия. Вследствие весьма высокой вязкости стеклянного расплава скорость кристаллизации его мала и равновесие почти полностью сдвинуто в сторону аморфной фазы, то есть стекло имеет преимущественно аморфную структуру. Поэтому стеклам присущи специфические свойства, характерные для аморфных тел: отсутствие четкой температуры плавления и переход из твердого состояния в жидкое в некотором интервале температур, который характеризуется температурой размягчения, а также изотропность оптических свойств.

Состав силикатных стекол может быть выражен общей формулой:

$$nR_2O \cdot mRO \cdot pR_2O_3 \cdot qRO \quad (100)$$

где n, m, p, q – переменные величины,

R_2O – оксиды щелочных металлов (Na_2O, K_2O, Li_2O),

RO – оксиды щелочноземельных и других двухвалентных металлов ($CaO, BaO, MgO, PbO, ZnO, SrO, FeO$),

R_2O_3 – кислотные оксиды (Al_2O_3, B_2O_3, Fe_2O_3),

RO_2 – оксид кремния SiO_2 , составляющий до 75 % массы.

Всем стеклам присущи некоторые общие свойства: прозрачность, низкая теплопроводность, диэлектрические свойства, высокая химическая стойкость к кислотным реагентам. Свойства стекол зависят от их состава, от соотношения основных и кислотных оксидов.

Оксиды щелочных металлов снижают вязкость, температуру размягчения, механическую прочность и твердость стекол. Оксиды щелочноземельных металлов

позволяют регулировать вязкость стеклянных расплавов в заданных пределах. Кислотные оксиды повышают механическую прочность, термическую и химическую стойкость стекол.

По назначению стекла делятся на строительное, тарное, бытовое, художественное (хрусталь, цветное стекло), химическое, оптическое и стекла специального назначения. Простейшее силикатное стекло имеет состав, описываемый формулой: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

Сырьем для производства стекол служат разнообразные природные и синтетические материалы. По их роли в образовании стекла они делятся на пять групп:

- 1) стеклообразователи, создающие основу стекла (оксиды кремния и свинца (II), карбонаты натрия, калия и кальция, сульфаты натрия и бария, борная кислота, бура, оксид алюминия);
- 2) красители, придающие стеклу необходимый цвет: оксиды и соли металлов, образующие в стекле коллоидные растворы: меди (I), железа (II), кобальта (II), хрома (III), хлорида золота, сульфата меди (II);
- 3) глушители, делающие стекло матовым и молочным (оксиды мышьяка (III), олова (IV), сульфида олова (II));
- 4) обесцвечиватели, устраняющие желтую и зеленоватую окраску стекла (оксид марганца (IV));
- 5) осветлители, удаляющие из стекломассы газовые включения (нитрат натрия, хлорид аммония, оксид мышьяка (III)).

2.7.3 Производство ситаллов

Ситаллами называются материалы из полностью или частично равномерно закристаллизованного стекла или шлака (шлакоситаллы). Термин предложен И.И. Китайгородским и происходит от сочетания слов «стекло (силикат)» и «кристалл». Ситаллы относятся к новым материалам и применяются в промышленных масштабах с начала 60-х годов XX столетия.

Ситаллы имеют мелкокристаллическую структуру с размерами кристаллов

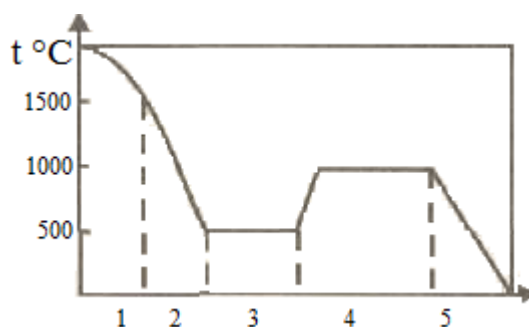
менее 1 мкм. Содержание кристаллической фазы в них достигает 96 %, а аморфной фазы не более 50 % .

Состав ситаллов весьма разнообразен: наиболее распространены литиевые ситаллы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, отличающиеся высокой термостойкостью и малым коэффициентом термического расширения; магниевые ситаллы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, обладающие, помимо этих свойств, оптической и радиопрозрачностью, кальциевые, цинковые, кадмиевые и марганцевые ситаллы состава: $\text{Me} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$, характеризующиеся высокой диэлектрической постоянной, термостойкостью и прозрачностью для видимого и инфракрасного излучения.

Для всех ситаллов характерны высокая (до 1450 °C) температура плавления, малая пористость и газонепроницаемость, химическая и термическая стойкость, высокая твердость и механическая прочность, по которой некоторые образцы в девять раз превосходят стекла, малый коэффициент термического расширения, износоустойчивость.

Ситаллы и шлакоситаллы применяют для изготовления строительных деталей (плитки, ступени, подоконники), труб, подшипников, работающих без смазки до 500 °C, поршней и цилиндров двигателей внутреннего сгорания, режущих элементов буров, обкладки шаровых мельниц, обтекателей ракет. Получают их теми же методами, что и стекло.

Ситаллы (шлакоситаллы) получают регулируемой принудительной кристаллизацией стекла или шлакомассы путем внесения в расплав катализаторов кристаллизации. Катализаторы создают во всем объеме стекломассы центры кристаллизации и вызывают интенсивный и равномерный рост кристаллов в аморфной стекломассе. В качестве катализаторов кристаллизации используют металлы в коллоидном состоянии (золото, медь, серебро, платина), фториды и фосфаты некоторых металлов.



1 – плавление стекла или шлака, 2 – формование изделия, 3 – выдержка (первая) при температуре 500 – 700 °С, 4 – выдержка до полной кристаллизации при температуре 900 – 1000 °С, 5 – охлаждение изделия

Рисунок 20 – Стадии получения ситаллов из стекла или шлака

Технологический процесс получения ситаллов из стекла или шлака складывается из пяти последовательных операций. Температурный цикл превращения стекломассы в ситалл в этом процессе представлен на рисунке 20. Цифры на рисунке обозначают временной интервал соответствующей операции

2.7.4 Производство керамических материалов

Керамическими материалами или керамикой называют поликристаллические материалы и изделия из них, полученные спеканием природных глин и их смесей с минеральными добавками, а также оксидов металлов и других тугоплавких соединений. Керамические материалы весьма разнообразны и могут быть классифицированы по нескольким признакам.

1. По составу: кислородсодержащие, в том числе: силикатные, из оксидов металлов (магния, бериллия, алюминия и др.); бескислородные, в том числе: карбидные, нитридные, боридные, силицидные.

