

Курс лекций
Химическая технология

С. С. Нохрин, А. Р. Шарафутдинов

Под редакцией А. В. Сафрыгина

СОДЕРЖАНИЕ И ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Технология изучает способы и принципы переработки сырья в продукты потребления и средства производства.

Цели (задачи) химической технологии – повышение производительности труда, улучшение качества продукции и уменьшение ее себестоимости.

Эти цели достигаются в силу взаимосвязанных направлений:

1. Увеличение мощности производства:
 - использование параллельных технологических линий;
 - увеличение размеров аппаратов;
 - интенсификация;
2. Комплексное использование сырья.
3. Разработка энергосберегающих технологий.
4. Создание безотходных производств.
5. Механизация и автоматизация.
6. Перевод периодического производства в непрерывное.

Технология – наука о выгодных, т.е. поглощающих наименее труда людского и энергии природы приемах переработки природных ресурсов в продукты, потребные (необходимые, полезные или удобные) для применения в жизни людей.

Сочетание всех этих факторов дает представление о полноте выбранного технологического процесса производства того или иного продукта. При этом мы должны учитывать технико-экономическую эффективность производства.

Главными показателями, которые характеризуют технико-экономическую эффективность производства, являются:

1. Расход сырья.
2. Расход энергии.
3. Выход и количество продукции.

4. Интенсивность процесса.
5. Капитальные затраты и их окупаемость.
6. Себестоимость продукции.

На основе сравнения технико-экономического производства отдельных процессов выбирается рациональная схема производства и условия, которые отвечают данному уровню науки и техники.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОНЯТИЯ

Химическая технология основана на химических, физических и физико-химических представлениях и понятиях, заимствуя из них определения и понятия, которые позволяют решать конкретные технологические задачи.

Основным понятием является материальный баланс.

Он составляется, для того чтобы:

1. Определить выход продукта или полупродукта.
2. Потребность в основных и вспомогательных материалах.
3. Определить специфику того или иного материала.

Для составления материального баланса исходят из анализа исходного и конечного материала, промежуточных стадий, потерь основного материала.

В основе составления материального баланса лежит закон сохранения вещества.

Материальный баланс составляется на единицу готовой продукции за час, сутки и т.д.

Материальный баланс состоит из приходной и расходной части составляемых из веса веществ, поступивших на переработку, и веса веществ, полученных после переработки.

Уравнение материального баланса можно представить в общем виде:

$$q_1 + q_2 = q_3 + q_4 + q_5 + q_6$$

где q_1 , q_2 – израсходованное сырье и вспомогательные материалы;

q_3 – полученный продукт;

q_4 – побочный продукт;

q_5 – отходы;

q_6 – непрореагировавшее сырье.

Из уравнения материального баланса получают балансовые характеристики.

Пусть τ – время, в течение которого снимались балансовые характеристики, q_p – вместимость реактора.

1. Производительность

$$P_1 = \frac{q_1}{\tau}$$

Средняя производительность по сырью и продукту, кг/час, Т/час.

$$P_3 = \frac{q_3}{\tau}$$

2. Среднее время контакта

$$\bar{\tau} = \frac{q_p}{P}$$

3. Интенсивность

По сырью

$$r_1 = \frac{P_1}{q_p}$$

По продукту

$$r_2 = \frac{P_3}{q_p}$$

4. Расходные коэффициенты сырья и вспомогательных материалов

$$A_1 = \frac{q_1}{q_3}$$

$$A_2 = \frac{q_2}{q_3}$$

5. Степень использования сырья

$$\eta = \frac{q_1 - q_6}{q_1} \cdot 100\%$$

6. Селективность (избирательность)

$$\varphi = \frac{q_3}{q_3 + q_4}$$

7. Выход продукта

$$\Phi = \frac{q_{3np}}{q_{3теор}}$$

8. Степень превращения

$$X = \frac{m_{A_0} - m_A}{m_{A_0}}$$

9. Скорость химико-технологического процесса

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНС

Все основные химико-технологические процессы сопровождаются поглощением или выделением тепла, изменением температуры и совершением работы над содержанием реактора или против внешних сил.

Тогда согласно закону сохранения и превращения энергии можно написать уравнение энергетического баланса.

$$E_- + U_- + A_- = E_+ + U_+ + A_+$$

E_- – подведенная энергия

U_- – внутренняя энергия входных потоков

A_- – работа, совершаемая над системой

E_+ – отведенная энергия

U_+ – внутренняя энергия выходных потоков

A_+ – работа системы

Частный случай энергетического баланса - тепловой

Тепловой баланс составляется на основе материального баланса и имеет цель определить потребности в расходе тепла на химические процессы.

Приходная Расходная

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5$$

Q_1 – физическое тепло веществ вступающих в реакцию

Q_2 – тепло реакции

Q_3 – тепло вносимое из вне

Q_4 – физическое тепло продуктов

Q5 – потери тепла

Выход продукта.

Это главное для чего составляется материальный баланс.

Выход продукта для различных процессов определяется по разному:

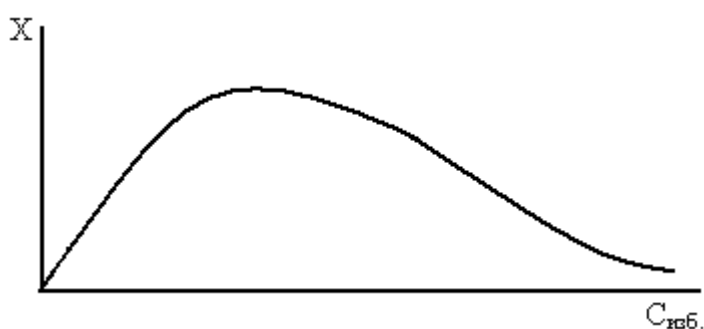
- выход по массе
- выход по току

$$\Phi = \frac{m_{np}}{m_{теор}} = \frac{I_{np} t \Theta}{I_{теор} t \Theta} = \frac{I_{np}}{I_{теор}}$$

У необратимых реакций, когда возможно полное превращение веществ, $X=1$, и это условие выполняется лишь во времени.

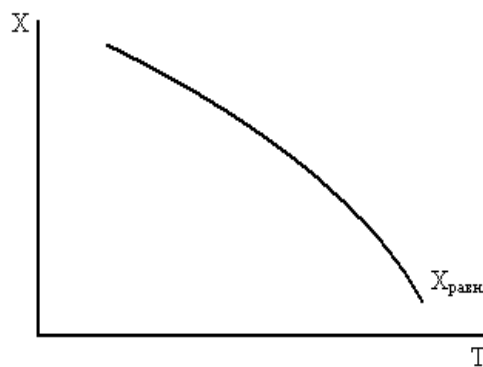
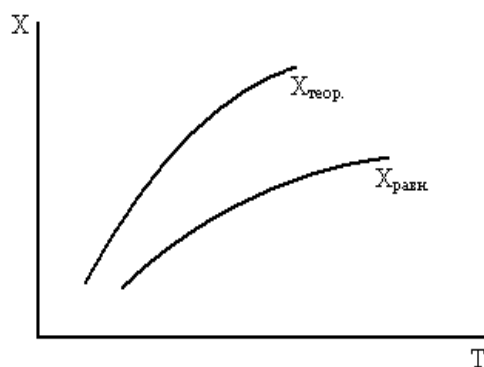
У равновесных реакций $X < 1$ т.к. равновесие наступает при неполном превращении вещества, и выход будет зависеть от условий проведения процесса.

Для увеличения производительности и выхода продукта в реакцию вводят избыток одного из реагирующих веществ (обычно дешевого) и смещают равновесие, но это до определенного предела



Выход вещества от температуры изменяется по следующим закономерностям

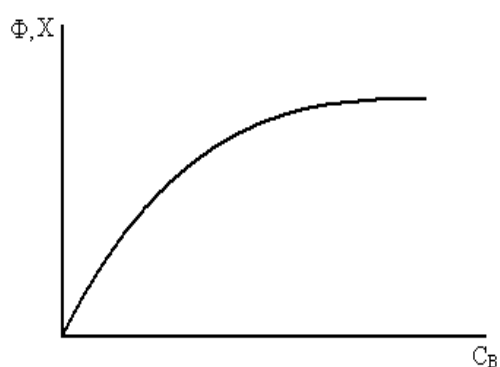
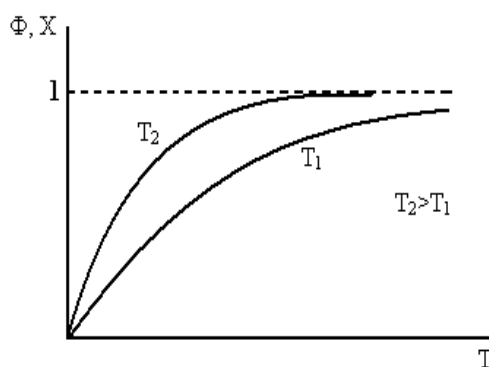




Влияние на Φ , X , φ основных параметров химико-технологического процесса (T , τ , p).

1. Влияние температуры

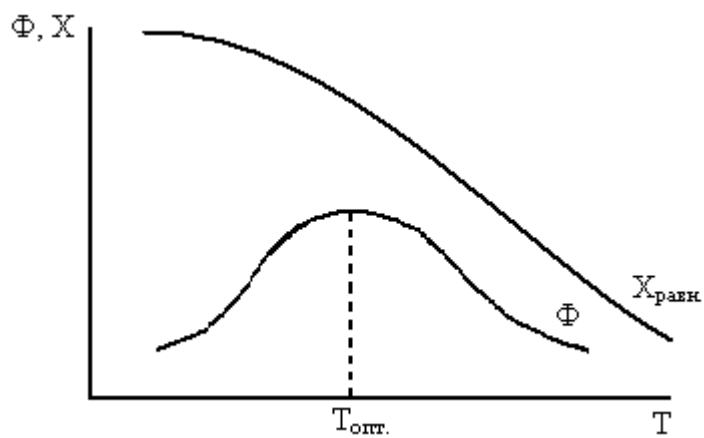
а. Простая необратимая реакция $\Phi = X$



Для этого случая увеличение температуры приводит к увеличению Φ

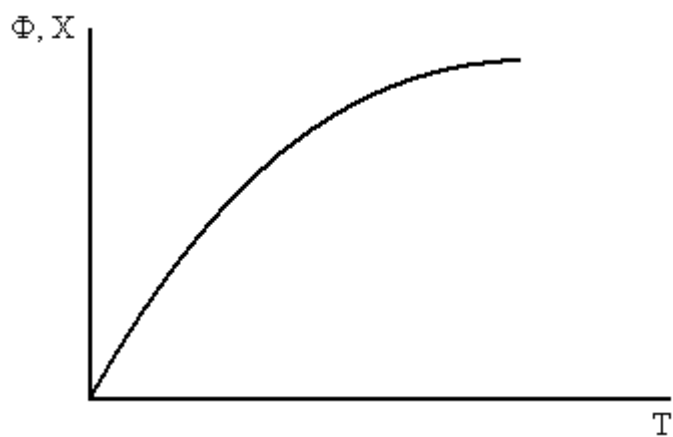
Для обратимых $A + B \rightleftharpoons C + D$, $A \rightleftharpoons B$ все зависит от Q

а). Экзотермическая реакция влияние T на кинетический фактор и термодинамику противоречиво

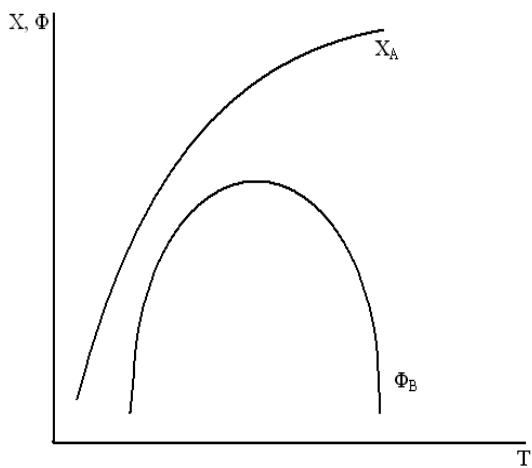


При повышении температуры увеличивается константа скорости реакции и уменьшается X

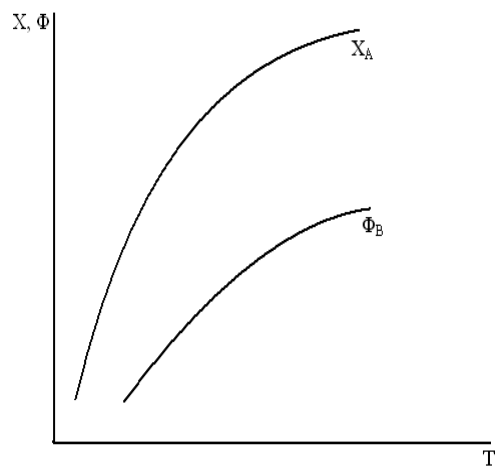
б) Эндотермическая реакция при увеличении T происходит увеличение K_n , K_c



в) сложная реакция $D \xleftarrow{E_2} A \xrightarrow{E_1} B$



$E_2 > E_1$



$E_2 < E_1$

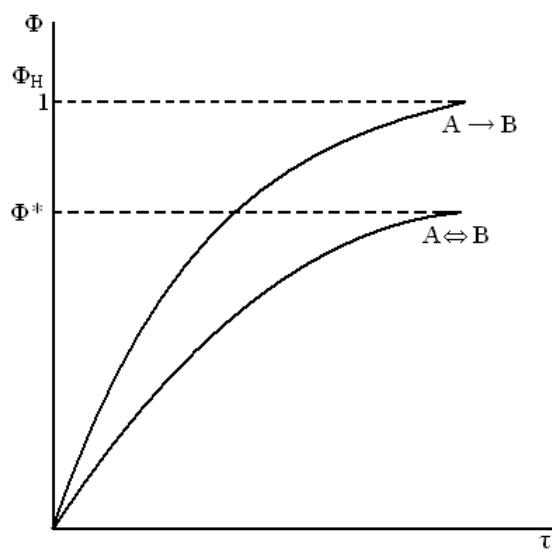
Зависимость $\Phi = f(\tau)$

1. $A \rightarrow B, A \rightleftharpoons B$

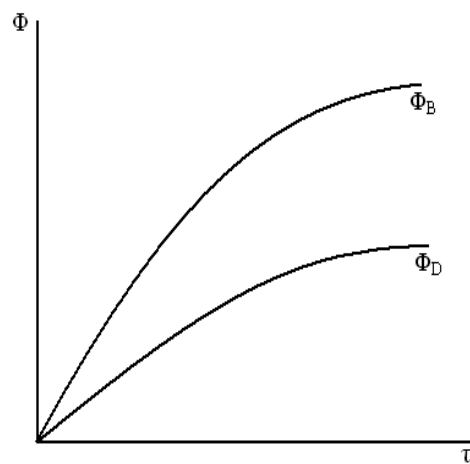
простая необратимая и обратимая реакции

2. $D \xleftarrow{K_2} A \xrightarrow{K_1} B$

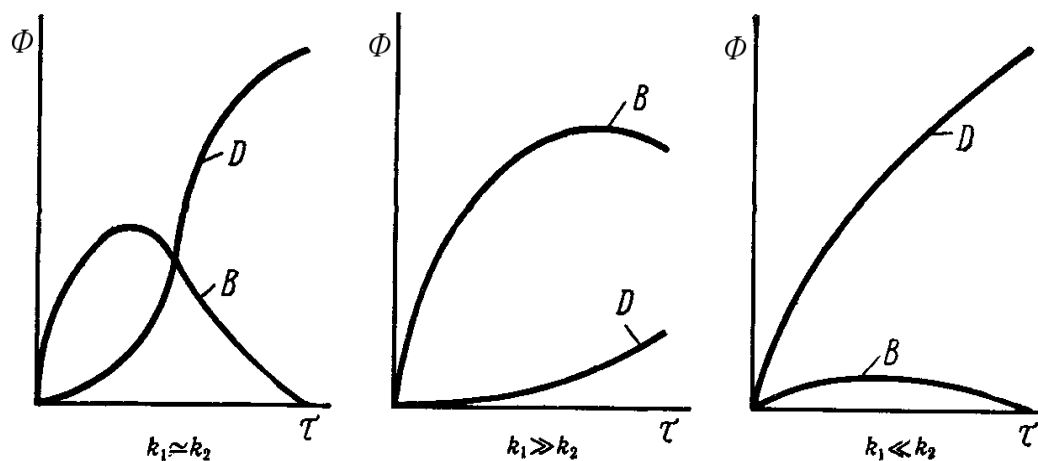
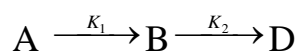
сложнопараллельные реакции



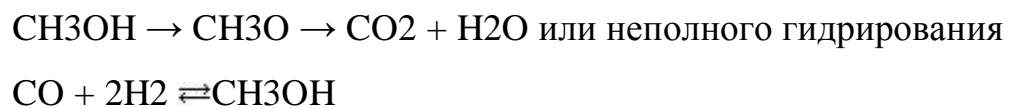
$K_1 > K_2$



3. Сложно последовательные реакции $\Phi = f(\frac{k_1}{k_2}), (\tau)$



Это особенно в органическом синтезе: неполное окисление спиртов, алканов



Скорость процесса

Выход продукта и производительность аппаратуры будет зависеть от того, с какой скоростью протекает данный процесс.

1. Для гомогенных процессов

$$\frac{d\Phi}{d\tau} = K\Delta C$$

2. Для гетерогенных процессов

$$\frac{d\Phi}{d\tau} = KF\Delta C$$

В этом случае K – коэффициент массопередачи, т.е. количество вещества, перешедшее из одной фазы в другую через 1 м² поверхности за 1 час и при давлении 1 атм. Коэффициент K является для каждого процесса сложной функцией и определяется k и D , где k – константа скорости, D – коэффициент диффузии

$$K = f(k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots D_1 \cdot D_2 \cdot D_3 \dots)$$

Для гомогенных систем диффузия не является лимитирующей стадией, и поэтому реакция протекает в кинетической области

$$K = f(k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots)$$

Для гетерогенных систем скорость всего процесса в основном определяется диффузией, и реакция протекает в диффузионной области

$$K = f(D_1 \cdot D_2 \cdot D_3 \dots)$$

ΔC – движущая сила процесса

$\Delta C = C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}$ для $A \rightarrow R$ или

$\Delta C = C_{\text{действ}} - C_{\text{равн}}$ для $A \rightleftharpoons R$

F – поверхность раздела фаз

Т. к. скорость процесса $\sim \Delta C$ то она во многом зависит от последней. Большое влияние (особенно для гетерогенных процессов) оказывает и F .

Для увеличения скорости процесса необходимо найти способы увеличения ΔC , K , F .

Способы увеличения скорости процесса.

1. Увеличение движущей силы процесса.

а) Увеличение концентрации реагирующих веществ в исходном материале

Это достигается для твердых веществ – методами обогащения, для жидких – концентрированием.

$$\Delta C = C_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}$$

увеличивается $C_{\text{нач}}$

Увеличение концентрации реагирующих веществ необходимо ещё и для улучшения качества продуктов, т.к. примеси могут переходить в продукты.

б) Отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Для равновесной реакции

V_1

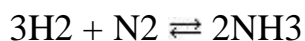


V_2

общая скорость $U = V_1 - V_2$, отвод продуктов уменьшает V_2 (скорость обратной реакции) или $\Delta C = C_{\text{действ}} - C_{\text{равн}}$, отвод продуктов уменьшает $C_{\text{равн}}$.

Это достигается круговым циклом, или избирательной адсорбцией (абсорбцией) или осаждением продуктов в виде кристаллов.

Пример.



Выход 20-30% - равновесный, 15-20% - действительный.

Сжижают аммиак

тсжиж -250°C -293°C -50°C

Ср уменьшается и ΔC увеличивается

с) Смещение равновесия путем изменения T и p .

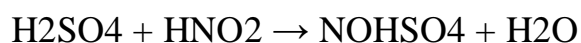
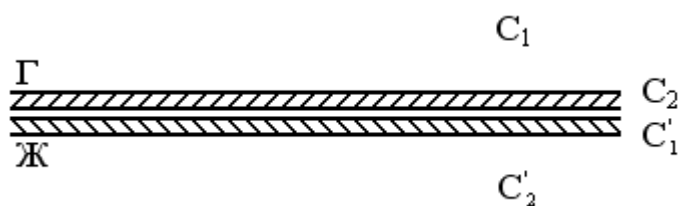
Увеличение давления приводит к увеличению концентрации реагирующих веществ, т.е. к увеличению $S_{\text{действ}}$ (увеличению числа столкновений молекул) если реакция в газовой фазе. Для сорбционных процессов увеличение давления и уменьшение температуры будет увеличивать $S_{\text{действ}}$ и уменьшать $S_{\text{равн}}$ если растворение близко к чисто органическому.

Пример: так поглощение HCl из газовой фазы при $P_{\text{HCl}}^{\text{пар}}$ и $t < 108^{\circ}\text{C}$ получают 20% HCl , а при 20°C – 27-29% HCl .

Для десорбционных процессов уменьшение p и увеличение T благоприятно сказывается на ходе процесса.

Для хим-сорбционных процессов увеличение T и увеличение p приводит к увеличению $S_{\text{действ}}$ и уменьшению $S_{\text{равн}}$, т.к. в растворе происходит реакция взаимодействия.

Пример: получение нитрозил серной кислоты



эта реакция идет на границе раздела фаз и она должна лимитироваться диффузией, но изменения p и T позволяют перевести реакцию в кинетическую область. Повышение T приводит к увеличению отвода

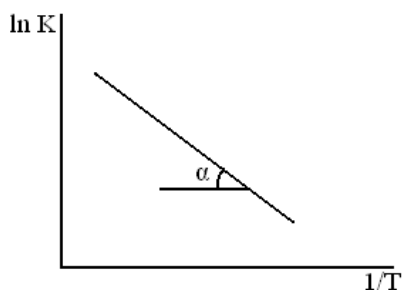
продуктов из пограничных зон за счет конвекции.

2. Увеличение константы скорости процесса.

а) Повышение температуры.

Увеличение T во всех случаях повышает K процесса, особенно это сказывается для неравновесных процессов. В равновесных реакциях увеличение T увеличивает скорость и прямой и обратной реакции и изменение общей скорости будет зависеть от Q реакции (теплового эффекта).