2. По применению: строительные (кирпич, черепица); огнеупоры; тонкая керамика (фарфор, фаянс); специальная керамика.

3. По структуре и степени спекания: пористые или грубозернистые (кирпич, огнеупоры, фаянс), спекшиеся или мелкозернистые (фарфор, специальная керамика).

4. По состоянию поверхности: глазурованные и неглазурованные.

В качестве сырья для производства силикатных керамических материалов используют вещества, обладающие свойством спекаемости. Спекаемость – свойство свободно насыпанного или уплотненного (сформованного в изделие) порошкообразного материала образовывать при нагревании до определенной температуры поликристаллическое тело – черепок. Таким сырьем являются:

- 1) пластичные материалы (глины);
- 2) непластичные добавки (кварцевый песок);
- 3) плавни и минерализаторы (карбонаты кальция и магния).

Вопросы для самопроверки:

1. Общая характеристика и структура силикатов.
2. Классификация силикатных материалов.
3. Вяжущие материалы. Виды, свойства и применение.
4. Состав и получение портланд-цемента.
5. Виды модулей цемента.
6. Реакции, лежащие в основе процесса затвердевания цемента.
7. Стекла. Структура, состав и свойства.
8. Сырье для производства стекол.
9. Ситаллы. Определение, состав и свойства.
10. Получение и области применения ситаллов.
11. Классификация керамических материалов.
12. Сырье для получения силикатных керамических материалов.

3 Методические рекомендации к решению задач контрольной работы

Прежде чем приступить к решению задач контрольной работы, рекомендуется освоить теоретический материал соответствующей темы, обратив особое внимание на связь физико-химических основ изучаемого процесса с его аппаратурным оформлением и технологическими параметрами процесса.

Для этого следует начинать рассмотрение изучаемого производства с его химической схемы, переходя затем к подробному разбору отдельных стадий, включая их теоретическое обоснование и аппаратурное оформление (задание 1). Отдельные этапы работы над общей схемой будут сопровождаться решением задач контрольной работы, иллюстрирующих соответствующую стадию производства, что позволит студентам установить логическую связь между теорией и конкретным технологическим материалом.

Решение некоторых задач требует применения справочного материала в виде таблиц. Работая со справочным материалом, необходимо обращать внимание на правильное использование исходных данных, особенно на размерность величин.

Решение технологических задач требует определенной методической культуры в выполнении расчетов и оформлении результатов. Это включает:

грамотную запись условий задачи, выбор кратчайшего пути ее решения, правильное применение расчетных формул, использование принятых в технологических расчетах обозначений и размерностей величин.

В промышленной практике довольно часто приходится иметь дело с вычислениями количественных соотношений между компонентами начальных и конечных продуктов производства, в основе которого лежат физические процессы (задание 3). При этих процессах не образуются новые компоненты, а только происходят изменения состава продуктов, которые подвергаются обработке или хранению при определенных условиях.

Особое значение имеют расходные коэффициенты по сырью, поскольку для большинства химических производств 60–70 % себестоимости приходится на эту

статью.

Для расчета расходных коэффициентов необходимо знать все стадии технологического процесса, в результате осуществления которых происходит превращение исходного сырья в готовый продукт (задание 2, 4).

Расходные коэффициенты для одного и того же продукта зависят от состава исходных материалов и могут значительно отличаться друг от друга. Поэтому в тех случаях, когда производство и сырье отдалены друг от друга, необходима предварительная оценка по расходным коэффициентам при выборе того или иного типа сырья с целью определения экономической целесообразности его использования.

В основе технологических расчетов электрохимических процессов лежат законы Фарадея и электродвижущих сил, а основой расчетов электротермических процессов служит закон Джоуля об эквивалентности тепловой и электрической энергии (задание 5).

Материальные расчеты наряду с тепловыми являются основой технологических расчетов.

Теоретический материальный баланс рассчитывается на основе стехиометрического уравнения реакции. Для его составления достаточно знать уравнение реакции и молекулярные массы компонентов (задание 6).

Практический материальный баланс учитывает состав исходного сырья и готовой продукции, избыток одного из компонентов сырья, степень превращения, потери сырья и готового продукта и т. д.

Из данных материального баланса можно найти расход сырья и вспомогательных материалов на заданную мощность аппарата, цеха, предприятия, себестоимость продукции, выходы продуктов, объем реакционной зоны, число реакторов, производственные потери (непроизводительный расход сырья, материалов, утечку, унос). Все данные записывают в виде таблицы (таблица 1).

На основе материального баланса составляется тепловой баланс (задание 7). Статьями прихода и расхода в тепловом балансе являются тепловые эффекты реакций ΔH , теплоты фазовых переходов (Q_1), теплосодержание веществ,

участвующих в процессе (Q_2), теплота, подводимая в аппарат извне и выводимая из аппарата (Q_3), тепловые потери (Q_4) в данной технологической операции:

$$\Delta H + Q_1 + Q_2 + Q_3 = \Delta H^1 + Q_1^1 + Q_2^1 + Q_3^1 + Q_4^1 \quad (101)$$

где индекс (1) относится к статьям расхода.

Тепловые вклады в баланс рассчитывают по известным формулам:

$$Q = c \cdot m \cdot T \quad (102)$$

где Q – это количество теплоты,

c – удельная теплоемкость,

m – масса вещества,

T – температуры процесса.

Тепловой эффект химической реакции ($\Delta H_{\text{х.р.}}^0$) равен разности сумм теплот образования ($\Delta H_{\text{обр.}}^0$) продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты (ν):

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum \nu \Delta H_{\text{обр. прод.}}^0 - \sum \nu \Delta H_{\text{обр. исх.}}^0 \quad (103)$$

Все данные записывают в виде таблицы (таблица 2).

При выполнении каждой контрольной работы студенту необходимо дать правильные и полные ответы на один теоретический вопрос и решить шесть задач.

Контрольная работа оформляется в тетрадях общего формата разборчивым удобочитаемым почерком или с помощью компьютерных средств. Распечатывается на листах формата А4.

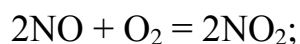
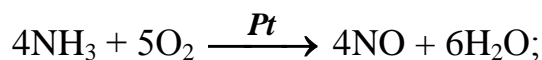
В целях успешного выполнения контрольной работы в настоящем методическом пособии рассматриваются примеры решения типовых задач.