Влияние температуры на применение константы скорости процесса (K) для реакций идущих в кинетической области даёт уравнение Аррениуса.



$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\ln K = c - \frac{E}{RT} \quad \text{— уравнение прямой}$$

$$\text{и } \operatorname{tg} \alpha \sim E$$

Энергию активации процесса можно определить зная K_1 и K_2 при T_1 и T_2 для процесса

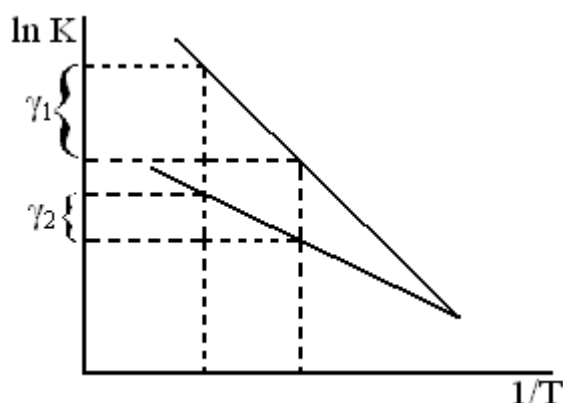
$$\ln K_1 = K_0 - \frac{E}{RT_1} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) \cdot R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

$$\ln K_2 = K_0 - \frac{E}{RT_2}$$

На практике часто используют графики $V=f(\frac{1}{T})$ и $K=f(\frac{1}{T})$ т.к. потоки одинаковы.

По правилу Вант-Гоффа скорость реакции увеличивается в 2-4 раза при повышении температуры на 10°C:

$$V_2 = V_1 \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$



Из сказанного следует, что чем выше энергия, тем больше γ
 $\gamma_1 > \gamma_2$.

Для кинетических процессов $\gamma=2-4$

Для диффузионных процессов $\gamma=1.2-4.5$

Однако повышение температуры не на всех процессах сказывается одинаково.

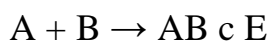
б) Применение катализаторов

Катализом называют изменение скорости в результате взаимодействия с веществом катализатора, которые, участвуя в процессе, сами остаются неизменными.

Катализаторы ускоряют химические реакции путём замены одноступенчатого процесса многоступенчатым. Назначение катализаторов – снижать энергию активации процесса в целом. Сам катализатор не участвует в процессе. Катализаторы целесообразно применять для реакций, идущих с

высокими энергиями активации для возбуждения молекул.

Без катализатора процесс идёт по схеме

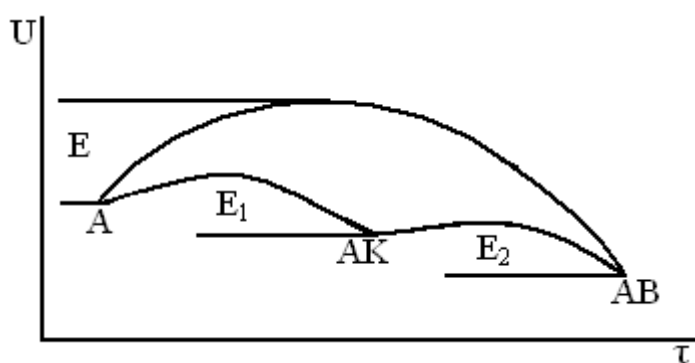


С катализатором



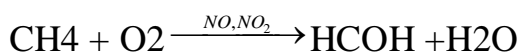
$$\text{Суммарная энергия активации } E_x = \frac{1}{\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}} < E$$

практически это выглядит так



Катализаторами бывают газы, жидкости и твёрдые тела. По фазовому состоянию реагентов и катализаторов процессы делят на:

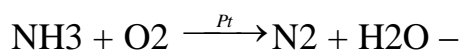
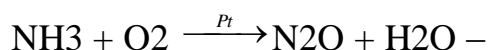
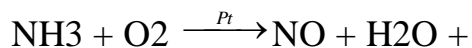
– гомогенный катализ (реагенты и катализатор в одной фазе)



– гетерогенный катализ (реагенты и катализатор в разных фазах)



Катализ бывает положительный и отрицательный.



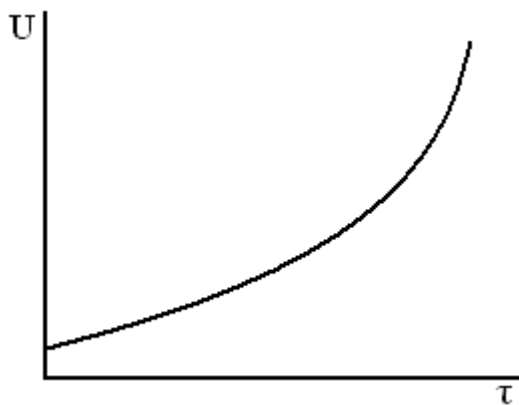
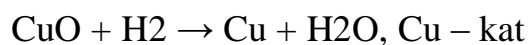
Катализ характеризуется

- a) активностью – это мера ускорения реакции;
- b) температурой зажигания – это та минимальная температура, при которой катализатор работает. Чем она ниже, тем активность выше

Каталитические яды – это вещества отравляющие катализатор, они вступают с ним в реакцию и уменьшают его активность. Бывают обратимые и необратимые отравления.

Избирательный катализ – это ускорение одной и замедление других реакций.

Автокатализ – в реакциях, в которых катализатором являются либо продукты, либо исходные вещества.



Катализаторы не ускоряют диффузионные процессы, поэтому они применяются лишь для реакций, идущих в кинетическом режиме.

Подробнее о процессе катализа см. параграф, приведённый ниже.

3. Способы увеличения поверхности соприкосновения

а) Перемешивание. Приводит к увеличению объёма для гомогенных процессов путём замены молекулярной диффузии на конвективную. Для реакций, идущих в диффузионной области, перемешивание приводит к резкому увеличению F . Особенно это важно для систем Т-Т; Т-Ж; Т-Г; Ж-Ж; Ж-Г.

б) Измельчение. Проводят для систем Т-Ж, Т-Г.

Во всех других случаях стремятся увеличить поверхность более тяжёлой среды.

ПРИМЕНЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Давление применяется для ускорения процессов, идущих:

1. в газовой фазе
2. в системе газ–жидкость
3. в жидкой фазе
4. в твёрдой фазе

1. Газовая фаза

Особенно эффективно увеличение давления для газовых реакций, идущих с уменьшением объёма (по принципу Ле-Шателье)



$$\Delta N = p_1 - (m_1 + n_1) - \text{изменение } V$$

Скорость реакции можно выразить и через давление

$$\nu = \frac{dp_{\text{нар}}}{d\tau} = K\Delta p$$

Δp – движущая сила реакции

$p_{\text{пар}}$ – парциальное давление продукта

Если реакция необратима и протекает вдали от равновесия, то

$$\Delta p = p_A^{m_1} p_B^{n_1}$$

Общий порядок реакции $n = m_1 + n_1$

При давлении компонентов \sim робщ

$$p_A = ap; p_B = bp$$

тогда

$$p_A^{m_1} p_B^{n_1} = (ap)^{m_1} (bp)^{n_1} = \beta p^{m_1+n_1} = \beta P^n$$

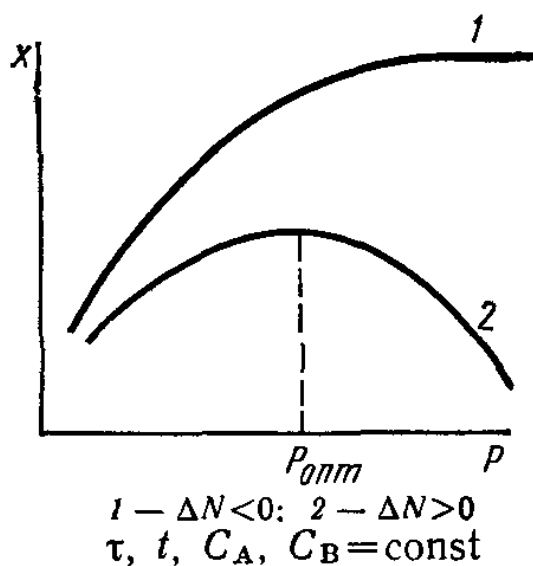
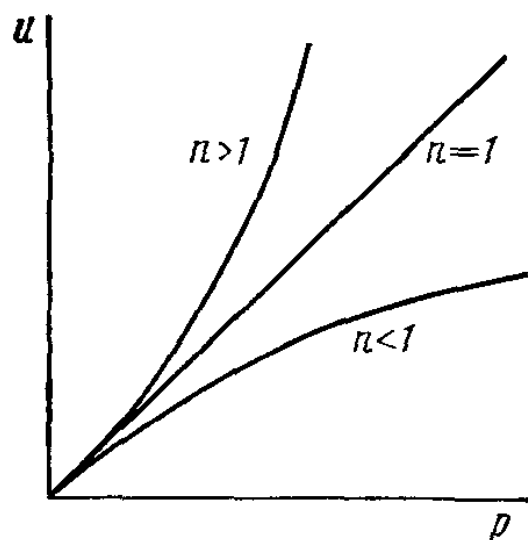
n – порядок реакции

$$\nu = \frac{dP_{\text{нар}}}{d\tau} = \beta P^n$$

β – коэффициент, зависящий от K и движущей силы.

P – безразмерное давление – это отношение фактического давления к атмосферному.

Отсюда, чем больше n , тем больше ускоряется реакция при увеличении давления



Но не во всех случаях выгодно применять высокое давление (реакции с разным ΔN)

2. Система газ – жидкость

Для этих систем применение давления целесообразно, т.к. процессы идут с уменьшением объёма: абсорбция, конденсация, полимеризация, ассоциация и т.д. При небольших давлениях растворимость газов \sim давлению, т.е. выполняется закон Генри. Растворимость газа в жидкости повышается не беспрестельно, а проходит через максимум, когда парциальное давление газа будет равно его концентрации в растворе. При больших давлениях скорость процесса может и уменьшиться вследствие перехода в

диффузионную область из-за повышения вязкости системы.

3. Жидкие системы

Т.к. сжимаемость жидкости очень невелика, то при малых давлениях его влияние незначительно. Однако применение давления порядка десятков тысяч атмосфер при процессах полимеризации увеличивает скорость процесса в сотни раз. Повышение давления часто применяется для предотвращения испарения и десорбции.

4. Твёрдофазные системы

На эти системы оказывают воздействие лишь сверхвысокие давления, когда возможна электронная перестройка оболочек атомов, деформация молекул и т.д. (белый фосфор в чёрный 15000Вт, 200°C)

МЕТОДЫ ОРГАНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

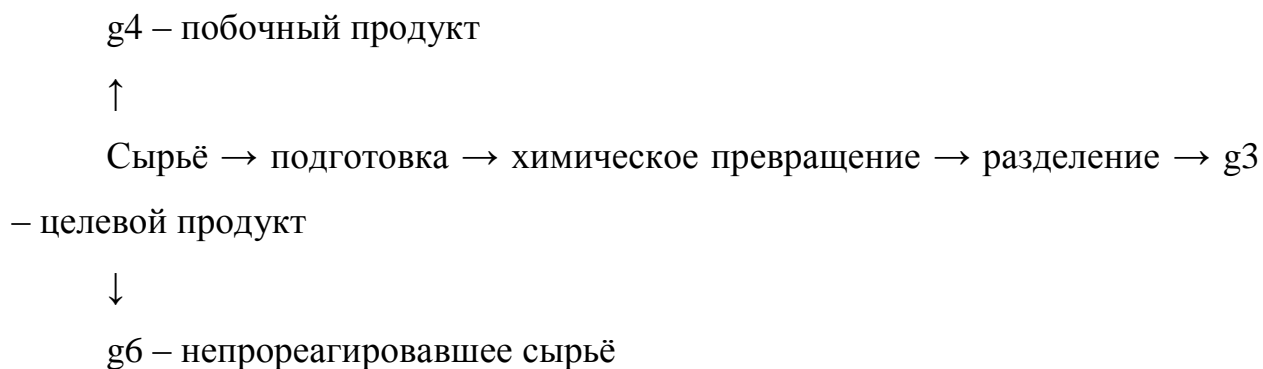
Химическая промышленность производит тысячи разнообразных продуктов, обладающих различными свойствами. Несмотря на их разнообразие, многообразие условий проведения процессов, применение аппаратов, химико-технологические процессы имеют общие закономерности. Общность имеется и в организации самих процессов.

Производство химических продуктов включает в себя ряд физических и химических процессов, основными из которых являются:

- 1) подготовка сырья
- 2) само химическое превращение
- 3) выделение целевых продуктов

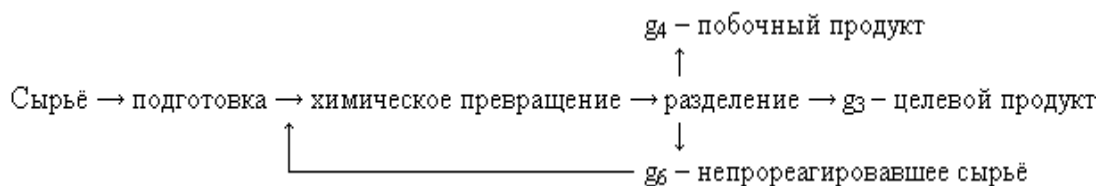
Последовательное описание и графическое изображение всех стадий переработки называется технологической схемой.

Если при организации технологического процесса обрабатываемые материалы проходят последовательно все аппараты схемы по одному разу, то схема называется схемой с открытой цепью:



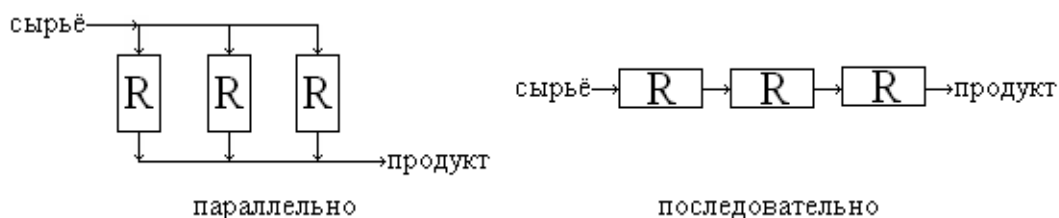
По открытой схеме строят производства, химические реакции включают в себя необратимые и обратимые с большим выходом продукта.

Для многих обратимых процессов за один проход реагентов через реакционный аппарат нельзя достигнуть высокой степени превращения. Поэтому для увеличения выхода исходных веществ, производство строят по циркуляционной схеме



Пример: производство аммиака, CH_3OH . Установки, работающие по циклической схеме, более компактны, обеспечивают большую полноту переработки сырья.

В ряде случаев одна и та же операция может протекать в нескольких однотипных аппаратах, в которых легче поддерживать определённый режим, степень смешения реагентов. Также поступают, когда необходим аппарат очень больших размеров. При этом отдельные аппараты соединяют параллельно или последовательно.



При этом общий выход продукта складывается из выходов продуктов в отдельных аппаратах. Так суммарная степень превращения нитрозных газов HNO_3 при 6 последовательно соединённых аппаратах достигает 99%.

СХЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Методы осуществления химических процессов делятся на 2 группы:

- периодические;
- непрерывные.

Периодические процессы характеризуются периодической подачей сырья в реактор и выгрузкой продуктов реакции.

Непрерывные процессы характеризуются непрерывной подачей сырья в аппарат и выгрузкой продуктов из него.

Основное отличие в осуществлении этих процессов заключается в характере разграничений отдельных стадий процесса, т.к. многие процессы проходят в несколько стадий, которые отличаются друг от друга введением нового реагента, изменением условий процесса и т.д.

В периодических процессах все эти стадии проходят в одном аппарате и разграничиваются во времени. Если представить себе процесс, состоящий из смешения реагентов, нагрева их, самой реакции, охлаждения продуктов – то эти стадии осуществляются в одном аппарате, и поэтому в нём соединены функции сразу нескольких аппаратов. В основном аппараты периодических процессов это котлы, автоклавы и т.д.

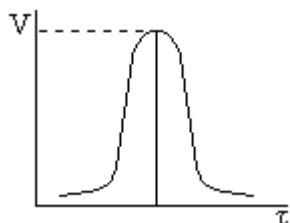
В непрерывном процессе все подобные стадии разделены и производятся в своих аппаратах (смеситель, реактор, холодильник и т.д.).

Непрерывные процессы имеют ряд преимуществ перед периодическими:

1. Возможность достигнуть значительно большей производительности оборудования.
2. Возможность выработки более однородной по качеству продукции.
3. Возможность лёгкой автоматизации процесса.

Недостатки непрерывных процессов:

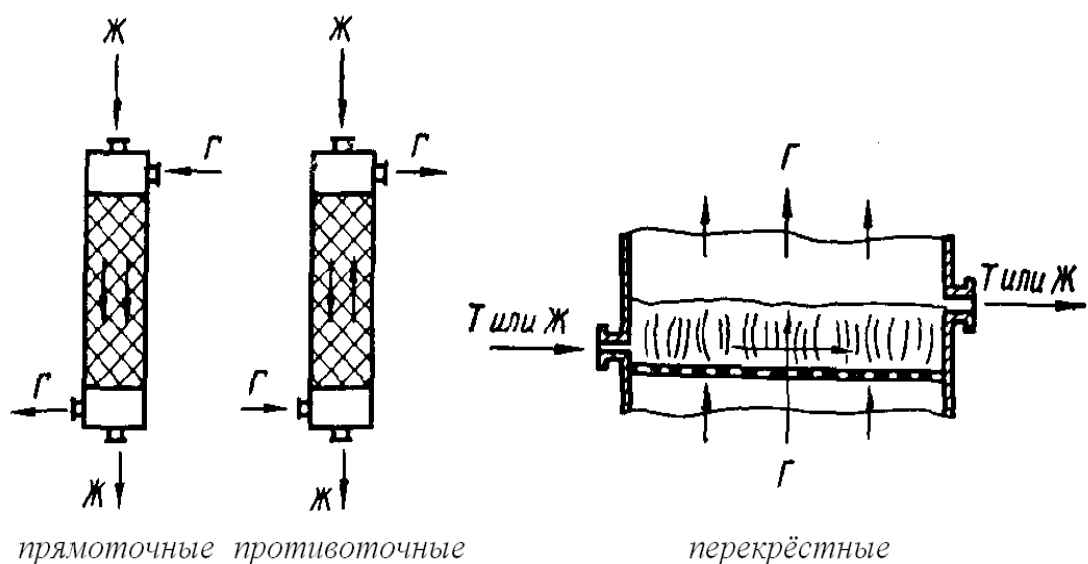
1. Большие затраты на оборудование.
2. Выход продукта всегда меньше, чем по стехиометрии, т.к. всегда работают на максимальной скорости.



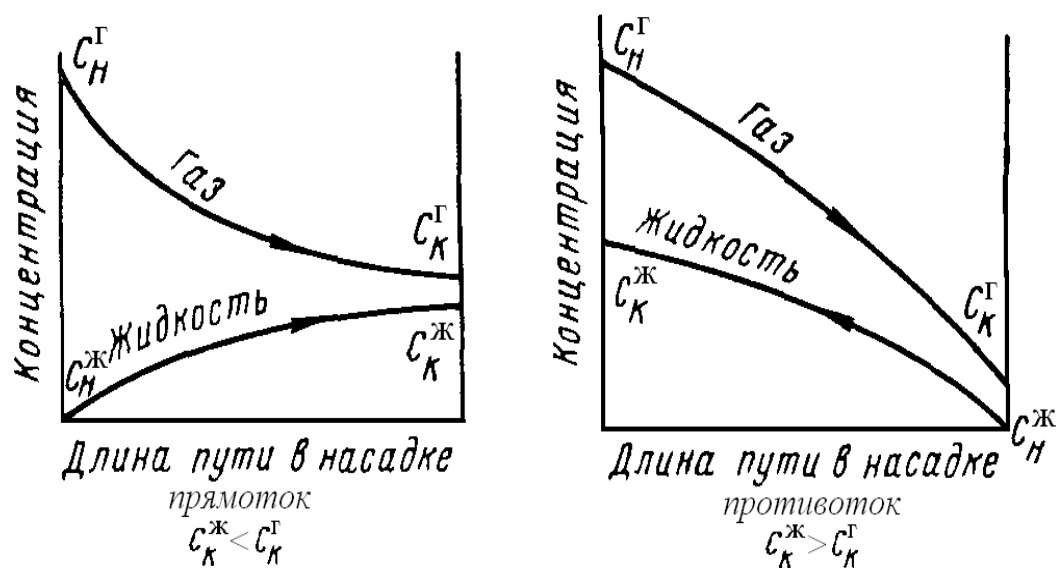
Но это окупается тем, что количество продукции в единицу времени велико. Поэтому непрерывные процессы выгодны лишь при многотоннажном производстве.

Технологические процессы по характеру взаимного перемещения реагирующих фаз делятся на 3 типа:

1. Прямоточные.
2. Противоточные.
3. Перекрёстные.



Изменение концентрации реагирующих веществ при таких процессах можно проиллюстрировать следующим образом



Как видно из графиков: при прямотоке движущая сила процесса сначала велика, а в конце процесса стремится к 0. Процесс проходит неравномерно по длине аппарата.

При противотоке процесс более уравновешен по длине аппарата, причём при этом достигается наибольшая полнота процесса ($C_K^Ж > C_K^Г$), т.е. в жидкость переходит большее количество газа.

Движущую силу процесса можно определить при этом двумя путями:

а) Как среднее арифметическое:

$$\Delta C_{ср.ар.} = \frac{(C_H^z - C_H^{жс}) - (C_K^z - C_K^{жс})}{2} = \frac{\Delta C_H - \Delta C_K}{2}$$

б) Как среднее логарифмическое

$$\Delta C_{ср.лог.} = \frac{(C_H^z - C_H^{жс}) - (C_K^z - C_K^{жс})}{\ln \frac{\Delta C_H}{\Delta C_K}}$$

Для прямотока

$$\Delta C_{ср.лог.} = \frac{(C_H^z - C_H^{жс}) - (C_K^z - C_K^{жс})}{\ln \frac{(C_H^z - C_H^{жс})}{(C_K^z - C_K^{жс})}}$$

Для противотока

$$\Delta C_{ср.лог.} = \frac{(C_H^z - C_K^{жс}) - (C_K^z - C_H^{жс})}{\ln \frac{(C_H^z - C_K^{жс})}{(C_K^z - C_H^{жс})}}$$

КАТАЛИЗ

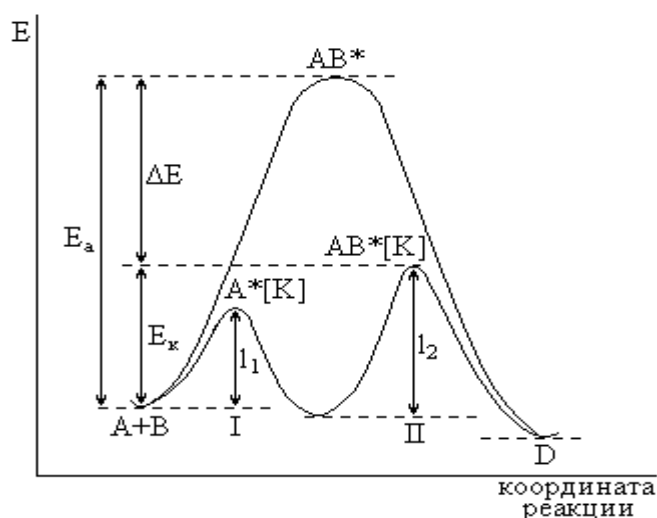
Катализом называется изменение скорости химических реакций в результате воздействия веществ-катализаторов, которые, участвуя в процессе, остаются по окончании его химически неизменными.

Катализаторы не связаны стехиометрическими соотношениями с реагирующими веществами. Катализатор – наиболее эффективное и

рациональное средство ускорения химических реакций. Катализаторами могут быть различные вещества: газы, жидкости и твёрдые тела. По фазовому состоянию катализаторов и реагентов процессы разделяют на две основные группы: гомогенные и гетерогенные. В особую группу выделяют микрогетерогенный и ферментативный катализ (катализаторы – коллоидные частицы неорганической и органической природы).

Если в присутствии катализаторов реакции ускоряются, то это положительный катализ, и это понятие часто отождествляется с общим понятием – «катализ». Однако, существуют и применяются вещества, замедляющие химические реакции. Это явление называют отрицательным катализом, а вещества – ингибиторами.

В общем случае ускоряющее действие катализатора принципиально отличается от действия других факторов, интенсифицирующих химические реакции: температура, давление, радиация и т.п. При внесении катализаторов энергетический уровень реагирующих молекул не изменяется, как происходит, например, при воздействии температуры. Роль катализа состоит в понижении энергии активации химической реакции в результате изменения реакционного пути. В этом случае реакция протекает через ряд элементарных стадий, которые требуют в совокупности меньшей энергии активации, чем прямая реакции без катализатора



Поскольку константа скорости реакции напрямую связана с энергией активации

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

даже незначительное снижение E_a приводит к резкому ускорению скорости процесса.

Ускоряющее действие катализатора измеряется его активностью A , которая определяется соотношением констант скорости реакций с катализатором и без него

$$A = \frac{K_k}{K} = \frac{\exp(-E_k/RT)}{\exp(-E/RT)} = e^{\frac{E-E_k}{RT}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

Так, например, если $\Delta E = 50$ кДж/моль, то при 600 К

$$A = e^{\frac{10000}{8,31600}} = 2,3 \cdot 10^4 \text{ раз}$$

Снижение энергии активации не является единственной причиной резкого повышения скорости процесса, катализатор может влиять и на K_0 .

Таким образом, при открывании нового реакционного пути катализатор является активным участником процесса, что выражается в образовании с реагирующими веществами неустойчивых промежуточных соединений – активированных комплексов, после распада которых катализатор регенерируется.

От активности катализаторов зависит их температура зажигания, то есть та минимальная температура реагирующих веществ, при которой катализатор работает.

Каталитические процессы делят на основных класса:

I – окислительно-восстановительного взаимодействия

II – кислотного-основного взаимодействия

Каждый класс делится на группы по типу реакции. Типичные катализаторы для I класса – металлы (проводники) или оксиды и сульфиды металлов (полупроводники). Для II класса типичные катализаторы – растворённые кислоты и основания, ионные кристаллы, ионные аморфные гели и т.д. (все они – изоляторы) Такая классификация катализаторов связана с различными механизмами окислительно-восстановительного и кислотного-основного катализа. Общий механизм окислительно-восстановительного катализа заключается в обмене электронами между катализатором и реагентами, который облегчает электронные переходы в реагирующих молекулах. Механизм обычного ионного, кислотного-основного катализа заключается в обмене ионами или протонами между катализатором и реагирующими молекулами.

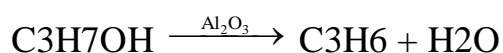
Катализатор может ускорять только одну реакцию или группу реакций различных групп, то есть катализатор обладает различной специфичностью.

Пример реакции	Продукты	Катализаторы
I. Ox-Red		
1. Окисление		
Полное $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ Неполное $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$ Окисление CH_4 воздухом Окисление C_2H_4 воздухом	обезвр. CO HNO_3 CH_2O $\text{CH}_3\text{--CHO}$	оксиды Mn, Cu, Co, Hg (гопкалит) Pt оксиды азота (NO_2) Cu, Ag
2. Гидрирование, дегидрирование		
Синтез NH_3 Гидрирование этилена (ненасыщенных органических соединений) Деструкция гидрированного октана	NH_3 этан бутан	Fe Ni, Pt MoO_3 , MoS_2
II. H ⁺ , OH ⁻		
1. Гидратация, дегидратация, поликонденсация		

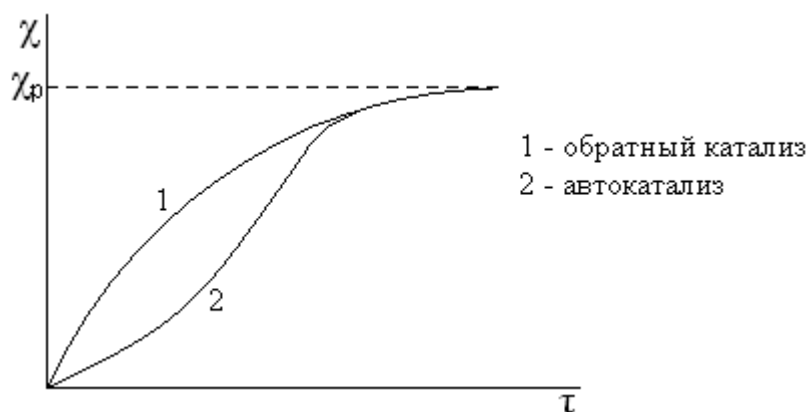
Гидратация этилена	C ₂ H ₅ OH	H ₂ SO ₄
Гидролиз хлорбензола	C ₆ H ₅ OH	MgCl ₂ , H ₃ PO ₄
Поликонденсация фенола и формальдегида	фенолформальдегидная смола (ФФС)	H ₂ SO ₄
2. Крекинг и изомеризация		
Крекинг нефти	Бензин	алюмосиликаты
Алкилирование изобутана	Изооктан	H ₂ SO ₄
Полимеризация C ₂ H ₄	Полиэтилен (ПЭ)	Al(C ₂ H ₅) ₃ + TiCl ₄
Дегидрохлорирование C ₂ H ₅ Cl	C ₂ H ₄	BaF ₂

Для реакций I класса универсальным катализатором являются Pt и Ni, для II – H⁺.

Избирательный (селективный) катализ – это катализ, при котором ускоряется только одна целевая реакция из нескольких возможных. Особенно он важен в органическом синтезе. Из одних и тех же веществ с использованием селективных катализаторов можно получить различные продукты:



Автокатализ – химический процесс, в которых катализаторами служат промежуточные или полученные продукты. К ним относятся некоторые реакции разложения, горения, полимеризации, восстановления Ni и Cr из оксидов водородом, взаимодействие перманганата калия с щавелевой кислотой (кат – образующийся Mn²⁺). Для этих процессов характерен индукционный период.



Каталитические свойства катализатора зависят не только от химической природы, но и от способа их приготовления. Большое влияние на активность катализатора оказывает характер поверхности катализатора. Особо важную роль играют активные центры, то есть участки поверхности, имеющие повышенную активность. Это, как правило, геометрические неоднородности поверхности: пики, углы, рёбра кристаллов или микроструктурные дефекты поверхности.

Промышленные катализаторы (их иногда называют контактами) – это, обычно, смеси нескольких веществ (контактная масса), из которых выделяют собственно катализатор, а также активаторы и носители.

Активаторы, или промоторы – вещества, повышающие активность основного катализатора. Обычно это оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Механизм действия активаторов сложен и до конца ещё не выяснен.

Носители, или трегеры – термостойкие инертные пористые вещества, на которые осаждением или другим способом наносят катализатор. Этот приём увеличивает поверхность катализатора, её прочность, предохраняет от спекания. В качестве носителей обычно используют пемзу, асбест, силикагель, алюмогель, керамику и т.д.

Основные методы изготовления катализаторов:

1. Осаждение гидроксидов или карбонатов из растительных солей на носитель, либо совместно с носителем с последующим формованием и

прокаливанием.

2. Совместное прессование порошков катализатора, активатора, носителя с вяжущим веществом и отжиг.

3. Сплавление нескольких веществ с последующим выщелачивание одного из них (Ni Ренея) или восстановлением оксидов водородом.

4. Пропитка пористого носителя катализатором и активатором с последующей сушкой и прокалкой.

ЭНЕРГЕТИКА В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В химической промышленности применяются разнообразные виды энергии: электрическая, тепловая, ядерная, химическая, энергия плазмы и света.

Электрическая энергия широко применяется для различных физических операций (дробление, смешение, перекачивание), а также для проведения электрохимических (ЭХ) и электромагнитных (ЭМ) процессов.

Так, например, на производство различных видов продуктов тратится:

Al – 18000 кВт•ч•Т-1

P – 13000 кВт•ч•Т-1

NH₃ – 3000 кВт•ч•Т-1

H₂SO₄ – 100 кВт•ч•Т-1

NH₄NO₃ – 10 кВт•ч•Т-1

Электроэнергия вырабатывается на ГЭС, ТЭС, АЭС и МГД-генераторах.

Тепловая энергия применяется для разнообразных фазовых процессов (выпаривание, плавление, сушка и т.д.) и для нагрева реагентов. Тепло вырабатывается при сжигании топлива при проведении экзотермических реакций или регенерируется.

Атомная (ядерная) энергия применяется для производства электроэнергии, а также различных изотопов, для радиационно-химических процессов.

Химическая энергия применяется в гальванических элементах, превращаясь в электроэнергию и ТЭ.

Энергия плазмы и света используется для проведения химических реакций. Солнце каждую секунду выделяется $2,86 \cdot 10^{33}$ кВт, на Землю попадает примерно 1026 кДж.

В настоящее время самой дешёвой является гидроэлектроэнергия (срок работы 100–150 лет), но будущее принадлежит ядерной и термоядерной энергии или солнечной энергии.

Остановимся несколько подробно на ядерной энергетике, плазме, топливных элементах и МГД-генераторах.

Ядерную энергию получают в атомных генераторах – устройствах, в которых поддерживается управляемая ценная реакция деления.

В соответствии с типом реакции различают реакторы на медленных (<1 эВ), промежуточных (1–1000 эВ) и быстрых нейтронах (>10 кэВ).

Составными частями любого реактора являются:

- а) Активная зона, окруженная отражателем.
- б) Теплоноситель.
- в) Система регулирования.
- г) Радиационная биологическая защита.
- е) Пульт управления.

При работе реактора происходят следующие процессы:

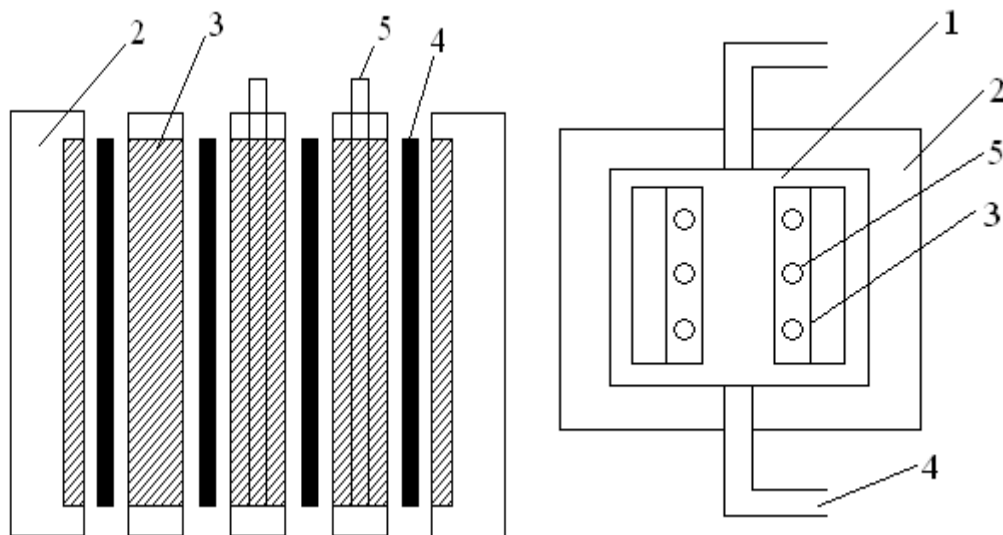
- 1) Выделение тепла за счёт реакции деления
- 2) Выгорание и воспроизводство горючего
- 3) Отравление активной зоны и защита продуктами деления.

Основная характеристика реактора – мощность.

1МВт соответствует $3 \cdot 10^{16}$ актов деления в секунду.

Типичная схема реактора следующая:

1. активная зона (заштрихованная область)
2. отражатель с ядерным горючим
3. замедлитель
4. теплоноситель
5. стержень регулирования и запрета



В активной зоне расположены ядерное горючее (U^{238} с 3% U^{235}) и замедлитель – графит. Отражатель – тоже графит, он должен замедлять нейтроны и устойчив к нагреву и γ -излучению. Теплоноситель должен обладать большой теплоёмкостью, слабо поглощать нейтроны, слабую химическую активность. Обычно используют воду, а также газы (N_2 , CO_2) и жидкие металлы (Na, K) на быстрых нейтронах. Управление протеканием ядерной реакции происходит при помощи управляющих стержней, которые изготавливают из Cd или В4С. Защиту реактора делают из свинца и бетона.

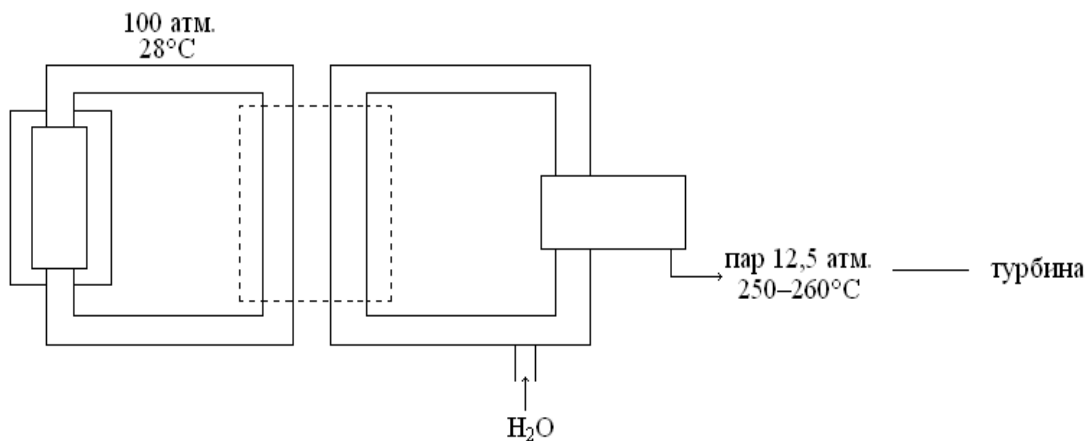
Реактор будет устойчиво работать, если коэффициент разложения нейтронов будет составлять точно 1,0000. Тогда количество энергии, выделяемое в единицу времени, будет неизменным.

При запуске реактора $K_{эф} > 1$ ($\sim 1,007$, $\rho = \frac{K-1}{K}$) и реакция быстро развивается. По достижении требуемой мощности вводят управляющие

стержни, чтобы $K_{эф}=1,0000$. По прошествии определённого времени (от трёх месяцев и больше) реактор останавливают и меняют горючее. Для отвода тепла от реактора и превращения его в электрическую энергию применяется система двух контуров.

В I контуре циркулирует вода под давлением 100 атм. при 280°C . Эта вода отдаёт тепло II контуру (она является радиоактивной).

Во II контуре циркулирует вода, проходя через парогенератор она превращается в пар с характеристиками $p=12,5$ атм. и $t=255-260^{\circ}\text{C}$ который и вырабатывает электроэнергию



1 кг ^{235}U эквивалентен $2 \cdot 10^6$ кг угля. Основным ядерным топливом в реакторах служит ^{235}U в виде UO_2 либо фторидов. Он получается путём обогащения природного ^{238}U . При содержании 0,7% ^{235}U содержание повышается до 3%. Ядерным топливом могут служить ^{239}Pu и ^{233}U .

Атомная энергетика снижает загрязнение окружающей среды, вызываемое сжиганием угля, однако в процессе их работы накапливается большое количество радиоактивных отходов. Поэтому, наряду с защитой реакторов, имеет значение и утилизация отходов.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

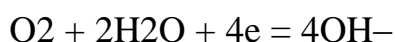
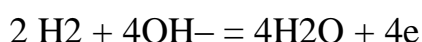
Топливные элементы – это гальванические элементы, в которых реакция окисления топлива и восстановления кислорода протекает электрохимическим путём, т.е. химическая реакция непосредственно превращается в электрическую. К.П.Д. топливного элемента составляет 60-70% практически, тогда как лучшие тепловые машины имеют ~40%.

В простейшем топливном элементе протекает следующая реакция:

Схема Т.Э.: $\text{H}_2, \text{M} \mid \text{KOH} \mid \text{M}, \text{O}_2$

Пример: $\text{Ni} (\text{H}_2) \mid \text{KOH} (40\%) \mid (\text{O}_2) \text{Ni}$

C C



$$E_0 = -\frac{\Delta G_{298}^0}{2F} = \frac{-237}{2 \cdot 96,5} = 1,23 \text{ В}$$

Водородно-кислородный топливный элемент работает при нормальных условиях. Высокотемпературные Т.Э. могут окислять метан, углеводороды, CO, NH₃ и т.д. Электролитами служат расплавы солей или твёрдые электролиты. Высокотемпературные Т.Э. более эффективны.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Плазма – частично или полностью ионизированный газ, содержащий заряженные частицы (свободные электроны или ионы).

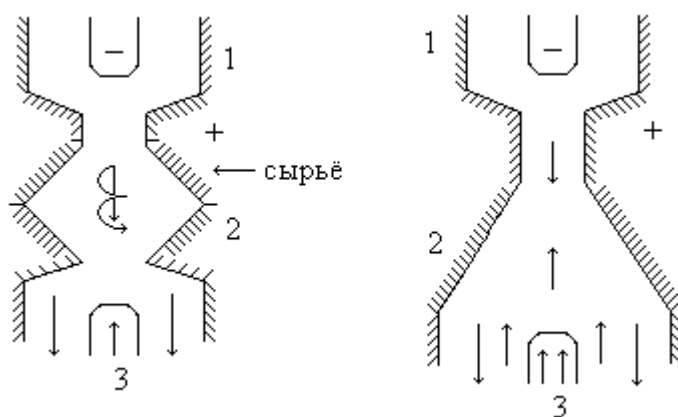
Плазму делят на низкотемпературную ($T \sim 10^3\text{--}10^5\text{K}$) и высокотемпературную ($T \sim 10^6\text{--}10^8\text{K}$). В настоящее время технологически

освоена низкотемпературная плазма.

Плазменные реакторы, в которых осуществляются технологические процессы, состоят из:

1. плазматрона
2. реактора
3. закалочного устройства

Плазменные реакторы бывают двух типов: с прямоточными и встречными струями.



Высокие скорости процесса (продолжительность $\sim 10^{-2}$ – 10^{-5} с) позволяют резко уменьшить размеры аппаратуры. Так реактор для пиролиза метана имеет производительность 25000 т/год; $d = 15$ см и $l = 65$ см.

Плазмохимические процессы очень легко управляются, а быстрая закалка не позволяет идти обратным реакциям. В наше время так получают этилен, ацетилен, N_2 из углеводородов, синтез-газ для получения винилхлорида, TiO_2 и т.д. Самая актуальная задача – связывание атмосферного азота тоже может быть решено с помощью плазмы по реакции:

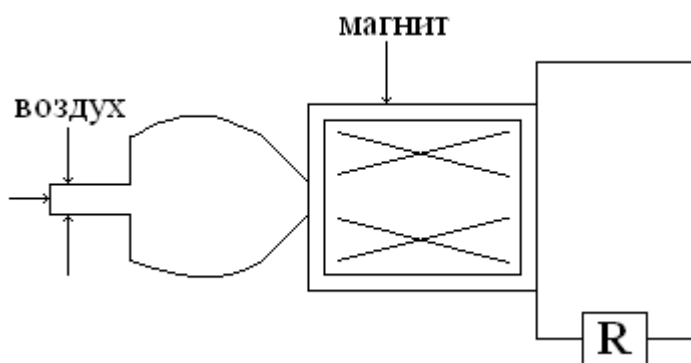


$T = 3000^\circ C$, концентрация $NO \sim 4\%$, время установления равновесия 10-6 с.

МГД-генераторы

Магнитогидродинамический генератор – энергетическая установка для непосредственного преобразования тепловой энергии в электрическую.

МГД-генератор состоит из камеры сгорания и магнитной системы. Принцип действия заключается в том, что при движении рабочего тела (плазма, электролит, расплавы металлов) поперёк магнитного поля в рабочем теле индуцируется электрический ток, который отводится во внешнюю цепь. В качестве рабочего тела используют продукт сгорания топлива, инертные газы с примесями и т.д.



В электростанциях, кроме того, для получения электричества используют энергию пара в обычных турбинах.