3.1 Примеры решения и оформления типовых задач

Задание 2. На производство 1 т азотной кислоты с массовой долей HNO_3 0,65, получаемой окислением аммиака NH_3 , расходуется 186,2 кг NH_3 . Рассчитайте выход HNO_3 и расходный коэффициент аммиака.

Решение:

Получение азотной кислоты из аммиака протекает в три стадии:



Из уравнений реакций следует, что

$$\nu(\text{NH}_3) = \nu(\text{NO}) = \nu(\text{NO}_2) = \nu(\text{HNO}_3);$$

$$\nu(\text{NH}_3) = \nu(\text{HNO}_3) = m(\text{NH}_3) / M(\text{NH}_3) = 186,2 / 17 = 10,953 \text{ кмоль};$$

$$m(\text{HNO}_3) = M(\text{HNO}_3) \cdot \nu(\text{HNO}_3) = 63 \cdot 10,953 = 690 \text{ кг}.$$

Массу раствора можно определить, зная массовую долю кислоты в растворе:

$$m(\text{раствора HNO}_3) = m(\text{HNO}_3) / \omega(\text{HNO}_3) = 90 / 0,65 = 1061,6 \text{ кг (теоретически)}$$

Практически получена 1 т раствора HNO_3 (содержащего 650 кг HNO_3).

$$\eta(\text{HNO}_3) = \eta(\text{раствора HNO}_3) = (1000 / 1061,6) \cdot 100\% = 94,2 \%$$

$$K_n(\text{NH}_3) = 186,2 / 1000 = 0,186 \text{ кг / кг}.$$

Ответ: выход азотной кислоты равен 94,2 %, расходный коэффициент аммиака равен 0,186 кг / кг.

Задание 3. Влажность 125 т каменного угля при его хранении на складе изменилась с 6,5 % до 4,2 %. Определить, насколько изменился вес угля.

Решение.

Вес влаги в первоначальном количестве угля равен $125 \cdot 0,065 = 8,125 \text{ т}$.

Вес сухого угля $125 - 8,125 = 116,875 \text{ т}$. Вес угля при содержании в нем 4,2 % влаги, составит $116,875 / (1,0 - 0,042) = 122,0 \text{ т}$.

Таким образом, 125 т угля за счет уменьшения влажности потеряли в весе

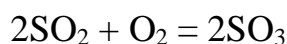
$$125 - 122 = 3 \text{ т}.$$

Ответ: вес угля изменился на 3 т.

Задание 4. Вычислить производительность (в кг / ч) контактного аппарата установки по производству серной кислоты, если в течение 15 ч окисляется 168 т оксида серы (IV). Степень окисления – 97,8 %.

Решение.

Получение серной кислоты протекает в две стадии:



Учитывая степень окисления оксида серы (IV) – 97,8 %, масса SO_2 , вступающего в реакцию:

$$m(\text{SO}_2) = 168 \cdot 0,978 = 164,3 \text{ т}$$

$$\nu(\text{SO}_2) = (164,3 \cdot 10^3 \text{ кг}) / 64 \text{ кг/кмоль} = 2,567 \cdot 10^3 \text{ кмоль}$$

Из уравнений реакций следует, что

$$\nu(\text{SO}_2) = \nu(\text{SO}_3) = \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,567 \cdot 10^3 \text{ кмоль}$$

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,567 \cdot 10^3 \text{ кмоль} \cdot 98 \text{ кг / кмоль} = \\ &= 251,584 \cdot 10^3 \text{ кг} \end{aligned}$$

За 15 часов образуется 251 584 кг серной кислоты, за один час:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 251\,584 / 15 = 16\,772 \text{ кг}$$

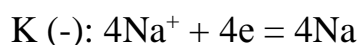
$$\Pi(\text{H}_2\text{SO}_4) = 16\,772 \text{ кг / ч}$$

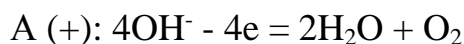
Ответ: Производительность контактного аппарата установки по производству серной кислоты равна 16 772 кг / ч.

Задание 5. Подсчитать потенциал разложения NaOH при выделении из него металлического натрия путем электролиза расплавленного едкого натра при 300 °C (573 K).

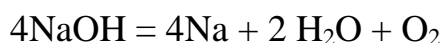
Решение.

Электролиз расплава NaOH протекает по схеме:





или



Вычислим тепловой эффект реакции на основании закона Гесса по значениям стандартных теплот образования NaOH и H₂O.

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{пр.р.}^0 - \sum \Delta H_{исх.в.}^0$$

$$\Delta H_{x.p.} = 2 \cdot (-68318) - 4 \cdot (-102700) = 274\,100 \text{ кал}$$

Подсчитаем потенциал разложения NaOH:

$$a) E = \Delta H_{x.p.} / 23,04 \cdot n_0,$$

где $\Delta H_{x.p.}$ – тепловой эффект реакции в кал, n_0 – валентность иона

$$E = 274,1 \text{ ккал} / 23,04 \text{ ккал} / \text{В} \cdot 4 = 2,97 \text{ В}$$

б) По более точному уравнению:

$$E = \Delta H_{x.p.} / 23,04 \cdot n_0 + k \cdot \Delta T,$$

принимая $k = 0,0002$

$$E = 274,1 \text{ ккал} / 23,04 \text{ ккал} / \text{В} \cdot 4 + 0,0002 \cdot (573 - 20) = 2,86 \text{ В}$$

в) По уравнению:

$$E = \Delta F / 23,04 \cdot n_0,$$

где ΔF – изменение свободной энергии Гельмгольца

$$\Delta F = (4 \Delta F_{Na} + 2 \Delta F_{H_2O} + \Delta F_{O_2}) - (4 \Delta F_{Na^+} + 4 \Delta F_{OH^-})$$

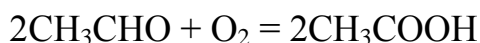
Согласно справочным данным:

$$\Delta F = (0 + 2 \cdot 56,8 + 0) - 4(-32,26 + (-62,58)) = 266000 \text{ кал}$$

$$E = 266 \text{ ккал} / 23,04 \text{ ккал} / \text{В} \cdot 4 = 2,88 \text{ В}$$

Ответ: Потенциал разложения NaOH равен 2,97 В (2,86 В либо 2,88 В)

Задание 6. Составить материальный баланс производства 2,5 т уксусной кислоты из технического ацетальдегида, содержащего 98 % CH₃CHO, по реакции:



если выход кислоты по ацетальдегиду составляет 89,3 %.

Решение.