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕПЛА

Из всех видов потребляемой в химической промышленности энергии первое место принадлежит тепловой энергии. Степень использования тепла при проведении химико-технологического процесса определяется тепловым К.П.Д.

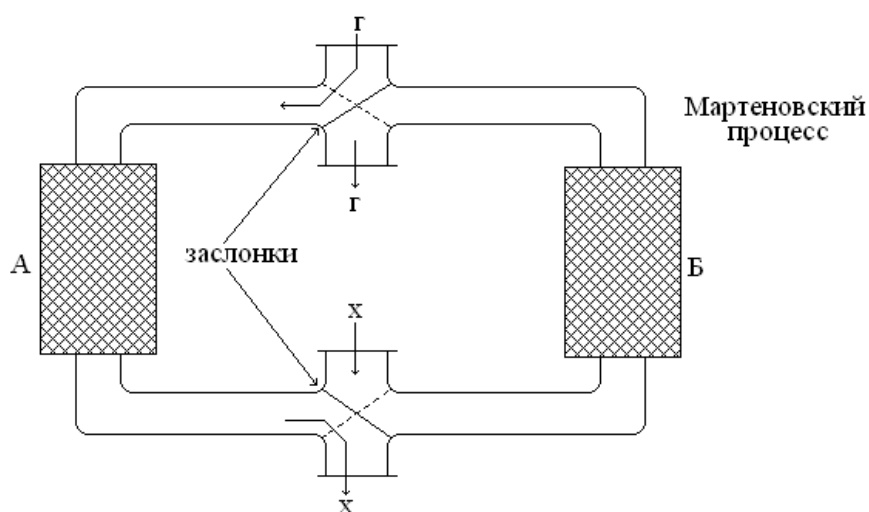
$$\eta_m = \frac{Q_m}{Q_{np}} \cdot 100\%$$

где Q_t и $Q_{пр}$ соответственно количество тепла, теоретически и практически затрачиваемого на осуществление реакции.

Использование вторичных энергетических ресурсов (отходов) повышает К.П.Д. Энергетические отходы используются в химических и других отраслях промышленности для различных нужд.

Особенно большое значение в химической промышленности имеет утилизация тепла продуктов реакций, выходящих из реакторов, для предварительного нагрева материалов, поступающих в эти же реакторы. Такой нагрев осуществляется в аппаратах, называемых регенераторами, рекуператорами и котлами-утилизаторами. Они накапливают тепло отходящих газов или продуктов и отдают его для проведения процессов.

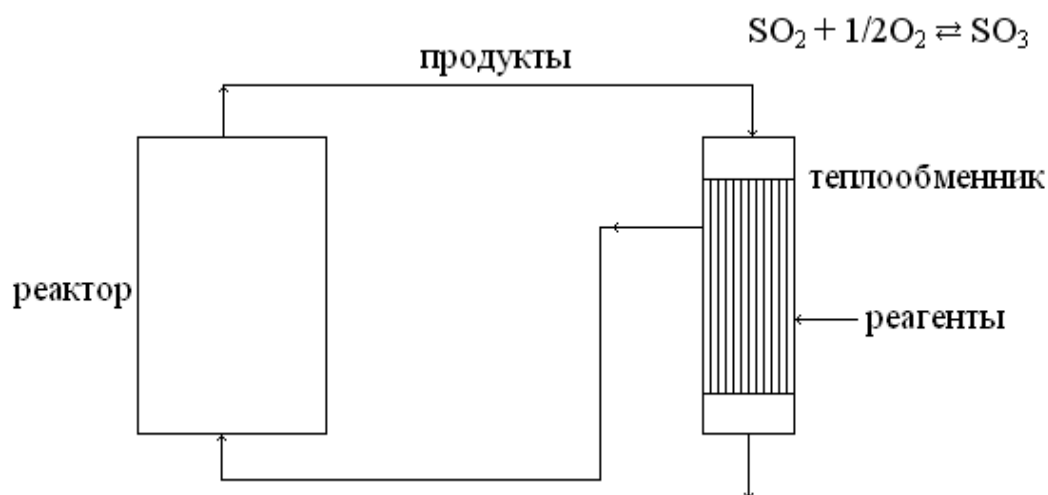
Регенераторы представляют собой периодически действующие камеры, заполненные насадкой. Для непрерывного процесса необходимо иметь, по крайней мере, 2 регенератора.



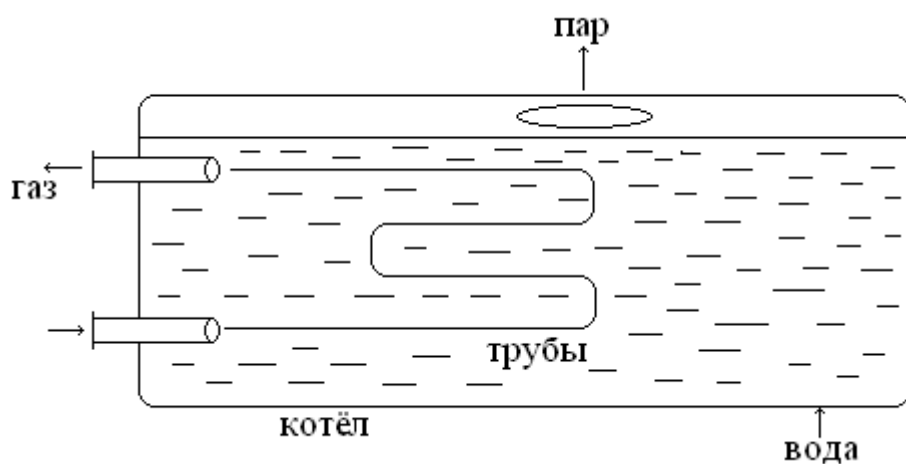
Горячий газ сначала проходит через регенератор А, нагревает его насадку, а сам охлаждается. Холодный газ проходит через регенератор Б и нагревается от ранее нагретой насадки. После нагрева насадки в А и охлаждения в Б заслонки перекрывают и т.д.

В рекуператорах реагенты поступают в теплообменник, где

нагреваются за счёт тепла горячих продуктов, выходящих из реакционного аппарата, и затем подаются в реактор. Теплообмен происходит через стенки трубок теплообменника.



В котлах-утилизаторах тепло отходящих газов и продуктов реакции используют для получения пара.



Горячие газы движутся по трубам, размещённым в корпусе котла. В межтрубном пространстве находится вода. Образующийся пар, проходя влагоотделитель, выходит из котла.

СЫРЬЁ

Химическая промышленность характеризуется высокой материалоёмкостью производства. На одну тонну готовой химической продукции расходуется, как правило, несколько тонн сырья и материалов. Отсюда следует, что себестоимость химической продукции в значительной мере определяется качеством сырья, способами и стоимостью его получения и подготовки. В химической промышленности затраты на сырьё в себестоимости продукции составляют 60-70% и более.

От вида и качества сырья существенно зависит полнота использования производственных мощностей отраслей химической промышленности, производительность тепла, продолжительность работы оборудования, затраты труда и т.д. Свойства сырья, содержание в нём полезных и вредных компонентов определяют применяемую технологию его обработки.

Виды сырья весьма разнообразны, и их можно разделить на следующие группы:

1. минеральное сырьё;
2. растительное и животное сырьё;
3. воздух, вода.

1. Минеральное сырьё – полезные ископаемые, добываемые из земных недр.

Полезные ископаемые в свою очередь подразделяются на:

- рудные (получение металлов) важные полиметаллические руды
- нерудные (удобрения, соли, H⁺, OH-стекло и т.д.)
- горючие (угли, нефть, газ, сланцы)

Рудное сырьё – это горные породы, из которых экологически выгодно получать металлы. Металлы в нём находятся большей частью в виде оксидов и сульфидов. Руды цветных металлов довольно часто содержат в своём составе соединения нескольких металлов – это сульфиды Pb, Cu, Zn, Ag, Ni и др. Такие руды называют полиметаллическими или комплексными.

Непременной составной частью всех промышленных руд является FeS_2 – пирит. При переработке некоторых руд получают наряду с металлами и другие продукты. Так, например, одновременно с Cu , Zn , Ni при переработке сульфидных руд получают и H_2SO_4 .

Нерудное сырьё – это горные породы, используемые в производстве неметаллических материалов (кроме хлоридов щелочных металлов и Mg). Этот вид сырья или непосредственно используется в народном хозяйстве (без химической переработки) или служит для того или иного химического производства. Это сырьё используют в производстве удобрений, солей, кислот, щелочей, цемента, стекла, керамики и т.д.

Нерудное сырьё условно делят на следующие группы:

- строительные материалы – сырьё используется непосредственно или после механической или физико-химической отработки (гравий, песок, глина и т.д.)
- индустриальное сырьё – используется в производстве без обработки (графит, слюда, корунд)
- химическое минеральное сырьё – используют непосредственно после химической обработки (сера, селитра, фосфорит, апатит, сильвинит, каменная и другие соли)
- драгоценное, полудрагоценное и поделочное сырьё (алмаз, изумруд, рубин, малахит, яшма, мрамор и т.д.)

Горючее минеральное сырьё – ископаемые, которые могут служить в качестве топлива (угли, нефть, газ, горючие сланцы и др.)

2. Растительное и животное сырьё – это продукты сельского (земледелия, животноводства, овощеводства), а также мясного и рыбного хозяйства.

По своему назначению оно подразделяется на пищевое и техническое. К пищевому сырью относятся картофель, сахарная свекла, хлебные злаки и т.д. Химическая и другие отрасли промышленности потребляют растительное и животное сырьё, непригодное для пищи (хлопок, солома, лён,

китовый жир, когти и т.д.). Деление сырья на пищевое и техническое в некоторых случаях условно (картофель → спирт).

3. Воздух и вода являются самым дешёвым и доступным сырьём. Воздух – практически неисчерпаемый источник N_2 и O_2 . H_2O не только непосредственный источник H_2 и O_2 , но и участвует практически во всех химических процессах, а также используется как растворитель.

Экономический потенциал любой страны в современных условиях в большей степени определяется природными ресурсами полезных ископаемых, масштабами и качественной характеристикой их местоположений, а также уровнем развития сырьевых отраслей промышленности.

Сырьевые ресурсы современной промышленности очень разнообразны, причем с развитием новой техники, внедрением более эффективных методов производства сырьевая база постоянно расширяется за счёт открытия новых месторождений, освоения новых видов сырья и более полного использования всех его компонентов.

Отечественная промышленность имеет мощную сырьевую базу и располагает запасами всех необходимых ей видов минерального и органического сырья. В настоящее время США занимает первое место в мире по добыче запасов P , каменных солей, $NaCl$, Na_2SO_4 , асбеста, торфа, древесины и т.д. У нас одна из первых мест по разведанным залежам нефти и газа. И разведанные запасы сырья из года в год увеличиваются.

На современном этапе развития промышленности большое значение приобретает рациональное использование сырья, которое предполагает следующие мероприятия. Рациональное использование сырья позволяет повысить экологическую эффективность производства, т.к. стоимость сырья составляет основную долю в себестоимости химической продукции. В связи с этим стремятся использовать более дешёвое, особенно местное сырьё.

Например, в настоящее время в качестве углеводородного сырья всё шире используют нефть и газ, а не каменный уголь, этиловый спирт,

полученный из пищевого сырья заменяют на гидролизный из древесины.

ОБОГАЩЕНИЕ СЫРЬЯ

Всякое ископаемое сырьё после его добычи из земной коры, кроме полезной минеральной части, всегда содержит некоторое количество малоценных или бесценных, а иногда и вредных для данного производства примесей – пустой породы. Поэтому процесс получения минерального сырья не ограничивается только выемкой его из месторождений. До поступления в производство сырьё подвергают такой обработке, чтобы его состав и свойства удовлетворяли требованиям данного технологического процесса. Такое изменение состава минерального сырья, заключающееся в увеличении концентрации в нём полезной части называют обогащением.

Обогащение полезных ископаемых, как правило, сложный и дорогостоящий процесс. Однако, не смотря на дополнительные затраты, связанные с обогащением, оно обеспечивает значительный эффект, определяемый:

- 1) возможностью расширения сырьевой базы за счёт комплексного использования сырья и вовлечения в эксплуатацию бедных по содержанию основного компонента минералов и руд.
- 2) более полное использование оборудования на химических предприятиях за счёт переработки высококонцентрированного сырья.
- 3) существенным улучшением качества готовой химической продукции.
- 4) значительной экономией транспортных средств, вследствие уменьшения перевозок, приходящихся на долю пустой породы.

Обогащению могут подвергаться твёрдые материалы (например, горные породы) жидкости и растворы, а также газовые смеси.

В случае обогащения твёрдых материалов полученный продукт называют концентратом, а отходы – хвостами. В тех случаях, когда в сырьё

содержится несколько полезных составляющих, его делят на отдельные части (фракции), обогащенные тем или иным компонентом, т.е. из сложного сырья получают несколько концентратов, что позволяет более полно (комплексно) использовать сырьё.

Методы обогащения твёрдых материалов весьма разнообразны, они основаны на различии физических и химических свойств веществ, входящих в состав сырья, например, прочности, плотности, твёрдости, растворимости, магнитной проницаемости и т.д.

1. Главная задача – комплексное использование сырья.

Извлекая из сырья основной продукт, сырьё обогащается по другим компонентам, которые подчас являются более дорогими, чем основной продукт.

Например: производство цинка



2. Уменьшение отходов производства

Отходы производства используются либо на самом производстве, либо используют на другие производства. Например, цементная промышленность использует шлаки (металлы), сельскохозяйственная промышленность использует шлаки с фосфором. Ti, V и др. извлекают из металлургических шлаков. Из отходов производства сейчас выпускают ТНП.

3. Использование «вторичного сырья»

Особенно это относится к металлургической и целлюлозно-бумажной промышленности. Используется металлолом, макулатура и т.д.

4. Использование местного сырья

Это особенно приобретает значение при длинных перевозках, т.к. сокращение перевозок снижает себестоимость продукции.

5. Замена пищевого сырья непищевым

Этиловый спирт не из картофеля, а гидролизный или из этилена. При синтезе синтетического каучука спирт как сырьевой продукт заменяют на бутан (из природного газа).

Основные методы обогащения твёрдых веществ:

1. Рассеивание (грохочение) основано на том, что минералы, входящие в состав сырья, имеют различную прочность, поэтому при дроблении менее прочные (хрупкие) минералы дробятся на более мелкие зёрна, чем прочные (вязкие) материалы. Если после измельчения просеять такое сырьё через сито с отверстиями различного размера, то можно получить фракции, обогащённые тем или иным минералом.

2. Гравитационное разделение основано на различии скоростей осаждения частиц в жидкости или газе в зависимости от плотности или хрупкости этих частиц. Если осаждение производят в жидкости (чаще всего в воде), его называют мокрым гравитационным обогащением, если осаждение ведут в газе (чаще в воздухе), его называют сухим гравитационным обогащением.

3. Магнитная сепарация применяется для обогащения магнитновосприимчивых материалов от немагнитных, а также для удаления стальных предметов, случайно попавших в руду; так отделяют магнитный железняк от пустой породы.

4. Флотационное обогащение основано на различной смачиваемости зёрен отдельных минералов водой. Частицы несмачиваемого (гидрофобного) материала не преодолевают силы поверхностного натяжения

воды и остаются на её поверхности. Частицы смачиваемого (гидрофильного) материала обволакиваются плёнкой жидкости и опускаются на дно аппарата. Несмачиваемый материал снимают с поверхности жидкости, отделяя от руды.

Жидкие растворы различных веществ концентрируют упариванием растворителя, вымораживанием, выделением примесей в осадок или в газовую фазу.

Газовые смеси разделяют на компоненты последовательной конденсацией, т.е. переводят их в жидкое состояние при постепенном понижении температуры и сжатии. Этот метод основан на различии температур конденсации компонентов газовой смеси. В других случаях газовую смесь сначала превращают в жидкость, а затем последовательным испарением её разделяют на индивидуальные компоненты. Разделение газовых смесей осуществляется также поглощением отдельных газов жидкостями (абсорбция) или твёрдыми веществами (адсорбция) с последующим выделением их из сорбентов в поглощенном виде.

А теперь перейдём к более подробному ознакомлению с теоретическими основами и технологиями процессов обогащения.

Как уже выяснили, первой стадией любого процесса обогащения твёрдых тел является стадия измельчения. В зависимости от размеров кусков исходного и измельчённого материала различают следующие классы измельчения:

Класс измельчения	Размер кусков исходного материала, дн, мм	Размер кусков измельчённого материала, дк, мм
Дробление		
а) крупное	1000	250
б) среднее	250	20
с) мелкое	20	1-5
Помол		
а) грубый	1-5	0,1-0,5
б) средний	0,1-0,05	0,015-0,005

c)	тонкий	0,1-0,04	0,005-0,001
d)	коллоидный	<0,1	<0,001

По твёрдости измельчения материалы делят на твёрдые (твёрдость по Моосу 5-10) – это руды, породы, шлак; средней твёрдости (твёрдость 2-5) – известняк, каменная соль, уголь; мягкие (твёрдость <1) – глина, пластмассы, зерно.

Отношение диаметров кусков исходного и измельчённого материала $d_n/d_k = i$ называют линейной степенью измельчения, а отношение $d_n^3/d_k^3 = i^3$ – объёмной степенью измельчения. Под d_n и d_k подразумевают размеры наибольших кусков. При измельчении крупных и средних кусков обычно $i = 3-8$, а для мелких $i = 10-50$ и более. При этом, чем прочнее измельчённый материал, тем меньше величина i .

Одним из важнейших технико-экономических показателей процессов измельчения твёрдых материалов является расход энергии для совершения работы измельчения. Если предположить, что измельчение тела является однородным, абсолютно упругим и делится по строго определённом геометрическому закону, то расход энергии должен быть пропорционален величине вновь образованной поверхности в измельчённом материале (поверхностная гипотеза Риттингера 1867 г.)

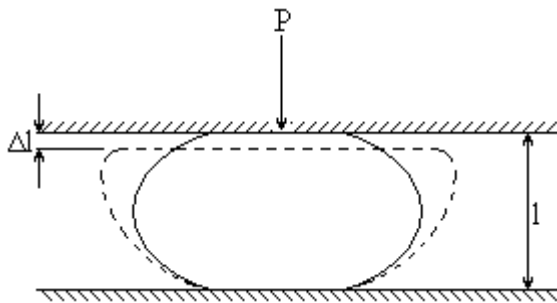
Так, например, тело кубической формы с длиной ребра d_n имеет поверхность $F_n = 6d_n^2$. Разрежем этот куб на z маленьких кубиков с длиной ребра d_k . Число этих кубиков будет равно d_n^3/d_k^3 , а их суммарная поверхность $F_x = 6d_k^2(d_n^3/d_k^3) = 6d_k^2 i^3$. Вновь образованная поверхность выражается формулой $F = F_x - F_n = 6d_n^2(i^3 - 1)$.

Принимая, что на образование единицы поверхности затрачивается работа A_y , получим выражение для работы на измельчение рассматриваемого тела

$$A = 6A_y d_n^2 (i^3 - 1)$$

Величина A теоретическому определению не поддается и находится опытным путем в каждом конкретном случае применительно к данному материалу, данной машине и данной степени измельчения. Она одновременно и отражает отклонение от всех ранее сделанных предположений. Величина A всегда больше теоретической т.к. энергия дополнительно тратится на деформацию тела. Теория также не учитывает различную форму кусков материала и применима лишь в случаях измельчения резаньем и истиранием и для мелкого дробления.

При измельчении материала методами раздавливания, удара и для хрупкого и среднего дробления практически оправдывается гипотеза Кирпичева-Кика (1874), базирующаяся на теории упругости, согласно которой расход энергии пропорционален разрушающему напряжению, и энергия расходуется на деформацию материала до его разрушения.



Вывод: под действием силы P кусок материала деформируется до разрушения

σ_p – разность напряжения

l – начальный размер

Δl – деформация

Работа $A = P\Delta l$ если $P = \frac{0 + \sigma_p}{2} = \frac{\sigma_p}{2}$ относительное сжатие (по закону Гука)

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{E} \sigma_p \quad E - \text{модуль упругости}$$

тогда
$$\Delta l = \frac{l}{E} \sigma_p$$

$$A = \frac{\sigma_p}{2} \frac{l}{E} \sigma_p = \frac{l}{2E} \sigma_p^2$$

Разнообразие физико-химических свойств твердых материалов привело к созданию ряда измельчающих машин, отличающихся принципом действия.

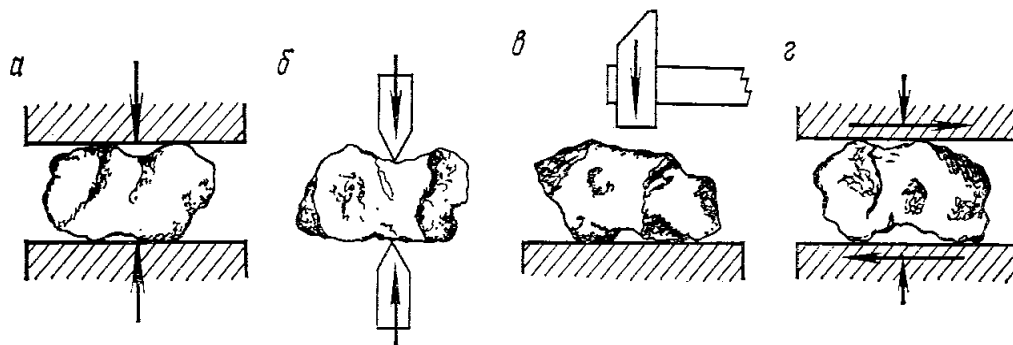
Принципы измельчения твердых материалов следующие:

- раздавливание,
- раскалывание,
- истирание,
- удар.

Обобщенная теория:

$$A = 6A' d n^2 (i-1) + \frac{1}{2E} \sigma_p^2$$

мелкое крупное



Методы измельчения материалов:
а — раздавливание; *б* — раскалывание; *в* — удар; *г* — истирание

В зависимости от свойств материала применяют тот или иной метод, или сразу несколько методов.