Учитывая выход уксусной кислоты 89,3 %:

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2500 \cdot 0,893 = 2233 \text{ кг}$$

$$m(\text{примесей в кислоте}) = 2500 - 2233 = 267 \text{ кг}$$

$$\begin{aligned} \nu(\text{CH}_3\text{COOH}) &= m(\text{CH}_3\text{COOH}) / M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2233 \text{ кг} / 60 \text{ кг} / \text{кмоль} = \\ &= 37,208 \text{ кмоль} \end{aligned}$$

По уравнению реакции:

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = \nu(\text{CH}_3\text{CONH}_2) = 37,208 \text{ кмоль}$$

$$m(\text{CH}_3\text{CONH}_2) = \nu(\text{CH}_3\text{CONH}_2) \cdot M(\text{CH}_3\text{CONH}_2) = 37,208 \text{ кмоль} \cdot 44 \text{ кг} / \text{кмоль} = 1637 \text{ кг}$$

$$m(\text{CH}_3\text{CONH}_{\text{техн.}}) = 1637 \text{ кг} / 0,98 = 1670 \text{ кг}$$

$$m(\text{примесей в альдегиде}) = 1670 - 1637 = 33 \text{ кг}$$

По уравнению реакции:

$$2 \cdot \nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = \nu(\text{O}_2) = 37,208 \text{ кмоль}$$

$$\nu(\text{O}_2) = 18,64 \text{ кмоль}$$

$$m(\text{O}_2) = \nu(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) = 18,64 \text{ кмоль} \cdot 32 \text{ кг} / \text{кмоль} = 596 \text{ кг}$$

Таблица 3 - Материальный баланс производства уксусной кислоты

Приход	кг	Расход	кг
CH ₃ CONH ₂	1637		
примеси в альдегиде	33	примеси в альдегиде	33
O ₂	596	CH ₃ COOH	2233
примеси в кислоте	267	примеси в кислоте	267
Итого	2533	Итого	2533

Задание 7. Используя данные материального баланса задания № 6 составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Решение.

Согласно справочным данным:

	CH ₃ COH	O ₂	CH ₃ COOH
$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$ (кДж/моль)	-166	0	-487
c° (Дж/моль·К)	89	29,35	123,4

$$\Delta H^{\circ}_{\text{х.р}} = 2 \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{COOH}) - (2 \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{COH}) + 1 \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{O}_2))$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{\text{х.р}} &= 2 \text{ моль} \cdot (-487) \text{ кДж / моль} - 2 \text{ моль} \cdot (-166) \text{ кДж/моль} - 1 \text{ моль} \cdot 0 = \\ &= -642 \text{ кДж}\end{aligned}$$

Если $Q_p > 0$, то эту теплоту включаем в статью прихода ($Q_p > 0$, $\Delta H^{\circ}_{\text{х.р}} < 0$).

Если $Q_p < 0$, то – в статью расхода ($Q_p < 0$, $\Delta H^{\circ}_{\text{х.р}} > 0$)

$$Q(\text{CH}_3\text{COH}) = \nu(\text{CH}_3\text{COH}) \cdot c^{\circ}(\text{CH}_3\text{COH}) \cdot T$$

$$\nu(\text{CH}_3\text{COOH}) = \nu(\text{CH}_3\text{COH}) = 37,208 \cdot 10^3 \text{ моль}$$

$$Q(\text{CH}_3\text{COH}) = 37,208 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot 89 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} = 3312 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 3312 \text{ кДж}$$

$$Q(\text{O}_2) = \nu(\text{O}_2) \cdot c^{\circ}(\text{O}_2) \cdot T$$

$$\nu(\text{O}_2) = 18,64 \cdot 10^3 \text{ моль}$$

$$\begin{aligned}Q(\text{O}_2) &= 18,64 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot 29,35 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} \cdot 298 \text{ К} = 163031 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 163031 \\ &\text{кДж}\end{aligned}$$

$$Q(\text{CH}_3\text{COOH}) = \nu(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot T$$

$$\begin{aligned}Q(\text{CH}_3\text{COOH}) &= 37,208 \cdot 10^3 \text{ моль} \cdot 123,4 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К} \cdot 298 \text{ К} = 1368118 \cdot 10^3 \text{ Дж} = \\ &= 1368118 \text{ кДж}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q_{\text{приход}} &= Q(\text{CH}_3\text{COH}) + Q(\text{O}_2) + \Delta H^{\circ}_{\text{х.р}} = 986976 \text{ кДж} + 163031 \text{ кДж} + 642 \text{ кДж} = \\ &= 1150649 \text{ кДж}\end{aligned}$$

$$Q_{\text{расход}} = Q(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1368118 \text{ кДж}$$

Так как $Q_{\text{расход}} > Q_{\text{приход}}$, то для осуществления процесса необходимо дополнительно подводить тепло в количестве: $Q_{\text{доп}} = 1368118 \text{ кДж} - 1150649 \text{ кДж} = 217469 \text{ кДж}$.

Таблица 4 - Тепловой баланс производства уксусной кислоты

Приход	кДж	Расход	кДж
$Q(\text{CH}_3\text{COH})$	986976	$Q(\text{CH}_3\text{COOH})$	1368118
$Q(\text{O}_2)$	163031		
$\Delta H^{\circ}_{\text{х.р}}$	642		
$Q_{\text{доп}}$	217469		
Итого	1368118	Итого	1368118

3.2 Варианты контрольных заданий

Вариант 1

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса обжига серного колчедана в производстве серной кислоты.

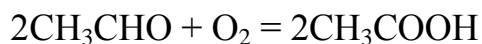
2. На производство 1 т азотной кислоты с массовой долей HNO_3 0,65, получаемой окислением NH_3 , расходуется 186,2 кг NH_3 . Рассчитать выход HNO_3 и расходный коэффициент по аммиаку.

3. Влажность 125 т каменного угля при его хранении на складе изменилась с 6,5 % до 4,2 %. Определить, на сколько изменилась масса угля.

4. Вычислить производительность (в кг / ч) контактного аппарата установки по производству серной кислоты, если в течение 15 ч окисляется 168 т оксида серы (IV). Степень окисления – 97,8 %.

5. Подсчитать потенциал разложения NaOH при выделении из него металлического натрия путем электролиза расплавленного едкого натра при 300 °C (573 К).

6. Составить материальный баланс производства 2,5 т уксусной кислоты из технического ацетальдегида, содержащего 98 % CH_3CHO , по реакции:



если выход кислоты по ацетальдегиду составляет 89,3 %.