Например:

Материал	Метод
Твердый, хрупкий	Раздавливание, удар
Твердый, вязкий	Раздавливание
Хрупкий, средней твердости	Удар, истирание
Вязкий, средней твердости	Истирание

Для крупного и среднего дробления применяются:

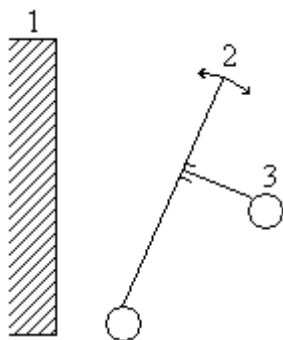
1. Щековые дробилки (раздавливание)
2. Конусные дробилки (раздавливание + истирание)

Для мелкого измельчения и тонкого помола применяются:

1. Молотковые мельницы (удар + истирание)
2. Шаровые (барабанные) мельницы (удар + истирание)

ЩЕКОВЫЕ ДРОБИЛКИ

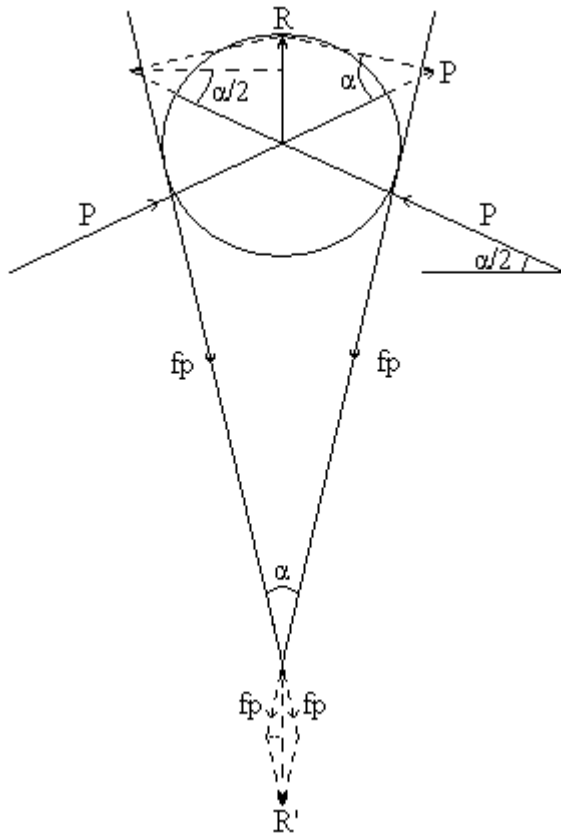
Рабочими элементами щековых дробилок являются неподвижная и подвижная щеки, образующие свободную полость (открытая система) сечение которой уменьшается сверху вниз.



- 1 – неподвижная щека
2 – подвижная щека
3 – эксцентрик с шатуном

Материал, загружаемый сверху, при сближении подвижной щеки измельчается, а при её удалении уходит в приемный бункер.

Важным параметром щековой дробилки является угол α между ее щеками, обеспечивающий захват материала. α – угол захвата, его можно определить из баланса сил, действующих на кусок материала, зажатого между щеками.



Равнодействующая сил давления $P \rightarrow R$ стремится выбросить материал из пасти дробилки.

$$R = 2P \sin(\alpha/2)$$

С другой стороны проекции сил трения fP стремится удержать материал.

$$R' = 2fP \cos(\alpha/2)$$

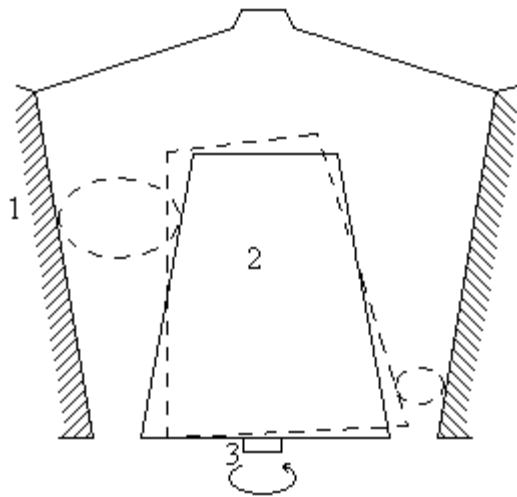
Следовательно, материал останется в пасти если

$$R' \geq R \Rightarrow 2fP\cos(\frac{\alpha}{2}) \geq 2P\sin(\frac{\alpha}{2}) \Rightarrow f \geq \operatorname{tg}(\frac{\alpha}{2}); f \approx 0.3$$

$$\alpha \sim 30-40^\circ$$

Конусные дробилки

Основными рабочими элементами конусных дробилок являются два усеченных конуса, размещенных один в другом, из которых внешний неподвижен, а внутренний вращается.



1 – неподвижный конус

2 – подвижный конус

3 – эксцентрик

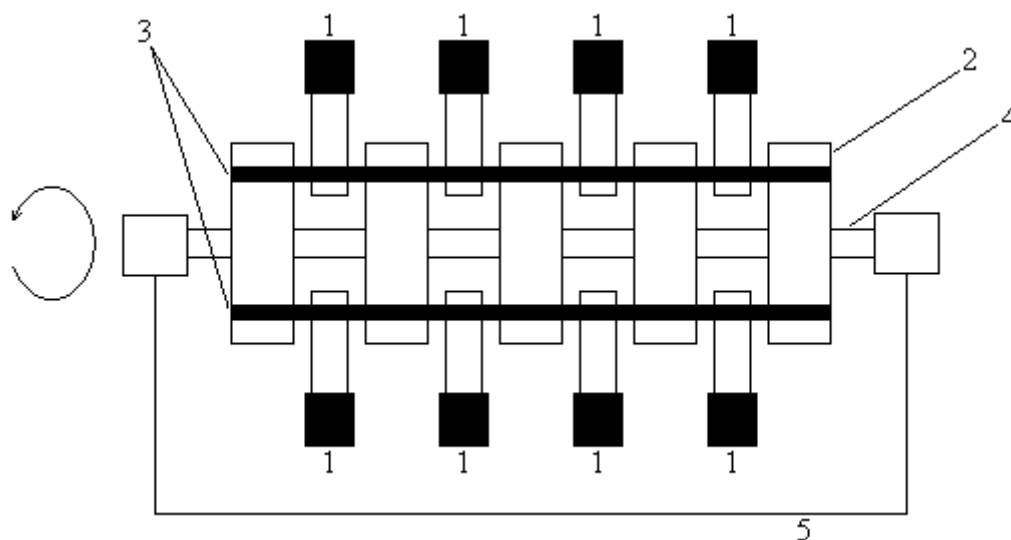
Хрупкость материала регулируют подъёмом подвижного конуса.

В отличие от щековой дробилки, здесь измельчение материала происходит непрерывно. Но в обоих случаях силы действуют одни и те же и f

$$\geq \operatorname{tg}(\frac{\alpha}{2})$$

МОЛОТКОВЫЕ МЕЛЬНИЦЫ

Основными рабочими элементами молотковых мельниц являются молотки (4 или 6), которые свободно подвешиваются на вращающихся дисках.



- 1 – молотки
- 2 – диски
- 3 – стяжки
- 4 – вал
- 5 – под (решётка)

Материал поступает через верхнюю воронку, попадает под удар быстро вращающихся молотков, измельчаясь как при столкновении с ним, так и при ударе о подовую решётку и добавочно измельчаются при движении молотков по решётке. Размер частиц измельчённого материала определяется отверстиями в решётке.

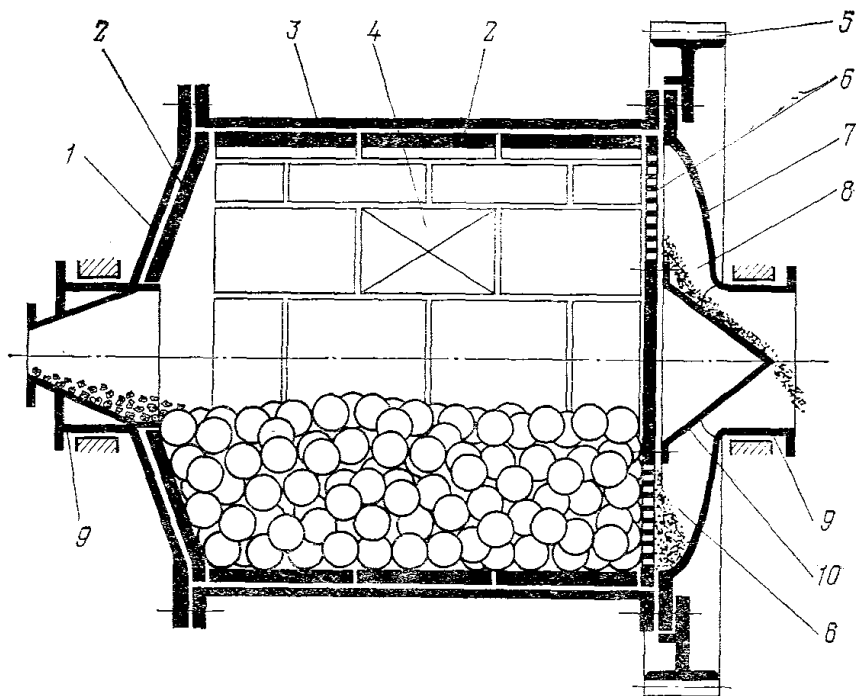
ШАРОВЫЕ МЕЛЬНИЦЫ

Основными рабочими элементами шаровых (барабанных) мельниц

являются шары или стержни, находящиеся во вращающемся барабане.

Различают шаровые мельницы периодического действия (для мелких партий материала) и непрерывного (для крупных производств).

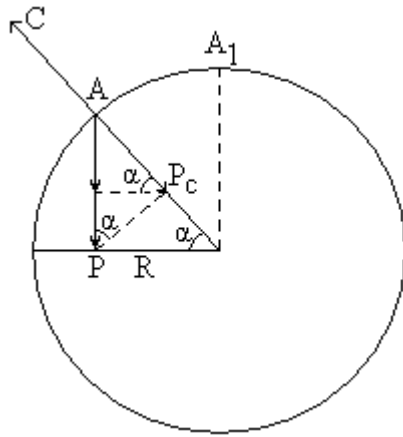
Измельчение материала происходит при падении шаров из верхней части барабана (удар) и при движении шаров в нижней части (истирание)



1, 7 — крышки; 2 — броневые плиты; 3 — корпус барабана; 4 — люк; 5 — приводная шестерня; 6 — решетка-диафрагма; 8 — радиальные ребра; 9 — полые цапфы; 10 — направляющий конус

Сила удара определяется углом подъёма шаров, которая зависит от скорости вращения барабана.

С увеличением скорости вращения барабана увеличивается центробежная сила и увеличивается угол подъёма шаров. Если увеличить ещё скорость, то шары описывают полную окружность и измельчение не происходит. Допустим, что шар находится в точке отрыва А и на него действуют силы



1. Сила трения Р
2. Центробежная С'

$$C' = \frac{PR\omega^2}{g}$$

g – ускорение свободного падения

R – радиус барабана

3. Радиальная составляющая силы тяжести

$$P_c = P \sin \alpha$$

Поскольку $\omega = \frac{2\pi n}{60}$, n – число оборотов, то условие истирания запишется

$$C' < P_c \Rightarrow \frac{PR4\pi^2 n^2}{3600g} < P \sin \alpha \Rightarrow (\text{выразим } n)$$

$$n < \sqrt{\frac{3600g \sin(\alpha)}{4\pi^2 R}}; \text{ примем } \pi^2 \approx g$$

$$n < 30 \sqrt{\frac{\sin(\alpha)}{R}}$$

в критической точке А (когда истирания нет) $\sin \alpha = \sin 90^\circ = 1$

$$n_{кр} = \frac{30}{\sqrt{R_2}}$$

$n_{кр}$ зависит только от радиуса, а не от шаров.

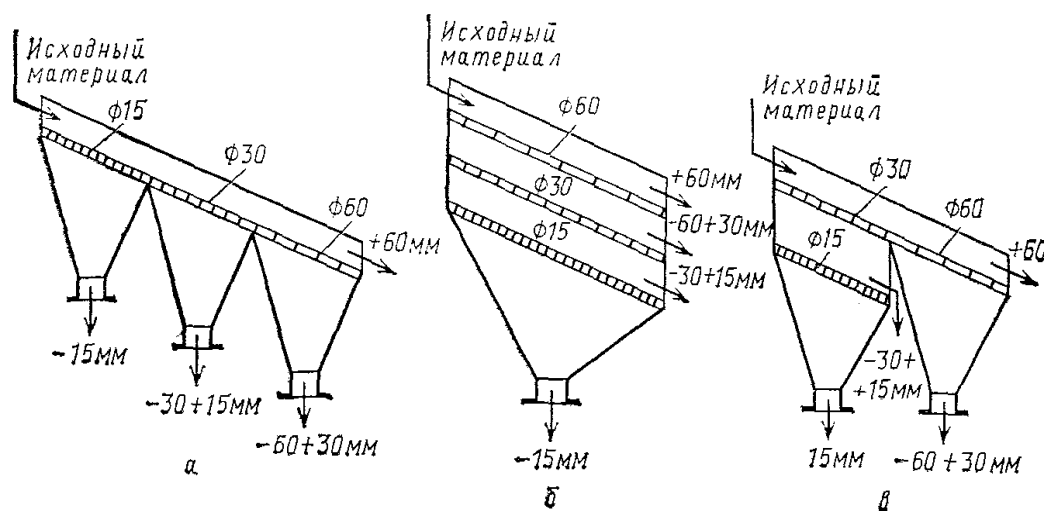
Используют $n = 0,75 n_{кр}$ и $R_{шара} = 0,1 R_{барабана}$.

МЕТОДЫ ОБОГАЩЕНИЯ

1. Грохочение (Рассеивание).

Кроме обогащения используется для сортировки материалов по крупности. Грохочение может разделить материал по крупности от 5 до 250 мм, и его производят на грохотах. Различают качающиеся, вибрационные и барабанные грохоты.

Схема горизонтального качающегося грохота



а — от мелкого к крупному; **б** — от крупного к мелкому; **в** — комбинированный

Рассеиваемый материал подаётся сверху, проходит по верхней части грохота и рассеивается через сита. В бункерах собирается материал определённого размера, обогащенный по тому или иному компоненту.

Барабанный грохот устроен аналогично, только движение материала происходит не по горизонтальной площадке, а внутри вращающегося

барабана, в стенках которого расположены сита.

В вибрационных грохотах плоское и обычно наклонённое сито совершает при помощи специального механизма (вибратора) частые колебания небольшого размера. Число вибрации сита находится в пределах 900-1500 в минуту (иногда до 3600) при амплитуде колебаний от 0,5 до 12 мм. Жёсткая связь между элементами вибрационных грохотов полностью или частично отсутствует, вследствие чего колебания сита в различных точках его поверхности неодинаковы и зависят от угловой скорости вала, упругости опорных пружин, движущейся массы грохота вместе с материалом и других динамических факторов.

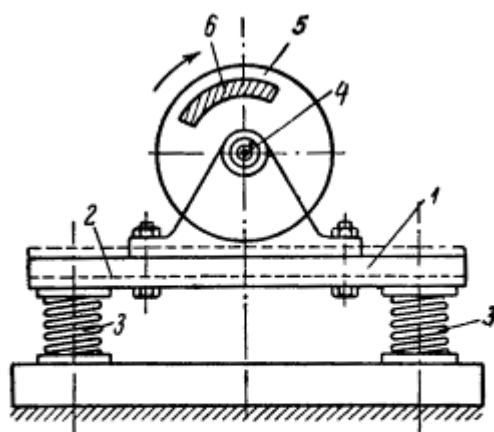


Схема вибрационного
(инерционного) грохота:

1 — корпус; 2 — сито; 3 — пружины; 4 — вал;
5 — шкив; 6 — неуравновешенный груз
(дебаланс).

Короб 1 и сита 2 установлены на пружинах 3. На стойках и подшипниках вращается вал 4 (без эксцентриков) с двумя шкивами 5, несущими неуравновешенные грузы 6 (дебаланс). При вращении шкивов возникают центробежные силы инерции, под действием которых корпусу сообщаются вибрации. Траектории точек корпуса и амплитуда его колебаний определяются динамическими факторами, перечисленными выше. Для вибрационных грохотов требуется весьма равномерное питание материалом.

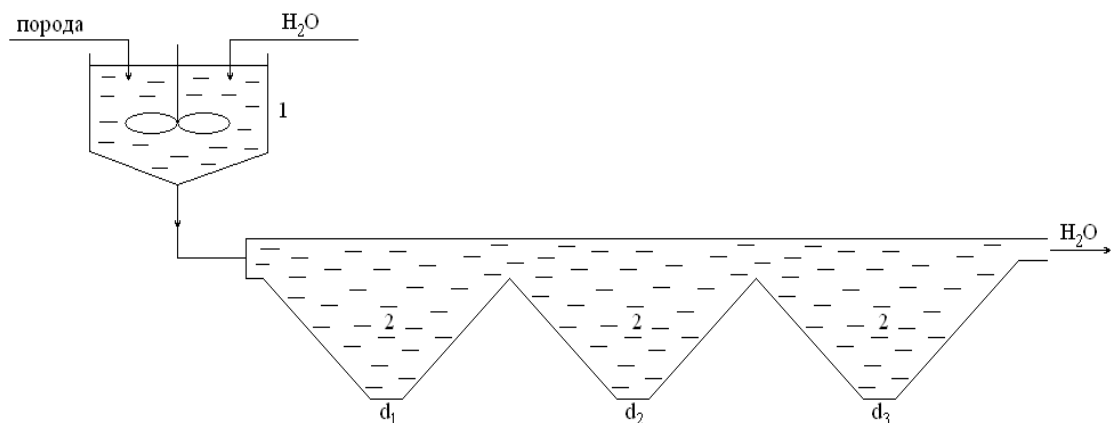
В настоящее время вибрационные грохоты вытесняют грохоты всех

других типов. Это объясняется следующими крупными достоинствами вибрационных грохотов: 1. При высокой частоте колебаний сита его отверстия почти не забиваются материалом, то есть устраняется недостаток, свойственный грохотам других типов. 2. Более высокая производительность и точность грохочения. 3. Пригодность для крупного и тонкого грохочения разнообразных материалов (в том числе влажных и глинистых) с размерами кусков и зёрен от 250 до 0,1 мм. 4. Компактность, лёгкость регулирования и смены сит. 5. Меньший расход энергии, чем для грохотов других типов.

2. Гравитационное разделение (классификация).

Возможно разделение материала размером до 1 мм в аппаратах – отстойных классификаторах (жидкая классификация) и газоходах (сухая сепарация).

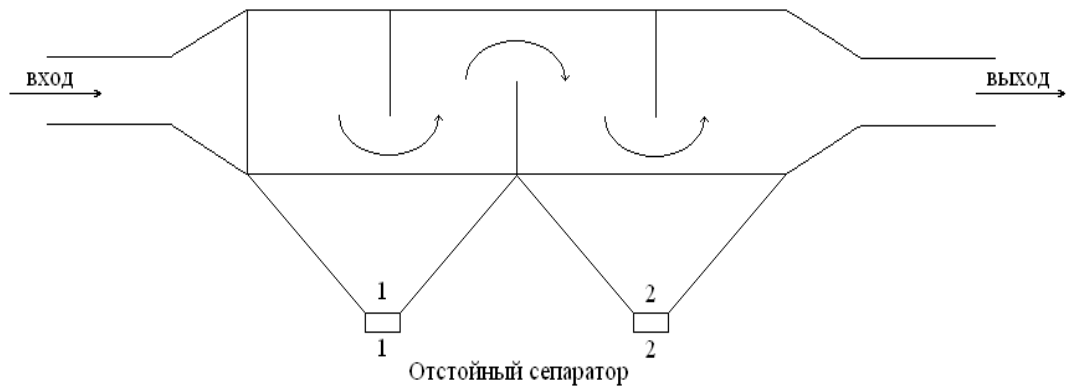
Схема классификатора:



1 – смешивательный бак, 2 – осадительные камеры. $d_1 > d_2 > d_3$

В отделительных камерах оседают частицы различного диаметра (веса), и происходит обогащение

Схема сепаратора:



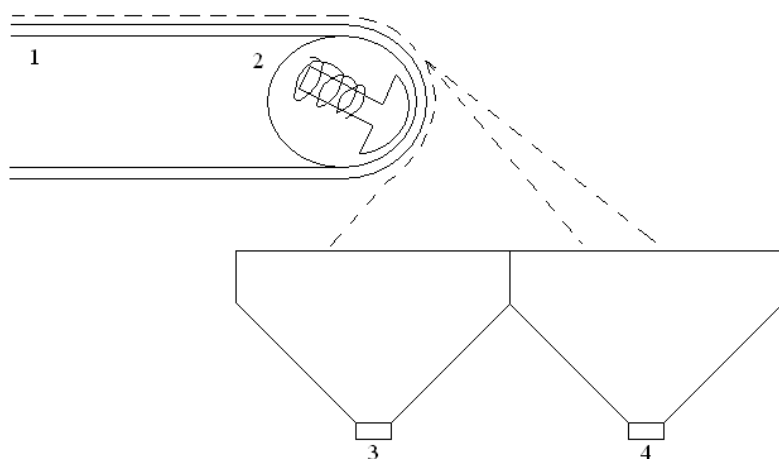
Воздух смешивается с материалом и проходит через сепаратор. На выходах: 1 – крупные, 2 – средние, 3 – мелкие

Измельчённый материал в потоке воздуха поступает со скоростью ~ 20 м/сек через патрубок 1 в кольцевое пространство между корпусом 2 и внутренним корпусом 3. Вследствие увеличения в этом пространстве проходного сечения скорость воздушного потока снижается в несколько раз, и наиболее крупные твёрдые частицы (грубая фракция) под действием силы тяжести выпадают из потока. Через патрубок 4 они возвращаются на доизмельчение в мельницу. Воздушный поток далее проходит через тангенциально установленные лопатки 5. При этом потоку сообщается вращение, и под действием возникающих центробежных сил инерции более крупные твёрдые частицы отбрасываются на стенки конуса 3, опускаются по ним и удаляются также через патрубок 4. Воздух вместе с тонкими взвешенными частицами отсасывается вентилятором (на рисунке не показан) через патрубок 6 и подаётся в циклон, где твёрдые частицы осаждаются, а воздух возвращается в мельницу (при работе в замкнутом цикле) или возвращается наружу.

Работу сепаратора можно регулировать путём изменения скорости воздуха или положения лопаток.

МАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ

Основное применение – это отделение магнитного железняка от породы



1 – транспортёр

2 – электромагнит

3 – магнитные вещества

4 – немагнитные вещества

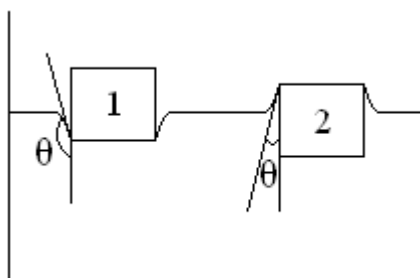
Материал подаётся на транспортёр и разделяется электромагнитом на две фракции.

Флотация

За последнее время этот метод обогащения получил большое распространение. Флотационному обогащению подвергаются тонкоизмельченные руды (размер частиц 5 мкм-0,5 мм), содержащие несколько компонентов. Чем меньше компонентов в руде, тем лучше обогащение.

Перед флотацией руда смачивается водой в соотношении 1:2,5-6.

Как мы уже говорили, флотация основана на различной смачиваемости частиц раствором.

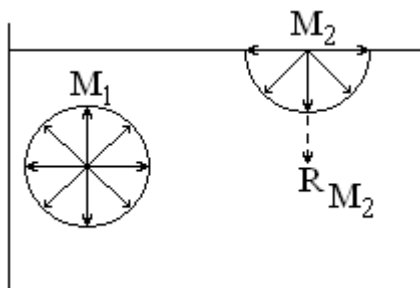


Несмачивающаяся частица (1) образует с поверхностью раствора тупой угол θ , смачивающаяся частица (2) – острый, и силы поверхностного натяжения стремятся вытолкнуть на поверхность несмачивающуюся частицу и погрузить на дно смачивающуюся. Однако очень мелкие смачивающиеся частицы также всплывают, а крупные несмачивающиеся – погружаются, поэтому обогащение всегда $< 100\%$.

Теперь разберём основы теории флотации.

1. Поверхностное натяжение.

Рассмотрим две частицы в жидкости.



Частица M_1 равномерно притягивается всеми окружающими частицами и не обладает поэтому запасом свободной энергии. Частица M_2 (на поверхности) не находится в равновесии с окружающими частицами – её равнодействующая сила R_{M_2} направлена в объём жидкости, и частица стремится в глубь жидкости, или говорят, что она обладает запасом свободной энергии.

Свободная энергия всех молекул на поверхности пропорциональна величине поверхности и называется поверхностной энергией или

поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение – сила, действующая на поверхности и стремящаяся сократить свободную поверхность тела до наименьших размеров при данном объеме.

Размерность Эрг/см^2 , Дж/м^2 , Н/м . Поверхностное натяжение воды на границе с воздухом $72,8 \text{ Эрг/см}^2$, у органических жидкостей $40\text{-}50 \text{ Эрг/см}^2$.

При растворении в жидкости какого-либо вещества в зависимости от соотношения энергий взаимодействия молекул растворителя и растворённого вещества и молекул растворителя друг с другом могут иметь место три случая: повышение, понижение и не изменение поверхностного натяжения. Вещества, не изменяющие поверхностное натяжение, называются поверхностно-неактивными веществами (ПНВ). По отношению к воде это сахара. Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-инактивными веществами (ПИВ). По отношению к воде это серная кислота, щёлочи и другие сильные электролиты. Вещества, понижающие поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). По отношению к воде это органические вещества, молекулы которых дифильны, то есть имеют полярную и неполярную части (спирты, жирные кислоты, мыла и др.) и обладают поверхностным натяжением меньшим, чем у воды.

Флотация без изменения поверхностного натяжения – плёночная (применяется редко). Флотация с изменением поверхностного натяжения – пенная (основная).

Условия смачивания тел на границе раздела трех фаз.

Если мы возьмем жидкость и твердое тело, то они в отдельности в газовой фазе будут обладать определенным поверхностным натяжением ($\sigma_{ж-г}$ и $\sigma_{т-г}$). При нанесении капли жидкости на твердое тело между ними возникает межмолекулярное притяжение и межфазное поверхностное натяжение будет меньше суммы поверхностных натяжений отдельных фаз (пренебрегаем силой тяжести). Это положение реализуется в формуле Дюпре:

$$W_a = \sigma_{тг} + \sigma_{жг} - \sigma_{тж}$$

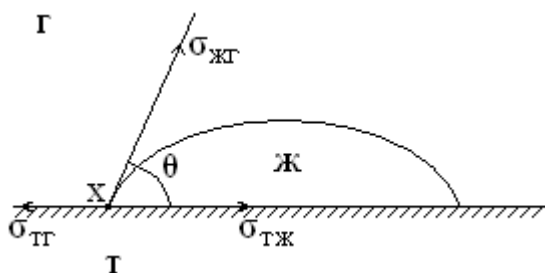
$\sigma_{тг}$ – поверхностное натяжение на границе твердое тело–газ.

$\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость–газ.

$\sigma_{тж}$ – межмолекулярное притяжение на границе твердое тело–жидкость (также можно представить как поправку на межмолекулярное взаимодействие)

Это выражение характеризует работу адгезии (прилипания) – работа, которую необходимо приложить для отрыва капли от твердого тела.

Теперь представим себе каплю на твердом теле.



В этом случае имеются три поверхности раздела трёх фаз, и вдоль них действуют силы:

сила $\sigma_{тг}$ стремится увеличить поверхность, хотя она и мала.

сила $\sigma_{жг}$ стремится сократить до минимума свою площадь – поверхность контакта.

сила $\sigma_{тж}$ также стремится сократить свою поверхность соприкосновения жидкости и твёрдого тела.

θ – краевой угол между касательной к поверхности раздела т–г в точке X и поверхности раздела т–ж. Он характеризует данную трёхфазную систему (равновесие) и направлен внутрь жидкости.

Из равновесия системы можно записать равновесие сил, стремящихся сжать и растянуть каплю.

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta \quad (\text{уравнение Юнга})$$

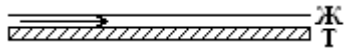
Подставляем $\sigma_{ТГ}$ из уравнения Юнга в уравнение Дюпре, получаем:

$$W_a = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta - \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \Rightarrow$$

$$W_a = \sigma_{ЖГ} (1 + \cos \theta) \quad - \text{уравнение Юнга-Дюпре}$$

Рассмотрим примеры систем с разными θ :

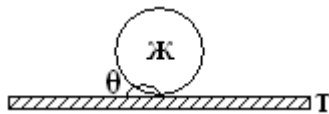
- 1) $\theta = 0, \cos \theta = 1, W_a = 2\sigma_{ЖГ}$ – полное смачивание



- 2) $\theta = 90, \cos \theta = 0, W_a = \sigma_{ЖГ}$ – смачивание уменьшается

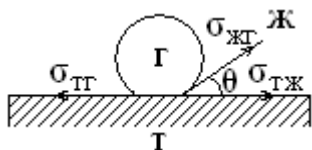


- 3) $\theta = 180, \cos \theta = -1, W_a = 0$ – полное несмачивание



На практике обычно $\theta \leq 90^\circ$

Для случая пенной флотации систему Т–Ж–Г можно представить следующим образом



θ – всегда в жидкости!

Равновесие в системе достигается так

$$\sigma_{TG} = \sigma_{TJ} + \sigma_{JG} \cos \theta \text{ или}$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{TG} - \sigma_{TJ}}{\sigma_{JG}} = \beta$$

β – флотационная сила – характеризует краевой угол смачивания Т-Ж.

При пенной флотации частица минерала (Т) взаимодействует с пузырьком газа (Г) и жидкостью (Ж), и образуется минерализованный пузырёк, который поднимает минерал на поверхность жидкости. В данном случае важно, чтобы минерал плохо смачивался жидкостью (θ велико) и $W_a^{\Gamma} > W_a^{\text{ж}}$ (работа адгезии минимальная).

Если будет наоборот, то есть минерал лучше смачивается жидкостью (θ мало), чем газом, $W_a^{\Gamma} < W_a^{\text{ж}}$, и пузырёк не сможет прилипнуть к минералу – нет флотации.

Таким образом θ – краевой угол смачивания характеризует смачиваемость минералов водой.

Минерал	θ	Минерал	θ
Графит	60	Халькопирит	47
Сера	78	Пирит	33
Тальк	69	Кальцит	20
Молибденит	60	Барит	30
PbS	47	Кварц	0-10
		Слюда	0

Следовательно, при флотации минералов основным фактором является смачиваемость минерала, и флотации подвергаются лишь те частицы, которые плохо смачиваются водой. Плотность минерала имеет второстепенное значение (в отличие от классификации).

Смачиваемость поверхности минералов можно изменять, обрабатывая руду небольшими количествами специальных веществ – флотореагентов.

3. Назначение и классификации флотореагентов.

Без применения флотореагентов флотация практически невозможна. Влияние флотореагентов позволяет в широком диапазоне изменять поверхностные свойства минералов. Состав флотореагентов разнообразен. В их число входят органические и неорганические вещества. Флотореагенты классифицируются:

- а) собиратели (коллекторы)
- б) регуляторы: активирующего и депрессирующего действия
- с) пенообразователи

Собиратели

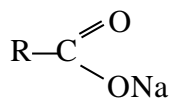
Собиратели действуют на границу раздела жидкость–твёрдое тело, увеличивая θ и уменьшая поверхностное натяжение $\sigma_{жт}$. Собиратели, адсорбируясь на поверхности твёрдого тела, обеспечивают уменьшение смачиваемости поверхности твёрдого тела жидкостью. Собиратели разделяются на:

1) неионогенного типа (неполярные углеводороды, не диссоциирующие в воде, вещества, содержащие одновременно кислотную и основную группу, например карбоксильную и амино- группы).

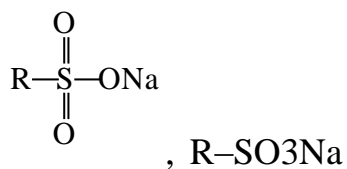
2) ионогенного типа:

а) анионные

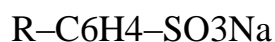
- мыла карбоновых кислот



- алкилсульфонаты



- алкиларилсульфонаты



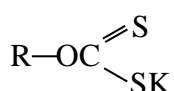
- алкилсульфаты



b) катионные

- соли аминов (первичные, вторичные, третичные)
- четырёхосновные аммониевые основания

Наиболее широко распространены ионогенные анионные собиратели: для неметаллических материалов – сульфированные масла, для сульфидных руд – ксантогенаты калия.



этиловый R = C₂H₅

бутиловый R = C₄H₉

Ксантогенаты также являются собирателями для благородных металлов и самородной меди. Не действуют на окислы, силикаты, алюмосиликаты, солеобразующие минералы. Расход 50-100 г/т руды.

Сланцевая смола получается при сухой перегонке сланца. Является собирателем для окисленных свинцовых и полиметаллических руд.

Контакт Петрова – смесь сульфонафтяных кислот.

Регуляторы

1. Активирующего действия.

Они действуют на поверхность раздела Т–Ж и способствуют взаимодействию собирателей и минералов, улучшая флотацию

- соли щелочноземельных металлов
- кислород

2. Диспергирующего действия

Они ухудшают адсорбцию собирателя на поверхности минерала и препятствуют флотации. Применяются для увеличения селективности собирателя.

- цианиды (для медных минералов и пирита)
- соли хрома (для PbS)
- Na_2SiO_3 (для кварца)
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (для железосодержащих сульфидов)

Пенообразователи

ПАВ, которые концентрируются на поверхности Г–Ж, способствуя сохранению пузырьков в дисперсном состоянии, увеличивают стабильность флотационной пены. Наиболее активны пенообразователи, имеющие в своём составе группы

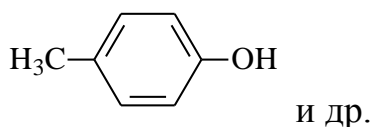
- карбоксильную $-\text{COOH}$
- карбонильную $=\text{C}=\text{O}$
- гидроксильную $-\text{OH}$
- аминогруппу $-\text{NH}_2$ и т.д.

Пенообразующая сила связана с длиной молекулы

$\text{CH}_3\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} < \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, в данном ряду увеличивается пенообразующая сила

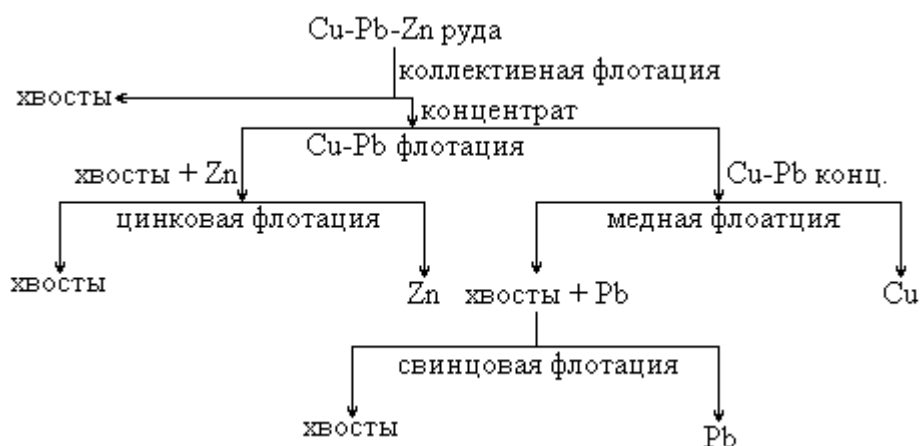
В основном применяют вещества с $-\text{OH}$ группой, так как другие группы сочетают свойства собирателей и пенообразователей, что затрудняет селективную флотацию, а также используют сосновое масло (перегонка с водяным паром древесной смолы) и содержащие в своём составе

ароматические спирты: крезол



Основные факторы, влияющие на процесс флотации.

1. Качество измельчения сырья (частицы должны быть одного размера)
2. Температура пульпы (температура = 12-15°C, так как адсорбция лучше при низких температурах)
3. Соотношение Ж-Т. в пульпе (практически используют Т:Ж = 1:2,5-6)
4. Кислотность среды, рН (добавки действуют только в определённой области рН)
5. Степень окисления граней минеральной поверхности (флотореагенты действуют на сам минерал, а не на его окисленную форму, а окисление начинается в процессе измельчения)
6. Правильность выбора схемы флотации (последовательность выделения компонентов). Например



7. Тип флотационных машин (способ подачи воздуха в пульпу,

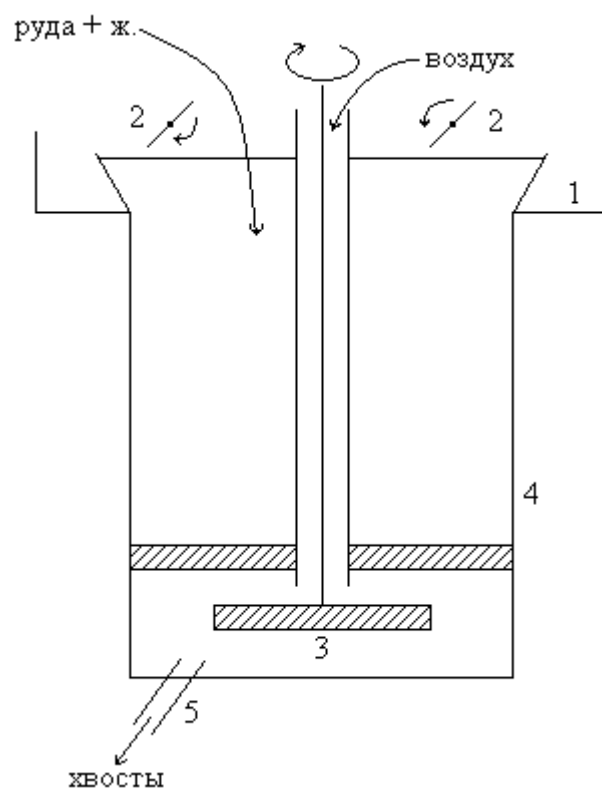
количество воздуха – 0,5–5 м³/на м³, размер пузырьков 0,5–5 мм)

На величину образующихся пузырьков влияет вязкость и плотность пульпы (соотношение Ж:Т)

Разделяют машины:

- корытного типа
- камерного типа
- пневматического типа

Рассмотрим одну из машин.



- 1 – желоб для сбора концентрата
- 2 – лопатки для сгребания пены
- 3 – шпеллер с радиальными лопатками
- 4 – корпус ванны
- 5 – выход хвостов

Воздух в машине подаётся путём засасывания импеллером. Пузырьки поднимаются на поверхность, где сгребаются вместе с концентратом в желоба. Хвосты удаляются из нижней части ванны.

МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Процессом массообмена называется диффузионный переход одного или нескольких компонентов бинарных или многокомпонентных смесей из одной фазы в другую: из газовой в жидкую или твердую, из жидкой в твердую или другую жидкую и т.д. Различают односторонний или двухсторонний. Варианты массообмена.

В общем случае процессы массообмена происходят в три стадии:

1. Диффузия вещества в объеме одной фазы по направлению к межфазной поверхности;
2. Диффузия через межфазную поверхность;
3. Диффузия в объеме второй фазы.

Массообмен характеризуется количеством вещества M , переходящего из одной фазы в другую за время τ , пропорционально движущей силе Δ и площади межфазной поверхности:

$$M = k \cdot \Delta \cdot F \cdot \tau$$

k – коэффициент массопередачи, характеризует количество вещества переходящего из одной фазы в другую через 1 м² за 1 сек при $\Delta = 1$. Δ – имеет иные разности концентрация между фазами.

К процессам массообмена в химической технологии относят: сушку, абсорбцию, адсорбцию, ректификацию и экстракцию.

РАЗДЕЛЕНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ

Неоднородными называются системы, компоненты которых находятся в различных агрегатных состояниях, причем один из них состоит из мелких частиц. Эти частицы образуют дисперсную фазу, а среда в которой они содержатся – дисперсионная среда.

Система жидкий–твердый называют суспензией,
Система жидкий–жидкий называют эмульсией,
Система газовый–твердый называют газозвесью.

Разделение неоднородных систем на их компоненты, практикуется во многих химических производствах, осуществляется методами, основанными либо на разности плотностей фаз – отстаивание, либо на задержании твердой фазы пористой перегородкой – фильтрование. Разделение газозвесей производится также и в электрическом поле.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЖИДКИХ СИСТЕМ

1. Отстаивание.

Для процессов отстаивания в промышленности применяют различные виды отстойников: периодического и непериодического действия. Движущей силой отстаивания является разность плотностей $\rho_t - \rho_{ж}$

В процессе отстаивания на частицу действует две силы: тяжести (P) и сопротивления среды (S).

$$P = \frac{\pi d^3}{6} (\rho_t - \rho_{ж}) g$$

d – диаметр частицы, ρ_t , $\rho_{ж}$ – плотности твердых и жидких веществ.
Сила сопротивления среды определяется законом Стокса:

$$S = 3\pi d\eta V_0$$

η – вязкость среды, V_0 – скорость отстаивания.

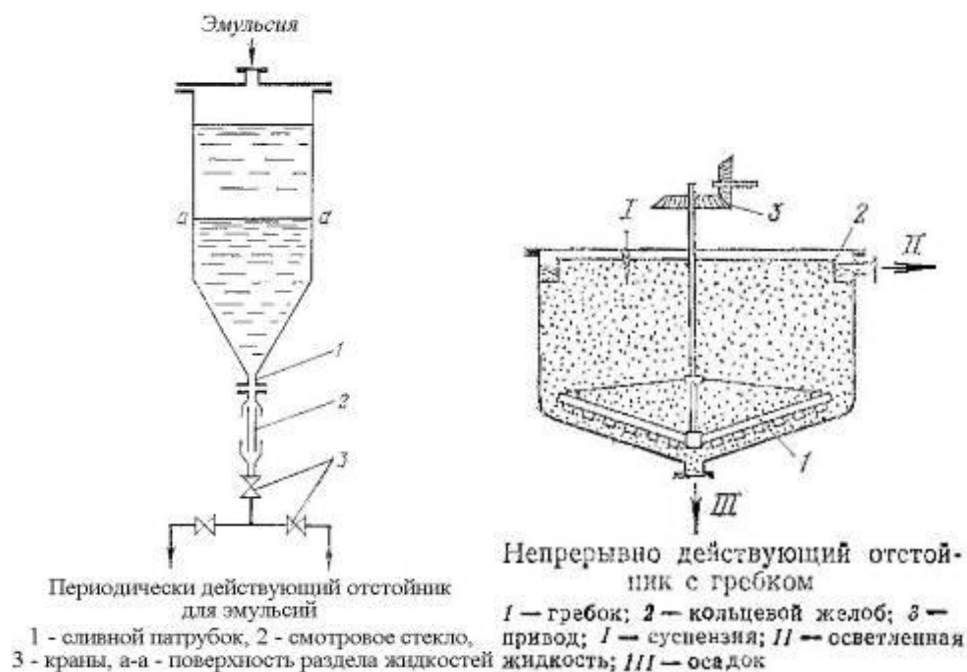
При гравитационном отстаивании, при равновесии этих сил $P=S$ происходит осаждение твердой фазы со скоростью V_0

$$\frac{\pi d^3}{6}(\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{ж}})g = 3\pi d\eta V_0 \Rightarrow$$

$$V_0 = \frac{d^2(\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{ж}})g}{18\eta}$$

Периодический отстойник представляет собой вертикальный сосуд с конусным дном. Разрушением суспензии по истечении определенного отрезка времени разделяется на осветленную жидкость (верхний слой) и осадок (нижний слой). После удаления осветленной жидкости (насосом) выгружают осадок и процесс повторяется.

Отстойник непрерывного действия представляет собой цилиндрический сосуд диаметром около 120 м с корпусным дном, по оси которого расположен медленно вращающийся вал, несущей лопатки. Суспензия непрерывно поступает в центральную часть аппарата, сгущенный осадок с помощью лопаток удаляется через штуцер, а осветленный слой через боковой желоб.



Максимальная скорость осаждения V_0 достигается при свободном осаждении, когда концентрации твёрдой фазы $< 5\%$. При большой

концентрации скорость падает из-за взаимодействия частиц. Скорость стесненного осаждения

$$V = V_0 (1 - c)n$$

c – объемная концентрация.

ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ

Центрифугирование – это осаждение под действием центробежных сил. Оно применяется для разделения суспензий с объемной концентрацией твердой фазы до 40%, состоящей из частиц диаметром 0,005–1,0 мм, т.е. в тех случаях, когда отстаивание невозможно из-за низкой скорости осаждения.

При центрифугировании достигается большая степень обезвоживания осадка и большая степень разделения Ж–Т. Осаждение в центрифугах происходит под действием на частицу центробежной силы

$$c = \frac{m\omega^2}{r}$$

m – масса частицы, r – радиус вращения, ω – линейная скорость вращения. Учитывая, что

$$\omega = \frac{2\pi R}{60} \eta, \quad m = \frac{P}{g}$$

где R – радиус частиц, а также $g \approx \pi^2$, $R \approx r$ получим

$$c = \frac{P\pi^2 R^2 \eta^2}{900gr} \approx \frac{P\eta^2 r}{900}$$

Из этого уравнения видно, что скорость осаждения частиц легче

увеличить, увеличивая обороты центрифуги, а не их размеры. В практике центрифугирования, обычно, $c \gg P$, и их отношение называют фактором разделения Φ .

$$\Phi = \frac{c}{P} = \frac{m\omega^2}{mg} = \frac{\omega^2}{g}$$

У нормальных центрифуг $\Phi < 3500$ и $n = 3-5$ тыс. оборотов. У суперцентрифуг $\Phi > 3500$ и $n = 50\,000$ оборотов. Различают центрифуги периодического и непрерывного действия, на подробностях строения которых мы останавливаться не будем.

ФИЛЬТРОВАНИЕ

Фильтрованием называется процесс разделения суспензий при помощи пористой перегородки, задерживающей твердую среду и пропускающей жидкую. Осевший на перегородке слой твердых частиц называют осадком, а прошедшую жидкость – фильтратом.

В промышленности применяются фильтры периодического и непрерывного действия, работающие либо под вакуумом, либо под избыточным гидравлическим давлением.

При фильтровании линейная скорость течения жидкости через одиночный капилляр фильтра подчиняться уравнению Пуазейля:

$$V_0 = \frac{1}{32} \frac{(p_1 - p_2) d_k^2}{\eta l}$$

где $p_1 - p_2$ – разность давлений на концах капилляра, d_k – диаметр капилляра, η – вязкость жидкости, l – длина капилляра. Количество фильтрата, прошедшего через фильтр в единицу времени равно

$$\frac{V\tau}{h} = V_0 m = \frac{1}{32} \frac{\Delta P d_k^2}{\eta l} m$$

где m – живое сечение фильтра. Примем, что $l \sim h$ – ширине осадка $l = \beta h$, $d_k \sim d$ – диаметру частиц $d_k = 2d$

$$\frac{V\tau}{h} = V_0 m = \frac{1}{32} \frac{\Delta P d^2}{\eta h} \frac{\alpha^2}{\beta} m \quad \text{– уравнение скорости фильтрации.}$$

Из уравнения следует, что V зависит от

1. движущей ими фильтрации ΔP
2. диаметра частиц. (необходимо получить крупнокристаллические осадки, мелкокристаллические забивают фильтр)
3. живого сечения фильтра.
4. вязкости (применяют подогрев раствора)
5. толщины осадка.

В общем виде уравнение фильтрации можно записать:

$$\frac{V}{\tau} = k \frac{\Delta P}{h}$$

где k – удельный коэффициент скорости фильтрации

$$\text{или} \quad \frac{V}{\tau} = \frac{\Delta P}{r h}$$

где $r = \frac{1}{k}$ – удельное сопротивление осадка

Для расчета фильтров используют видоизмененное уравнение

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta P}{r_{oc} h_{oc} + R_{\phi}}$$

где R_{ϕ} – сопротивление фильтра

На практике встречаются три режима фильтрования.

1. при $\Delta P = \text{const}$

2. при $\frac{dV}{d\tau} = \text{const}$

3. при одновременном изменении ΔP и $\frac{dV}{d\tau}$

Используют следующие типы фильтров.

1. периодического действия.

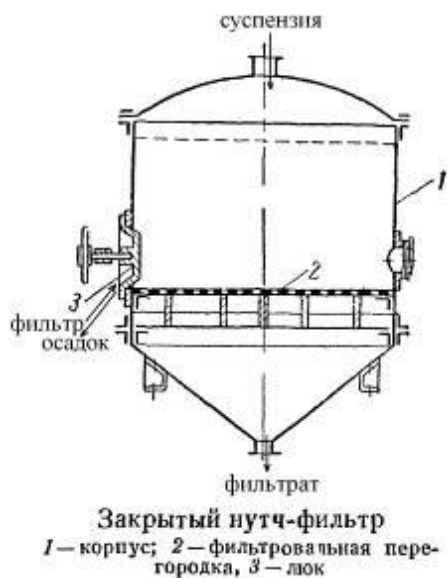
- нутч-фильтры
- фильтр-приемы
- меточные фильтры
- патронные фильтры

2. непрерывного действия.

- барабанные
- дисковые
- карусельные
- ленточные.

Рассмотрим схемы основных фильтров.

НУТЧ – ФИЛЬТР. Это вертикальный цилиндрический корпус, разделенный фильтром на 2 части. Суспензия загружается в верхнюю часть, фильтрат собирается в нижней части. После промывки осадок выгружается и цикл повторяется. ΔP создается либо вакуумированием нижней камеры, либо подачей сжатого газа в верхнюю.



БАРАБАННЫЙ ФИЛЬТР

Состоит из цилиндрического барабана с прерфорированной сменой покрытой фильтрованной тканью, погруженной на 0,3–0,4 длины в корыто с суспензией. Барабан разделен радиальными перегородками на 12 секций и медленно вращается на валу.

Процесс включает 7 стадий:

1. образование осадка,
2. 1-е обезвоживание,
3. промывка осадка,
4. 2-е обезвоживание,
5. разрыхление осадка,
6. счет осадка,
7. регенерация.

В последнее время также широко используют фильтрование в центрифугах.

РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЗВЕСЕЙ

Очистка промышленных газов от взвешенных в них частиц

производится для уравнивания ценных продуктов и общей очистки воздуха и производится под действием сил тяжести, инерционных, электростатических сил, а также путем фильтрации.

1. Гравитационное осаждение.

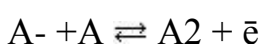
Гравитационное осаждение происходит в пыleosадительных камерах, аналогичных газоотстойникам гравитационного разделения и эффективно применяется в случае крупных частиц пыли.

2. Разделение в поле центробежной силы.

Оно осуществляется в аппаратах – циклонах, состоящих из цилиндрико-конического корпуса диаметром до 1 м, снабженного сверху тангенциально расположенным штуцером для закручивания входящего потока газовзвеси. Нижний штуцер предназначен для отвода пыли. Входящая струя газовзвеси закручивается штуцером и по периферии конуса поступает в его нижнюю часть. При этом пыль отбрасывается центробежной силой к стенке и стекает в нижний штуцер, а очищенный газ по газоотводящей трубке (по центру конуса) выходит из аппарата. Циклоны эффективно работают при размерах пыли не менее 50-100 мкм. Скорость вхождения газовзвеси 20-25 м/сек.

3. Разделение в электрическом поле.

Оно осуществляется в аппаратах – электрофильтрах, действие которых основано на ионизации молекул и газа, попадающих в электрическое поле. Схема действия электрофильтра следующая. Между двумя электродами: положительным в виде пластики или трубы и отрицательным в виде тонкой проволоки пропускают постоянный ток напряжением 40-100 кВ. Вокруг отрицательного электрода возникает короткий разряд, и происходит ионизация молекул газа, которые притягиваются соответствующими электродами.



Поскольку отрицательные частицы (особенно \bar{e}) более подвижны и проходят больший путь, то частицы пыли заряжаются преимущественно отрицательно и притягиваются, в основном, положительным электродом, который называется осадительным. Отрицательный электрод называется коронирующим. Для улучшения проводимости газов его увлажняют, тогда осаждение пыли происходит интенсивнее.

На частицу в электрическом поле действуют 2 силы – сила электрического поля и сила сопротивления (по закону Стокса):

$R_{эл} = eE$, e – заряд \bar{e} , E – напряженность поля.

$S = 3\pi\eta dV_{oc}$, η – вязкость газа, d – диаметр частиц пыли, V_{oc} – скорость осаждения частиц.

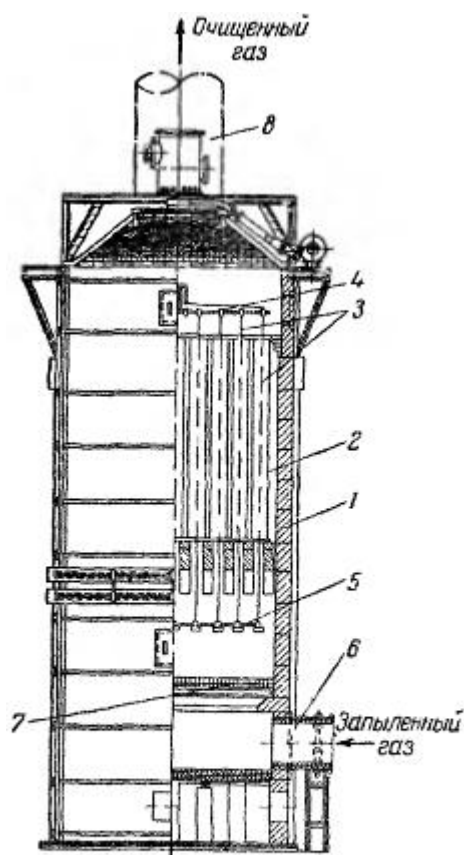
При равновесии этих сил происходит осаждение частиц со скоростью V_{oc} . Для N частиц

$$R_{эл} = S \Rightarrow NeE = 3\pi\eta dV_{oc} \Rightarrow$$

$$V_{oc} = \frac{NeE}{3\pi\eta}$$

Поэтому скорость осаждения будет зависеть от напряженности поля, вязкости смеси и диаметра частиц.

Электрофильтры эффективны для частиц пыли диаметром $<10\mu\text{м}$, когда неприменимы ни гравитационные, ни центробежные силы. Для разделения газовзвесей используют электрофильтры двух модификаций: трубчатки и пластинчатые, которые схематично можно представить следующим образом. Газовзвесь поступает в плоский бункер, проходя через коронирующие электроды, ионизируется, и пыль оседает на поверхности труб или пластин. Периодически встряхивая осадительные электроды молотками, удаляют пыль из системы. Таким путем можно удалять из газа не только пыль, но и влагу.



Трубчатый электрофильтр
 1—вертикальная камера; 2—осадительные электроды; 3—коронирующие электроды; 4, 5—рамы; 6—газоход для ввода газа; 7—газораспределительная решетка; 8—газоход для удаления очищенного газа.

Трубчатый электрофильтр представляет собой вертикальную камеру 1, в которой установлены осадительные электроды 2, выполненные в виде круглых или шестигранных труб. В качестве коронирующих электродов служат проволоки 3, натянутые по оси осадительных труб. Коронирующие электроды прикреплены к раме 4, подвешенной на изоляторах, а снизу связаны общей рамой 5, что предотвращает колебания электродов. Запыленный газ входит в электрофильтр через газоход 6. Для равномерного распределения газа по трубам служит газораспределительная решётка 7. Очищенный газ удаляется по газоходу 8, а пыль собирается в нижней части электрофильтра и периодически удаляется через отверстие в его днище.

В трубчатых электрофильтрах некоторых конструкций решётка и осадительные электроды периодически встряхиваются при помощи специальных молотков.

В пластинчатом электрофилтре осадительные электроды 2 представляют собой параллельные гладкие металлические листы или натянутые на рамы сетки, между которыми подвешены коронирующие электроды 3 в виде нихромовых и фекралевых проволок. Для очистки горячих газов применяют осадительные электроды, имеющие форму волнистых листов или прутков, что предотвращает их коробление. Существуют вертикальные пластинчатые электрофилтры (с движением газов сверху вниз) и горизонтальные (с горизонтальным ходом газов).

Трубчатые электрофилтры имеют большую производительность, чем пластинчатые, но последние более компактны и доступны для удаления пыли.

Сравнительная характеристика газоосадителей.

Пылеосадительные камеры	40-60%
Циклоны	90%
Электрофилтры	95,5%

ВЫПАРИВАНИЕ

Выпариванием называется процесс концентрирования растворов твердых веществ, при температуре кипения путём частичного удаления растворителя в парообразном состоянии. В подавляющем большинстве случаев выпариванию подвергают водные растворы и удаленный растворитель представляет собой водный пар, носящий название вторичного пара.

Концентрирование растворов методом выпаривания – один из наиболее распространенных для жидких систем, однако он чрезвычайно энергоёмок и требует для аппаратного оформления высоколегированных сталей и других металлов (Ni, Cr и т.д.). При выпаривании из раствора сначала удаляют растворитель до той степени, чтобы не выпадал осадок, затем кристаллизацией (если необходимо) выделяют чистое твёрдое вещество.

Греющим реагентом в аппаратах является водяной пар, энергия которого и расходуется на выпаривание.

Пусть у нас имеется раствор с начальной концентрацией a_n . При выпаривании его концентрация повышается до a_k , а масса уменьшается с S_n до S_k (растворитель улетучивается). Так как растворенное вещество практически нелетучее, то разность $S_n - S_k = W$, где W – количество испаренной воды. Из условия постоянства количества растворенного вещества в исходном и концентрированном растворах следует:

$$a_n S_n = a_k S_k \text{ или учитывая, что } S_k = S_n - W$$

$$a_n S_n = a_k (S_n - W) = a_k S_n - a_k W$$

Отсюда, количество воды (W), которое необходимо выпарить для увеличения концентрации от a_n до a_k равно

$$W = S_n (1 - a_n / a_k)$$

Из формулы следует, что одинаковой степени концентрирования соответствует одинаковое количество испаренной воды независимо a_n .

Выпаривание проводят при атмосферном давлении, повышенном и пониженном давлении. При выпаривании под атмосферным давлением образуется вторичный пар, который либо выпускают в атмосферу, либо регенерируют его тепло. При выпаривании в вакууме появляется возможность снизить температуру кипения, что важно для легко разлетающихся веществ. При выпаривании под повышенным давлением вторичный пар может быть использован вторично при многокамерной выпарке. Эта система очень экономична.

Выпарные аппараты состоят из двух частей:

1. кипятильник (греющая камера)
2. сепаратор (пространство, в котором вторичный пар отделяется от

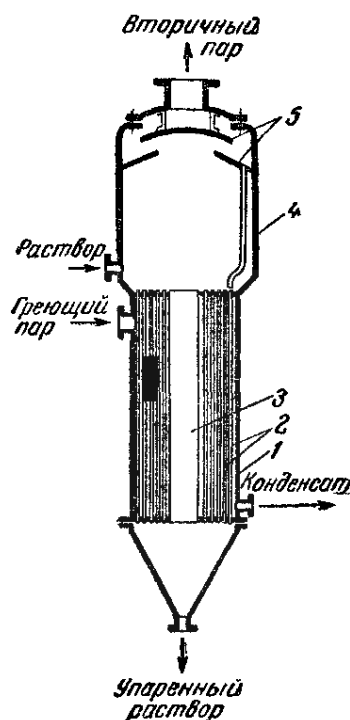
раствора)

Раствор должен все время циркулировать через кипятильник, чтобы испарение было равномерно по объему. В промышленности применяют аппараты с естественной и принудительной циркуляцией.

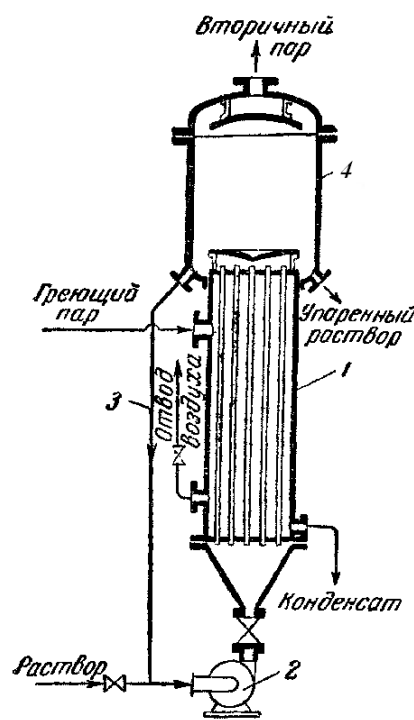
Естественная циркуляция осуществляется по принципу теплового насоса. Переток раствора осуществляется за счет различной плотности в коленях «насоса» (образующиеся пузырьки понижают плотность раствора). Для естественной циркуляции необходимо:

1. Достаточная высота раствора в циркуляционной трубе (движущая сила процесса $gH(\rho_T - \rho_{п-ж})$).
2. Достаточно интенсивное парообразование в кипятильной трубе.

Сами аппараты для выпаривания можно представить следующим образом



Выпарной аппарат с естественной циркуляцией
1 — корпус; 2 — кипятильные трубы;
3 — циркуляционная труба; 4 — сепаратор;
5 — отводник.



Выпарной аппарат с принудительной циркуляцией
1 — кипятильник; 2 — циркуляционный насос;
3 — циркуляционная труба, 4 — сепаратор.

Наиболее выгодны многоступенчатые выпарные аппараты, так как они значительно экономят энергию.

СУШКА

Сушкой называется процесс удаления влаги из твердых материалов с использованием тепловой энергии. Вследствие большой величины удельной теплоты парообразования воды высушивание является дорогим процессом. Поэтому перед сушкой из материала вначале удаляют влагу фильтрованием или центрифугированием.

Методы сушки, используемые в промышленности, различаются способами подвода тепла к материалу и различают следующие методы:

1. конвективная сушка – сушка при непосредственном контакте с нагретыми газами.
2. контактная сушка – сушка в вакууме с передачей тепла от теплоносителя через стенку.
3. терморadiационная сушка – сушка тонколистовых материалов с использованием инфракрасного излучения.
4. высокочастотная сушка – сушка толстолистовых материалов ТВЧ (для диэлектриков).
5. сублимационная сушка – для плазмы крови и подобных препаратов. Испарение влаги из замороженных материалов в вакууме.

А теперь рассмотрим основные теоретические положения сушки материалов.

Влагосодержащие материалы χ (хи) – масса влаги (а), содержащаяся в материале и отнесённая к массе сухого материала

$$\chi = \frac{a}{100 - a} \frac{\text{кг_влаги}}{\text{кг_сухого_материала}}$$

Влагосодержание воздуха χ (хи) – масса пара в 1 м³ влажного воздуха (Сп) отнесённая к массе сухого воздуха в 1 м³ влажного воздуха (Св)

$$\chi = \frac{C_{\text{п}}}{C_{\text{в}}}$$

с другой стороны:

$$\chi = \frac{y}{y - 100} \frac{M_{\text{пара}}}{M_{\text{возд}}}$$

где y – мольная концентрация пара в воздухе, а $M_{\text{п}}$ и $M_{\text{в}}$ – мольные массы пара и воздуха.

или

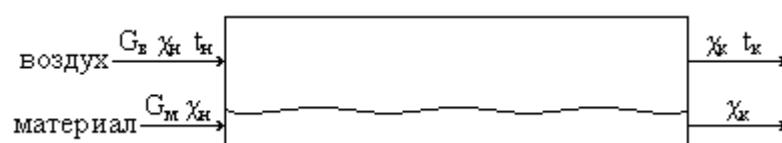
$$\chi = \frac{P_{\text{п}}}{P - P_{\text{п}}} \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}}$$

где $P_{\text{п}}$ – парциальное давление пара в воздухе, P – общее давление
В насыщенном паром воздухе

$$\chi = \frac{\pi}{P - \pi} \frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{в}}}$$

π – упругость насыщенного пара.

Рассматриваем сушилку непрерывного действия.



Количество влаги испарившейся из материала равно

$$W1 = G_m(\chi_n - \chi_k)$$

Эта влага перейдет в воздух, и его влагосоединение повысится и составит:

$$W2 = G_v(\chi_k - \chi_n)$$

Тогда материальный баланс ($W1 = W2$) можно записать следующим образом

$$G_m(\chi_n - \chi_k) = G_v(\chi_k - \chi_n)$$

Количество тепла, которое потребуется на испарение W кг влаги будет равно.

$$Q1 = Wrt = G_m(\chi_n - \chi_k)rt$$

где rt – теплота парообразования при $t^\circ\text{C}$. Это тепло берется от теплого воздуха

$$Q2 = G_v C_{p, \text{вл}}(t_n - t_k)$$

где $C_{p, \text{вл}}$ – теплоемкость влажного воздуха. Тогда при $Q1 = Q2$

$$G_m(\chi_n - \chi_k) = G_v C_{p, \text{вл}}(t_n - t_k)$$

$$G_b = \frac{G_m(\chi_n - \chi_k)r_t}{C_{p, \text{вл}}(t_n - t_k)}$$

Из этого уравнения определяют количество газа (воздуха) необходимого для осушки G кг материала.

КИНЕТИКА СУШКИ

Когда материал соприкасается с горячим газом, в котором парциальное давление пара P_n меньше, чем упругость насыщенного пара π над поверхностью материала, то за счет разности $\pi - P_n$ происходит диффузия пара с поверхности в объем воздуха. При этом влагосодержание материала понижается.



I период – период внешней диффузии

II период – период внутренней диффузии

Точка 1, отделяющая I период от II называется критической точкой, ей соответствует $\chi_{кр}$

Предел высушивания не означает полного удаления влаги из материала ($\chi \neq 0$). Когда устанавливается равновесие $P_n = \pi$, то движущая сила процесса равна 0 и скорость равна 0. В материале остается при этом равновесное количество влаги $\chi_{равн.}$. Оно обусловлено наличием большого количества мелких капилляров, в которых $\pi_{кап} < \pi$, удержанием влаги осмотическими силами (для веществ растительного и животного происхождения, естественной гигроскопичностью материала и т.д.)

I период

В этот период вся поверхность покрыта влагой. Скорость диффузии

влаги равна скорости испарения воды с поверхности высушиваемого материала

Скорость сушки.

$$\frac{d\chi}{d\tau} = \beta F(\pi - P_{\pi})$$

где π – давление насыщенного пара над влажной поверхностью, P_{π} – парциальное давление пара в газе, β – коэффициент массопередачи, F – поверхность материала.