7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 2

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса конверсии метана водяным паром в производстве аммиака.
2. Рассчитать расход колчедана, содержащего 40 % S на 1 т H_2SO_4 , если потери S и сернистого ангидрида в производстве серной кислоты составляют 3 %, а степень абсорбции – 99 %.
3. Влажность 25 т двойного суперфосфата при его хранении на складе изменилась с 25 % до 10 %. Определить, насколько изменялись масса удобрения.
4. Определить выход нитрата аммония, если на производство 18,7 т его сухой соли затрачено 19,724 м³ азотной кислоты концентрацией 0,57 мас. долей. Плотность кислоты равна 1,351 т / м³.
5. В течение 24 ч при электролизе раствора хлорида натрия при силе тока 15500 А получено 4200 дм³ электролитического щелока, содержащего 125 г / дм³ NaOH. Определить выход по току.
6. Составить материальный баланс реактора окисления аммиака, в который поступает аммиачно-воздушная смесь с расходом 60 000 м³ / ч, содержащая 10 % объемных долей аммиака. Селективность по оксиду азота составляет 0,95 при полном превращении аммиака. Принять, что в качестве единственного побочного продукта образуется азот.
7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 3

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса окисления аммиака в производстве азотной кислоты.

2. Рассчитать расходный коэффициент технического ацетальдегида, содержащего 98 % ацетальдегида, для получения 1 тонны уксусной кислоты в процессе его окисления по реакции



если выход кислоты по альдегиду составляет 89,3 %.

3. Аккумуляторную кислоту, содержащую 92,5 % H_2SO_4 , нужно разбавить водой до содержания в ней 28,5 % H_2SO_4 . Сколько нужно взять воды на 100 кг разбавляемой кислоты?

4. Какая масса алюминия может быть получена (в кг) из боксита массой 1т с массовой долей Al_2O_3 0,60, если практический выход составляет 98 % от теоретически возможного.

5. При помощи электролиза воды требуется получить 0,6 дм^3 гремучего газа при 20 °С и давлении $0,97 \cdot 10^5$ Па. Сколько для этого требуется времени, если сила тока при электролизе равна 2 А?

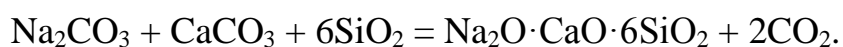
6. Составить материальный баланс электрокрекинга природного газа: $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$, следующего состава (% об.): CH_4 – 98; N_2 – 2, если степень превращения метана равна 0,49. Баланс составить на 1000 м^3 водорода.

7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 4

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса окисления диоксида серы в производстве серной кислоты.

2. Химический состав оконного стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Оксид натрия образуется при разложении соды, оксид кальция – при разложении известняка, оксид кремния – из песка. Рассчитайте теоретические расходные коэффициенты сырья для производства 1 т стекла, если используется сода с массовой долей Na_2CO_3 93,8 %, известняк с массовой долей CaCO_3 90,5 %, песок с массовой долей SiO_2 99 %. Брутто-уравнение реакции, протекающей при варке стекла:



3. Экстракционную фосфорную кислоту в количестве 50 кг упаривают с 32 % до 51 % по P_2O_5 . Какое количество воды при этом выпаривается?

4. Определить годовую производительность установки (в тоннах), если в году 317 рабочих дней и работают 2 технологические линии. Одна линия установки по производству серной кислоты из сероводорода в течение месяца производит 6000 т 92 %-ой серной кислоты.

5. Ток силой в 10 А пропускают в течение 1 часа через воду, подкисленную серной кислотой. Определить, сколько при этом выделится сухого газа на обоих электродах, если барометрическое давление окружающего воздуха 740 мм рт. ст. и температура 27 °С.

6. Составить материальный баланс моногидратного абсорбера для абсорбции SO_3 производительностью 70 т /с ут. Степень абсорбции SO_3 – 0,97. Концентрация получаемого моногидрата 98 % H_2SO_4 . Расчет вести на производительность абсорбера в размерности кг / ч.

7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 5

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса синтеза аммиака.

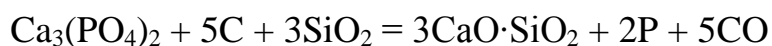
2. Определить количество аммиака, требуемое для производства 100000 т/год азотной кислоты, и расход воздуха на окисление аммиака, если цех работает 355 дней в году, выход оксида азота 0,97, степень абсорбции 0,92, содержание аммиака в сухой аммиачно-воздушной смеси 7,13 % (масс.).

3. Рассчитайте, какое количество воды потребуется для разбавления 78 т азотной кислоты с 98 % до 72 %?

4. Какую массу CaO можно получить из 100 кг известняка с массовой долей CaCO₃ – 0,9?

5. При помощи электролиза воды требуется получить 0,6 дм³ гремучего газа при температуре 20 °С и давлении 740 мм рт. ст. Сколько для этого потребуется времени, если сила тока при электролизе равна 2 А.

6. Составить материальный баланс производства 1 т фосфора из фосфоритного концентрата:



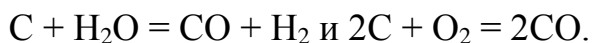
Концентрат содержит 25 % масс. P₂O₅, кокс – 94,5 % масс. углерода.

7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 6

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса окисления оксида азота в производстве азотной кислоты.

2. Определить расход бурого угля (70 мас. % C), водяного пара и воздуха для получения 1000 м³ генераторного газа состава (об. %): CO – 40, H₂ – 18, N₂ – 42. Процесс газификации твердого топлива содержит две основные реакции:



3. На кристаллизацию поступает 10 т насыщенного водного раствора хлорида калия при 100 °С. Во время кристаллизации раствор охлаждается до 20 °С. Определить выход кристаллов хлорида калия, если растворимость его при 100 °С составляет 56,7 г, а при 20°С – 34 г на 100 г воды.

4. Рассчитать выход этанола на пропущенный через воду этилен, если практический расходный коэффициент этилена равен 0,65 т на 1 т этанола.

5. Электролизу подвергается смешанный раствор CuSO₄ + ZnSO₄ при Э.Д.С. внешнего тока 2,0 В. Какие из катионов будут вначале осаждаться на катоде: Cu²⁺ или Zn²⁺?

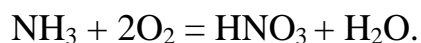
6. Составить материальный баланс отделения синтеза аммиака производительностью 1000 м³ / ч исходного синтез-газа следующего состава (% об.): N₂ – 24,8; H₂ – 74,3; CH₄ – 0,9. Степень превращения азота составляет 25 %.

7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 7

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса абсорбции триоксида серы в производстве серной кислоты.

2. Рассчитать расход аммиака и воздуха на 1 т моногидрата HNO_3 , если степень окисления NH_3 в NO равна 0,96, степень – абсорбции оксидов азота 0,98. Расход воздуха учитывать только в реакциях окисления NH_3 и NO . Брутто-реакция:

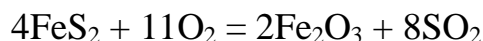


3. Влажность 1 т карбамида при его хранении на складе изменилась с 12 % до 10 %. Определить, насколько изменялась масса карбамида.

4. Определите массу оксида алюминия, которая может быть получена из 23,4 г гидроксида алюминия, если выход реакции составляет 92 % от теоретически возможного.

5. В течение 5 часов через разбавленный раствор H_2SO_4 пропускают ток силой 1,54 А. Определить объем выделившегося при этом водорода, если температура во время электролиза равна 18 °С и давление 737 мм рт. ст.

6. Составить материальный баланс обжига 1000 кг колчедана при стехиометрической подаче воздуха:



Колчедан содержит пирит – FeS_2 и несгораемые примеси. Содержание серы в колчедане 41 %.

7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

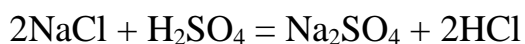
Вариант 8

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса очистки АВС от оксидов углерода в производстве аммиака.
2. Определить расходные коэффициенты сырья в производстве карбида кальция, содержащего 90 % CaC_2 , если сырье – антрацит марки АК с содержанием углерода 96 %, негашеная известь с содержанием CaO – 85 %.
3. Свежедобытый торф имел состав (в процентах): влага – 85,2; кокс – 5,2; летучие – 8,8; зола – 0,8. Рассчитать состав торфа после сушки.
4. При производстве серной кислоты контактным способом из 30 т колчедана, содержащего 42,4 % серы, получено 33,6 т серной кислоты H_2SO_4 . Какой процент это составляет от теоретически возможного выхода?
5. Ток силой 50 А за 5 часов выделил 281 г рафинированной меди. Определить выход по току.
6. Составить материальный баланс производства 1500 кг / ч аммиачной селитры, получаемой нейтрализацией аммиачной воды, содержащей 25 % массовых долей аммиака, азотной кислотой, содержащей 58 % массовых долей HNO_3 .
7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 9

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса абсорбции диоксида азота в производстве азотной кислоты.

2. Вычислить теоретические расходные коэффициенты для получения 1 т 30 %-ной хлороводородной кислоты сульфатным методом. Брутто-уравнение реакции:



3. Какой концентрации и в каком количестве надо взять серную кислоту (или олеум), чтобы при смешении ее с 72 % азотной кислотой получить 1800 кг смеси состава: 62 % H_2SO_4 , 30 % HNO_3 и 8 % H_2O ?

4. На химическом заводе для получения кальциевой селитры 10 т мела обработали азотной кислотой. При этом выход селитры составил 85 %. Определить, сколько селитры было получено.

5. Через раствор CuCl_2 проходит ток силой в 1,5 А. При этом через 5 часов было получено 8,0 г меди. Определить: а) выход по току; б) сколько за это время должно теоретически разложиться электролита (CuCl_2).

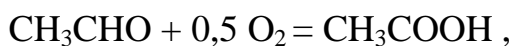
6. Составить материальный баланс производства 1 т сульфата натрия, если в производстве используется поваренная соль, содержащая 97 % NaCl , и купоросное масло, содержащее 93 % массовых долей H_2SO_4 . Степень разложения NaCl составляет 93 %.

7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 10

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса сернокислотного разложения апатита в производстве фосфорной кислоты.

2. Определить расходный коэффициент технического этанола (99 % чистоты) для получения 1 т уксусной кислоты по уравнению:



если выход по альдегиду равен 93,5 %.

3. Для анализа взята воздушно-сухая проба угля с массовой долей аналитической влаги 3,3 и золы 4,16 %. После прокаливании угля массой 1 г без доступа воздуха масса остатка в тигле составила 0,5717 г. Вычислить массовую долю (в процентах) кокса и летучих веществ в сухой пробе в пересчете на горючую массу.

4. Какую массу оксида азота (II) можно получить при окислении 67,2 дм³ (н.у.) аммиака, если потери в производстве составляют 10 %?

5. При электролизе медного купороса с медными электродами получено 0,3 г меди. Перед электролизом концентрация раствора у анода составляла 1,214 г / дм³ Си, а после электролиза 1,430 г / дм³. Подсчитать величину чисел переноса: а) ионов меди; б) сульфат-ионов при данных условиях.

6. Составить материальный баланс электрокрекинга 1000 м³ природного газа следующего состава (% об.): CH₄ – 98; N₂ – 2



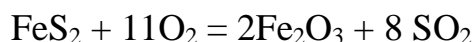
если степень превращения метана равна 0,58.

7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 11

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса получения аммофоса.

2. Вычислите расходные коэффициенты на 1 т диоксида серы, если содержание серы в руде серного колчедана – 45 %, влаги – 1,5 %, воздух на обжиг колчедана подают с избытком в 1,5 раза. Обжиг серного колчедана осуществляется по уравнению:



3. При обогащении сильвинита для удаления глинистых шламов пульпа обрабатывается 2 % водным раствором натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ): на 1 т руды используется 640 г раствора. Какая масса воды в граммах необходима для приготовления раствора такой соли, чтобы обработать 1725 кг руды?

4. Какую массу карбоната натрия надо взять для получения 28,56 дм³ (н.у.) CO₂ при выходе продукта 85 %?

5. При измерении потенциала раствора сульфата кадмия получены следующие результаты: при силе тока 0,11А величина потенциала равна 2,6 В, а при 0,192 А она составляет 3,0 В. Подсчитать потенциал разложения сульфата кадмия.

6. Составить материальный баланс реактора синтеза метанола производительностью 5000 м³ / ч свежего синтез-газа следующего состава (% об.): H₂ – 84,2; CO₂ – 11,6; N₂ – 4,2. Степень превращения в реакторе CO₂ – 0,22. Основная реакция: $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 12

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса получения карбамида.

2. Рассчитать необходимый объем 68 % H_2SO_4 для разложения 100 г апатитового концентрата, содержащего 39 % P_2O_5 . Плотность H_2SO_4 (68 %) 1,59 г / см^3 .

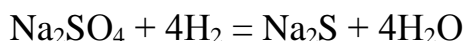


3. Какая масса соды (в граммах) необходима для устранения жесткости воды объемом 1000 дм^3 , насыщенной сульфатом кальция при 20 °С, если растворимость последнего равна 3 г / дм^3 ?

4. В контактном аппарате в течение 12 ч окисляется 180 т оксида серы, степень окисления составляет 98,5 %. Определите производительность аппарата в кг/ч.

5. Какое количество электроэнергии требуется затратить на получение 1 г электролитической меди при напряжении на клеммах ванны в 2,5 В и выходе по току, равном 90 % ?

6. Составить материальный баланс производства 1 т технического сульфида натрия (содержание Na_2S – 96 % массовых долей) из сульфата натрия (содержание Na_2SO_4 – 95,5 % массовых долей) и электролитического водорода (содержание H_2 – 97 % массовых долей). Основная реакция:

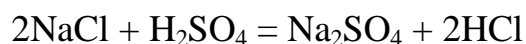


7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 13

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса производства чугуна.

2. Рассчитать расходные коэффициенты по сырью при производстве соляной кислоты сульфатным способом, протекающем по реакции:



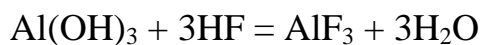
Расчет вести на 1 тонну полученной соляной кислоты. В производстве используются: поваренная соль, содержащая 95 % NaCl; купоросное масло, содержащее 94 % H₂SO₄. Степень разложения NaCl, % (масс.): 92 %.

3. Кислые сточные воды содержат 4,9 г / дм³ серной кислоты. Определите массу негашеной извести, необходимую для нейтрализации 500 м³ сточных вод, если содержание CaO в товарном продукте равно 50 %. Рассчитайте массу образующегося осадка.

4. Годовая производительность установки по производству уксусной кислоты 20 тыс. т в год. Вычислите производительность в час, если цех работает 365 дней в году, из них 32 дня отводится на ремонт, потери производства составляют 4 %

5. При напряжении 2 В расход электроэнергии на 1 кг меди составляет 2,25 кВт · ч. Определить выход по току.

6. Составить материальный баланс производства 1 т фторида алюминия по реакции:



Плавиковая кислота имеет концентрацию 15 %, а фторид алюминия содержит 3 % влаги.

7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 14

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса получения стали.
2. Рассчитать расход алунитовой руды, содержащей 23 % Al_2O_3 , для получения 1 т алюминия, если потери алюминия на всех производственных стадиях составляют 12 % (масс.). Алунит можно представить формулой $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
3. Сколько нужно взять купоросного масла (96 % H_2SO_4) и серной кислоты с концентрацией 83 %, чтобы получить 2800 кг 94 % H_2SO_4 ?
4. Производительность печи для обжига серного колчедана составляет 30 т в сутки. Выход SO_2 97,4 % от теоретического. Сколько тонн SO_2 производит печь в сутки, если содержание серы в колчедане 42,4 %?
5. Сколько потребуется электроэнергии на 1 кг золота при напряжении на клеммах ванны 0,8 В и выходе по току 10,3 %?
6. Составить материальный баланс процесса абсорбции NO_2 , протекающего по реакции $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$. Степень абсорбции NO_2 – 0,97. Концентрация получаемой азотной кислоты 68 % HNO_3 . Производительность абсорбера – 1000 кг / ч азотной кислоты.
7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 15

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса очистки природного газа от серосодержащих соединений в производстве аммиака.

2. При обжиге 1 т известняка образуется 168 м³ диоксида углерода. Содержание CaCO₃ в известняке 94 %. Определить степень диссоциации известняка α и расход известняка на 1000 м³ CO₂ при данных условиях и при полном разложении CaCO₃.

3. Влажность 200 кг серного колчедана при хранении на воздухе изменилась с 3 до 6 мас. %. Как при этом изменилась масса колчедана?

4. Производительность печи для обжига колчедана составляет 30 т колчедана в сутки. Колчедан содержит 42,2 % серы. Воздух расходуется на 60 % больше теоретического. Выход сернистого газа составляет 97,4 %.

Вычислить а) содержание колчедана FeS₂ (в %); б) объем и состав газовой смеси, выходящей из смеси за 1 час; в) массу оставшегося в печи огарка; г) массу оставшегося в печи не прореагировавшего FeS₂.

5. Определить выход по току для цинка при напряжении в 3,9 В и затрате электроэнергии 3,55 кВт · ч из 1 кг цинка.

6. Составить материальный баланс печи обжига известняка, если в результате обжига образуются продукты состава (% масс.): CaO – 92; CO₂ – 2,4; остальное – балласт. В исходном сырье содержится CaCO₃ (% масс.) – 89. Расчет вести на 1 т целевого продукта в виде CaO.

7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 16

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса получения водорода в производстве аммиака.

2. Определить количество апатита, содержащего 72 % трикальций-фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, необходимого для получения 1 т суперфосфата, если содержание усвояемого пятиоксида фосфора в готовом продукте 19,4 %, а потери P_2O_5 в производстве 2 %.

3. Азотную кислоту с концентрацией 58 % нужно разбавить водой до концентрации 46 %. Сколько нужно взять воды, чтобы получить 2 т разбавленной кислоты?

4. Наиболее перспективный способ получения уксусного альдегида - прямое окисление этилена кислородом в присутствии катализаторов - хлоридов палладия и меди. Напишите уравнения реакций и рассчитайте какой объем этилена (н.у.) израсходуется на получение 200 кг уксусного альдегида, если массовая доля выхода его составляет 96 % от теоретически возможного?

5. Определить расход электроэнергии для получения 1 кг бертолетовой соли KClO_3 методом электролиза хлористого калия KCl , если напряжение, при котором ведется электролиз, равно 5 В и $\Omega = 90 \%$.

6. Составить материальный баланс электрокрекинга природного газа следующего состава (% об.): $\text{CH}_4 - 98$; $\text{N}_2 - 2$



если степень превращения метана равна 0,51. Баланс составить на 1000 м³ ацетилен.

7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 17

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса обжига серы в производстве серной кислоты.
2. Определить расходные коэффициенты фосфорной кислоты концентрацией 0,55 мас. долей и аммиака концентрацией 0,98 мас. долей для производства 1 т фосфата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.
3. Сколько нужно взять растворов поваренной соли с концентрацией 310 г / дм^3 и 230 г / дм^3 , чтобы получить 250 дм^3 раствора с концентрацией 280 г / дм^3 ?
4. Сколько теоретически можно получить чугуна, содержащего 3 % углерода и 3% других элементов, из 1 т железной руды, содержащей 80 % железа? Из каждой тонны железной руды, содержащей в среднем 80 % магнитного железняка, выплавляют 570 кг чугуна, содержащего 95 % железа. Каков был выход железа от теоретического?
5. Сколько килограммов натрия дадут 1000 кВт · ч при электролизе расплавленного NaOH, если напряжение при электролизе 9 А и выход по току 80 %?
6. Составить материальный баланс производства 1 т фосфата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, если фосфорная кислота имеет концентрацию 58 %, а аммиак содержит 2 % влаги.
7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 18

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса получения азота в производстве аммиака.
2. Определить расходный коэффициент по техническому карбиду кальция в производстве ацетилена. Содержание CaC_2 в техническом продукте 83 %, степень превращения CaC_2 в производстве равна 0,88.
3. Обжиговый газ состава: SO_2 – 8 об. % O_2 – 12 об. %, остальное азот, подвергнут окислению на катализаторе. Степень превращения SO_2 88 об. %. Рассчитать процентный состав газа после окисления.
4. Шахтная печь для получения оксида кальция имеет в среднем высоту 14 м и диаметр 4 м; выход оксида кальция составляет 600 – 800 кг на 1 м³ печи в сутки. Определите суточный выход оксида кальция.
5. Требуется получить электролизом 10 г меди в сутки. Какова должна быть минимальная мощность динамо-машины, если напряжение, подаваемое на ванну, 0,8 В и выход по току 90 %?
6. Составить материальный баланс реактора синтеза метанола производительностью 1000 м³ / ч свежего синтез-газа следующего состава (% об.): H_2 – 86,2; CO – 10,4; N_2 – 3,4. Степень превращения в реакторе CO – 0,25. Основная реакция: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$.
7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 19

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса получения преципитата.
2. Определить расходные коэффициенты азотной кислоты концентрацией 57 % и аммиака концентрацией 98 % для производства 18,7 т нитрата аммония NH_4NO_3 .
3. Рассчитайте, какое количество воды потребуется для разбавления 57 т серной кислоты с 98 % до 63 %?
4. Сколько можно получить (теоретически) бихромата натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ из 1 кг хромистого железняка, содержащего 70 % $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Молярная масса $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ равна 223,8, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 262 кмоль / кг.
5. Электролизу подвергается смешанный раствор $\text{FeSO}_4 + \text{NiSO}_4$ при Э.Д.С. внешнего тока 2,0 В. Какие из катионов будут вначале осаждаться на катоде: Fe^{2+} или Ni^{2+} ?
6. Составить материальный баланс производства уксусной кислоты из 3 т технического ацетальдегида, содержащего 95 % CH_3CHO , если выход кислоты составляет 87,5 %. Основная реакция:
$$2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 = 2\text{CH}_3\text{COOH}$$
7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Вариант 20

1. Физико-химические основы и аппаратное оформление процесса получения двойного суперфосфата.
2. Рассчитать расходные коэффициенты по сырью в производстве 1 тонны фосфата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Фосфорная кислота имеет концентрацию 58 % , а аммиак содержит 2 % влаги.
3. Фосфорную кислоту с концентрацией 76 % нужно разбавить водой до концентрации 55 %. Сколько нужно взять воды, чтобы получить 7 т разбавленной кислоты?
4. Определите массу оксида алюминия, которая может быть получена из 53,7 г гидроксида алюминия, если выход реакции составляет 86 % от теоретически возможного.
5. Для получения электролитического олова расходуется на 1 т 1920 кВт · ч электроэнергии. Определить напряжение на клеммах ванны, если на 1 атом Sn при разряде требуется 3 электрона.
6. Составить материальный баланс производства 2000 кг / ч калийной селитры влажностью 2 %, получаемой нейтрализацией аммиачной воды, содержащей 25 % массовых долей аммиака, азотной кислотой, содержащей 58 % массовых долей HNO_3 .
7. Используя данные материального баланса задания № 6, составить для заданного процесса тепловой баланс. При расчете принять, что температура процесса остается постоянной.

Список использованных источников

1. Бесков, В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учебник / В.С. Бесков, В.С. Сафронов. – М.: Химия, 1999. – 472 с.
2. Общая химическая технология: в 2 т. Т. 2 / И.П. Мухленов [и др.]. – М.: Альянс, 2009. – 256 с.
3. Общая химическая технология: материальный баланс химико-технологического процесса: учебное пособие для вузов / И.М. Кузнецова [и др.]. – М.: Университетская книга, Логос, 2008. – 264 с.
4. Мухленов, И.П. Основы химической технологии: учебник для студентов хим.-технол. спец. вузов / И.П. Мухленов, А.Е. Горштейн, Е.С. Тумаркина. – М.: Высшая школа, 1991. – 463 с.
5. Амелин, А.Г. Технология серной кислоты: учебное пособие для вузов / А.Г. Амелин. – М.: Химия, 1983. – 360 с.
6. Кутепов, А.М. Общая химическая технология: учебник для вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 528 с.
7. Москвичев, Ю.А. Теоретические основы химической технологии: учебное пособие для студентов сред. проф. учебн. заведений / Ю.А. Москвичев, А.К. Григорович, О.С. Павлов. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 272 с.
8. Бесков, В.С. Общая химическая технология: учебник для вузов / В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2006 г. – 452 с.
9. Курс технологии связанного азота: учебник для студентов хим.-технол. спец. вузов / В.И. Атрощенко [и др.]. – М.: Химия, 1969. – 382 с.
10. Абалонин, Б.Е. Избранные главы химической технологии: учебное пособие для студентов хим. и биол. спец. педвузов / Б.Е. Абалонин, И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампики. – Казань: Казан. пед. ун-т, Казан. технол. ун-т, 2002. – 208 с.
11. Постников, Н.Н. Термическая фосфорная кислота. Химия и технология: монография / Н.Н. Постников. – М.: Химия, 1970. – 302 с.

12. Позин, М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – 792 с.
13. Кузьменков, М. И. Химическая технология вяжущих веществ: учебное пособие для студ. спец. «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / М. И. Кузьменков, О. Е. Хотянович. – Минск: БГТУ, 2008. – 276 с.
14. Гузман, И.Я. Химическая технология керамики: учебное пособие для вузов / И.Я. Гузман. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.

Учебное пособие

**Татьяна Васильевна Левенец
Анна Владимировна Горбунова
Татьяна Александровна Ткачева**

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ISBN 978-5-7410-1292-5