Факторы, определяющие этот период сушки следующий:

1. Влажность газа (P_{π}). Чем суше газ, тем больше движущая сила процесса, а значит и больше скорость сушки.
2. Температура газа. Чем выше t° газа, тем выше при t° поверхности материала, и, следовательно, выше π .
3. Скорость движения газа. Увеличение скорости потока влечет за собой уменьшение ламинарного слоя на материале и ускорения процесса сушки.
4. Поверхность испарения.

II период

В этот период влага диффундирует из внутренних слоев тела в наружные. В этот период диффузия не является хаотическим процессом, а имеет определенный механизм. Вода перемещается к поверхности пористого материала под действием капиллярных сил. Изменение скорости сушки зависит от того, как скоро, в сравнении со скоростью испарения, влага будет диффундировать из внутренних слоев в наружные. Скорость сушки определяется уравнением

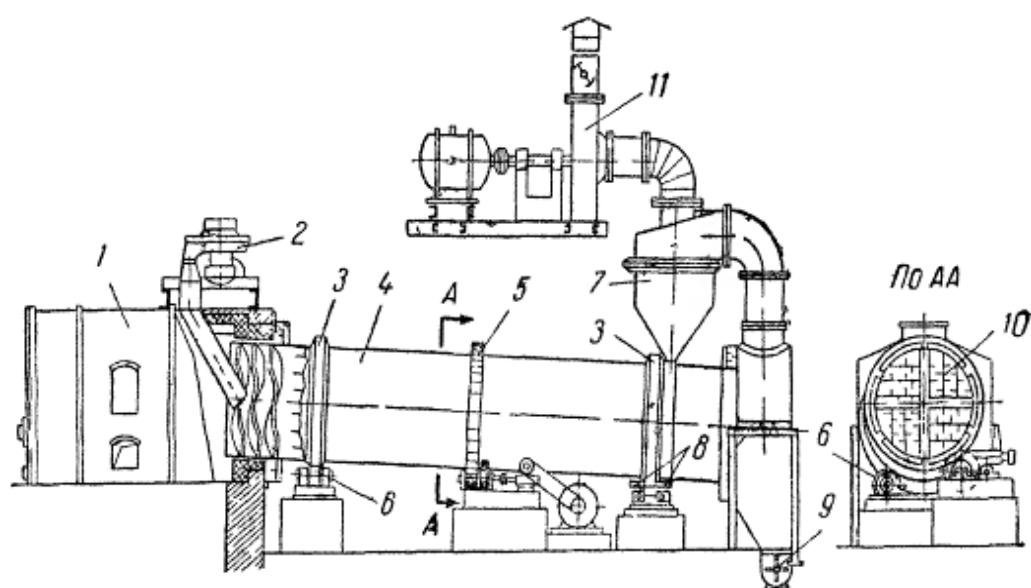
$$-\frac{d\chi}{d\tau} = \beta F(\chi - \chi_p)$$

χ , χ_p – действительное и равновесное влагосодержание .

И процесс сушки зависит от

1. Структуры высушиваемого материала (кварц – 1 период, кирпич – 2 периода)
2. Размера кусков материала.
3. Скорости подачи газа, его влагосодержания, t° и т.д.

Самые распространенные для многотоннажного производства сушилки конвективного типа.



Барабанная сушилка:

1 – топка; 2 – питатель; 3 – бандаж; 4 – барабан; 5 – зубчатый венец; 6 – опорные ролики;
7 – циклон; 8 – упорные ролики; 9 – шиберный затвор; 10 – внутренняя насадка барабана;
11 – дымосос.

Барабанная сушилка представляет собой цилиндрический наклонный барабан 4 с двумя бандажами 3, которые при вращении барабана катятся по опорным роликам 6. Материал поступает с приподнятого конца барабана через питатель 2, захватывается винтовыми лопастями, на которых он подсушивается, после чего перемещается вдоль барабана, имеющего угол наклона к горизонту до 6° . Осевое смещение барабана предотвращается упорными роликами 8. Материал перемещается в сушилки при помощи внутренней насадки 10, равномерно распределяющий его по сечению

барабана. Газы поступают из топки 1, примыкающей к барабану со стороны входа материала и снабжённой смесительной камерой для охлаждения газов до нужной температуры наружным воздухом. Высушенный материал проходит через подпорное устройство в виде сменного кольца или поворотных лопаток, посредством которого регулируется степень заполнения барабана, обычно не превышающая 20-25% его объёма. Готовый продукт проходит через шлюзовый затвор 9, препятствующий засосу наружного воздуха в барабан и удаляется транспортёром (на рисунке не показан). Газы просасываются через барабан с помощью дымососа 11, установленного за сушилкой. Для улавливания из газов пыли между барабаном и дымососом включён циклон 7. Барабан приводится во вращение при помощи зубчатого венца 5, который находится в зацеплении с ведущей шестернёй, соединённой через редуктор с электродвигателем. Скорость вращения барабана зависит от угла его наклона и продолжительности сушки. Обычно барабан делает 1-8 об/мин.

Эффективная сушка многих материалов возможна в кипящем слое. Принципиальная схема сушки топочными газами в кипящем (псевдоожигенном) слое показана на рисунке ниже. В камере смешения 2 топочные газы смешиваются с воздухом, нагнетаемым вентилятором 1, и поступают в нижнюю часть сушилки, представляющей собой цилиндрическую или прямоугольную сушильную камеру 3 с газораспределительной решёткой 4. Высушиваемый материал подаётся питателем 5 в верхнюю часть камеры 3 и образует кипящий слой в восходящем токе газа, проходящего сквозь отверстия решётки 4. Высушенный материал пересыпается через порог 6 в сборник 7. Твёрдые частицы, уносимые потоком сушильного агента, отделяются в циклоне 8. В кипящем слое происходит быстрое выравнивание температур твёрдых частиц и сушильного агента и достигается весьма интенсивный тепло- и массообмен между твёрдой и газовой фазами, в результате чего сушка заканчивается в течение нескольких минут.

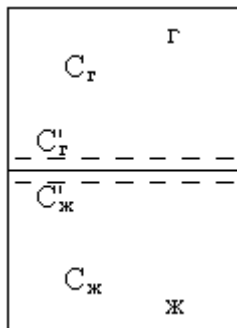
АБСОРБЦИЯ

Абсорбция – процесс поглощения газов жидкими носителями – абсорбентами. Абсорбция применяется для очистки коксовых газов, от NH_3 , очистки коксовых газов от H_2S , SO_2 , и т.д. (получение HCl , H_2SO_4 , HNO_3)

Абсорбция протекает на границе раздела фаз, и поэтому должны быть развита поверхность контакта. Если в сосуд поместить газ с концентрацией газа C_Γ и P , то газ будет растворяться в жидкости. По мере его накопления в жидкости увеличивается и обратный процесс - десорбция. Затем наступает динамическое равновесие, которое выражается законом Генри:

$$C_\Gamma^\Gamma = H C_\Gamma^\Gamma \text{ или } C_\Gamma^\Gamma = H' P$$

H , H' – коэффициенты Генри, P – парциальное давление газа



$$C_\Gamma^\Gamma = \frac{1}{H} C_\text{ж}^\Gamma \text{ или } P = \frac{1}{H'} C_\text{ж}^\Gamma$$

Если выразить $P = P_0 b$, где b – долевая концентрация газа, то

$$C_\text{ж}^\Gamma = H' P_0 b$$

То есть равновесная концентрация газа в жидкости, достигаемая при

одном и том же составе газа, пропорциональна общему давлению газа. Кинетика абсорбции, как процесс перехода молекул газа в жидкую среду, характеризуется тремя стадиями.

1. Диффузия молекул газа из объема к поверхности жидкости.
2. Распределение молекул газа в поверхностном слое.
3. Диффузия растворенных молекул газа из поверхностного слоя в объем жидкости.

Первая стадия протекает за счет разности концентрации газа в объеме и поверхностном слое жидкости. Это типично диффузионный процесс.

$$\frac{q_g}{\tau} = \beta_g F (C_g - C'_g)$$

где g/τ – скорость поглощения, β_g – коэффициент массопередачи в газовой фазе, F – поверхность жидкости, C_g и C'_g – концентрации газа в объеме и поверхностном слое газа.

Вторая стадия является быстрой и не лимитирует скорость всего процесса. В этой стадии на поверхности достигается равновесие, записываемое по закону Генри.

$$C'_j = H C'_g$$

C'_j и C'_g – концентрации газа в поверхностном слое жидкости и поверхностном слое газа.

Третья стадия также является диффузионным процессом

$$\frac{q_j}{\tau} = \beta_j F (C'_j - C_j)$$

– скорость диффузии в жидкой среде

где β_j – коэффициент массопередачи в жидкой фазе, F – поверхность, C'_j и C_j – концентрации газа в поверхностном слое и объеме жидкости.

При установившемся режиме абсорбции

$$\frac{q_{\Gamma}}{\tau} = \frac{q_{\text{ж}}}{\tau}$$

$$C'_{\text{ж}} = HC'_{\Gamma}, \quad C'_{\Gamma} = \frac{C'_{\text{ж}}}{H}, \text{ отсюда}$$

$$\frac{q_{\Gamma}}{\tau} = \beta_{\Gamma} F(C_{\Gamma} - C'_{\Gamma}) = \beta_{\Gamma} F\left(C_{\Gamma} - \frac{C'_{\text{ж}}}{H}\right) \quad | \cdot H$$

$$\frac{Hq_{\Gamma}}{\tau} = \beta_{\Gamma} F(HC_{\Gamma} - C'_{\text{ж}})$$

Теперь почленно сложим 2 уравнения

$$HC_{\Gamma} - C'_{\text{ж}} = \frac{q}{\tau} \frac{H}{\beta_{\Gamma}} \frac{1}{F} +$$

$$C'_{\text{ж}} - C_{\text{ж}} = \frac{q}{\tau} \frac{1}{\beta_{\text{ж}}} \frac{1}{F}$$

$$HC_{\Gamma} - C_{\text{ж}} = \frac{q}{\tau} \frac{1}{F} \left(\frac{H}{\beta_{\Gamma}} + \frac{1}{\beta_{\text{ж}}} \right)$$

$$\frac{q}{\tau} = \frac{1}{\left(\frac{H}{\beta_{\Gamma}} + \frac{1}{\beta_{\text{ж}}} \right)} F(HC_{\Gamma} - C_{\text{ж}})$$

$$\frac{1}{\left(\frac{H}{\beta_{\Gamma}} + \frac{1}{\beta_{\text{ж}}} \right)} = K$$

— коэффициент скорости массопередачи

$$\frac{q}{\tau} = KF(HC_{\Gamma} - C_{\text{ж}}) \quad \text{— общая формула скорости абсорбции. Она}$$

упрощается, если исходить из растворимости газов в жидкости.

Если газ малорастворима в жидкости, то

$C'_Г \approx C_Г$, откуда $HC_Г \approx C'_ж$ и H – мало

тогда $\frac{1}{\beta_ж} \gg \frac{H}{\beta_Г} \Rightarrow K \approx \beta_ж$

и общее уравнение абсорбции

$$\frac{q}{\tau} = \beta_ж F(C'_ж - C_ж)$$

то есть скорость процесса абсорбции малорастворимого газа будет лимитироваться скоростью процесса в жидкой фазе.

1. Если газ хорошо растворим в жидкости

$$C_ж \approx C'_ж, \text{ откуда } C_ж \approx HC'_Г \Rightarrow \frac{C_ж}{H} \approx C'_Г$$

H – велико,

$$\frac{H}{\beta_Г} \gg \frac{1}{\beta_ж} \Rightarrow K \rightarrow \beta_Г$$

тогда $\frac{q}{\tau} = \beta_Г F(C_Г - \frac{C_ж}{H})$

и общее уравнение абсорбции

$$\frac{q}{\tau} = \beta_Г F(C_Г - C'_Г)$$

то есть скорость процесса абсорбции хорошо растворимого газа определяется скоростью процесса в газовой фазе.

2. Химическая абсорбция.

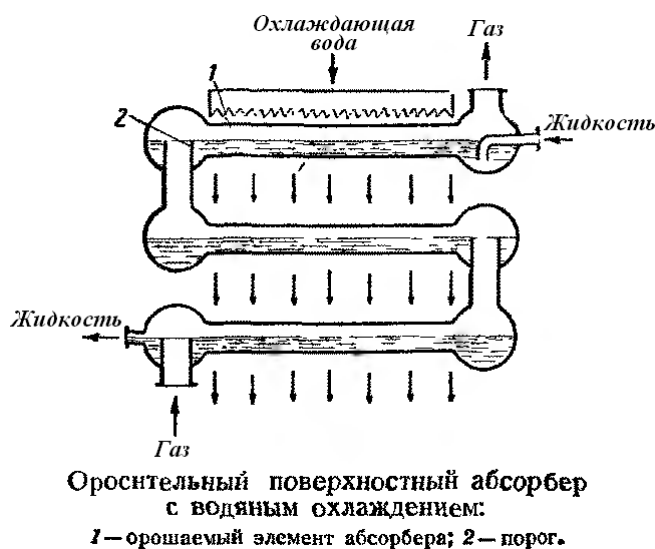
$$\frac{q}{\tau} = K F H C_r, \text{ так как } C_{ж} = 0$$

в растворе химическое взаимодействие

Аппараты для абсорбции называются абсорберами. Они подразделяются на:

1. Поверхностные.

В абсорберах этого типа поверхностью соприкосновения фаз является зеркало жидкости или поверхность протекающей жидкой плёнки.



Абсорбер выполнен из ряда расположенных друг над другом элементов 1, орошаемых снаружи водой. В каждом элементе имеется порог 2, посредством которого поддерживается определённый уровень жидкости. Абсорберы данного типа малоэффективны и имеют ограниченное применение, главным образом для абсорбции небольших количеств хорошо растворимых газов (получение HCl).

Плёночные.

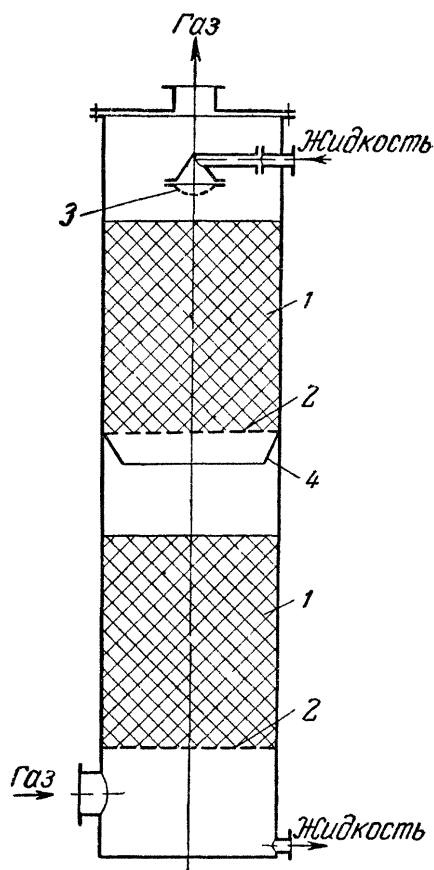
Устройство работы показанного на рисунке абсорбера следующее. Поглотитель поступает на верхнюю трубную решётку, распределяется по трубам и стекает по их внутренней поверхности в виде тонкой плёнки. Газ движется по трубам снизу вверх навстречу стекающей жидкой плёнке.

Для отвода выделяющегося при абсорбции тепла по межтрубному пространству. Пропускают воду или другой охлаждающий агент.

Абсорберы данного типа применяются для абсорбции плохо растворимых газов. Жидкостная пленка тонкая и обновление поверхности высокое.

Насадочные.

Они представляют собой колонны, загруженные насадкой – твёрдыми телами различной формы. При наличии насадки увеличивается поверхность соприкосновения газа и жидкости.



Насадочный абсорбер:

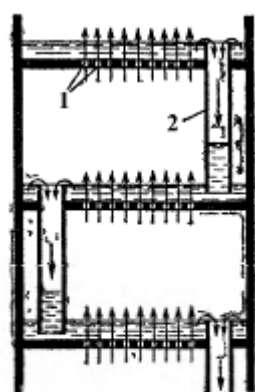
1 — насадка; 2 — решетка; 3 — распределительный стакан (брызгалка); 4 — направляющий конус.

На насадочном абсорбере, показанном на рисунке, насадка 1 опирается на решётки 2, в которых имеются отверстия для прохождения газа и стока жидкости. Газ поступает в колонну снизу и движется вверх противотоком по

отношению к жидкости. Подаваемая на насадку жидкость должна быть равномерно распределена по сечению колонны. Для подачи жидкости применяют желоба, дырчатые трубы и другие устройства. В абсорбере, показанном на рисунке, жидкость подаётся на насадку при помощи распределительного стакана 3 (брызгалка), в котором имеется большое количество отверстий диаметром 3-6 мм. Жидкость поступает в распределительный стакан из напорного бака или подаётся непосредственно насосом и вытекает из отверстий стакана отдельными струями. Для предотвращения растекания жидкости к стенкам, иногда насадку засыпают не сплошь на высоту, а виде отдельных слоёв как показано на рисунке. Высота отдельных слоёв 1,5-3 м. Для перераспределения жидкости и отвода её от стенок под каждым слоем насадки, кроме нижнего, устанавливают направляющий конус 4.

Барботажные.

В барботажных абсорберах поверхность соприкосновения фаз развивается потоками газа, распределяющегося в жидкости в виде пузырьков воздуха. Такое движение газа называется барботажем.



**Барботажный
абсорбер**

1 — отверстия; 2 — переливная труба.

На рисунке газ проходит через отверстия 1 диаметром 2-5 мм и барботирует через слой жидкости на тарелке. При нормальной работе колонны жидкость не протекает через отверстия, так как она поддерживается

снизу давлением газа. Высота слоя жидкости на тарелке составляет 25-30 мм и определяется положением верхних концов переливных труб 2.

Преимуществами барботажных абсорберов являются хороший контакт между фазами и возможность работы при любом, в том числе и низком, расходе жидкости. Основные недостатки – сложность конструкции и высокое гидравлическое сопротивление, связанное при пропускании больших количеств газа со значительными затратами энергии на перемещение газа через аппарат. Поэтому барботажные абсорберы применяют преимущественной в тех случаях, когда абсорбция ведётся под повышенным давлением, так как при этом высокое гидравлическое сопротивление не существенно.

АДСОРБЦИЯ

Адсорбция – это процесс поглощения газов, паров и жидкостей твердыми телами. Процесс адсорбции обладает большой селективностью и обратимостью. Адсорбент способен поглощать лишь определенные вещества, которые затем могут быть выделены при десорбции.

Наиболее распространенными адсорбентами являются активированный уголь, силикагель, ионообменные столы, цеолиты и т.д., которые имеют высоко развитую поверхность

1 г угля – 1000 см²

1 г силикагеля – 500 м²

Процессы адсорбции протекают в неподвижном или подвижном адсорбенте и применяются для очистки и осушки газов, для разделения углеводородов и т.д. При адсорбции молекулы газов или жидкостей концентрируются на поверхности адсорбента под действием молекулярных сил притяжения, которые имеют по современным представлениям электрическую природу. Однако существует специфический тип адсорбции – хемосорбция, где происходит химическое взаимодействие газов с твердым

материалом. В общем виде зависимость поглощенного вещества от парциального давления в газе выражаются изотермами Лэнгмюра, которые рассматривают подробно в курсе коллоидной химии.

Основные факторы, влияющие на процессы адсорбции, следующие:

1. Свойства адсорбента
2. Температура
3. Давление
4. Свойства поглощённых веществ.

Адсорбенты характеризуются динамической и статической активностью.

Динамическая активность – количество поглощенного вещества единицей веса адсорбента за время от начала адсорбции до проскока. Проскок – явление прохода газа через слой адсорбента без его адсорбции.

Статическая активность – количество поглощенного вещества единицей веса адсорбента за время от начала адсорбции до равновесия.

В технологии необходимый расход адсорбента определяют по динамической активности. Зависимость скорости адсорбции от парциального давления выражается эмпирическим уравнением

$$\frac{q}{G} = K P^{\frac{1}{n}}$$

где q – количество адсорбированного вещества, G – количество адсорбента, K и n – коэффициенты.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ

Скорость адсорбции в общем виде определяется уравнением массопередачи

$$\frac{dq}{dt} = KF(C - C^*)$$

K – коэффициент массопередачи, C и C^* – рабочая и равновесная концентрация.

Адсорбция складывается из следующих стадий:

1. Внешняя диффузия, т.е. диффузия молекул вещества из объёма к внешней поверхности абсорбента через окружающую плёнку.
2. Внутренняя диффузия, т.е. диффузия молекул вещества от внешней поверхности по порам к его эффективной адсорбирующей поверхности
3. Сорбция вещества на сорбирующей поверхности.

Последняя стадия – сорбция – считается почти мгновенной и не влияет на общую скорость процесса.

В случае адсорбции коэффициент массопередачи:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\beta_r} + \frac{1}{\beta_t}}$$

β_r – коэффициент массопередачи в газовой фазе (жидкой), β_t – коэффициент внутреннего массопереноса.

Коэффициент массопередачи при внешней диффузии β_r учитывает перенос вещества к поверхности адсорбента в результате молекулярной и конвективной диффузии. На этот процесс существенное влияние оказывает гидравлический режим в жидкой или газовой фазе.

Вопрос об относительном влиянии внешней и внутренней диффузии в каждом конкретном случае требует специального изучения. Как правило, при адсорбции крупнопористым адсорбентом сравнительно небольших молекул основное влияние оказывает внешняя диффузия. При использовании мелкопористых абсорбентов при адсорбции крупных по размеру молекул лимитирует скорость процесса внутренняя диффузия. Замечено также, что

при первой стадии адсорбции лимитирующей стадией является внешняя диффузия, а при насыщении – внутренняя.

Наибольшее применение в промышленности получили адсорбционные установки периодического действия, состоящие из нескольких одинаковых аппаратов, любой из которых может отключаться в любой момент для регенерации. Рабочий цикл каждого аппарата состоит из трёх стадий:

1. Насыщение адсорбента
2. Десорбция поглощенного вещества
3. Охлаждение адсорбента

Адсорберы периодического действия представляют собой вертикальные или горизонтальные цилиндры, снабженные решетками, на которых располагается адсорбент. В аппаратах предусмотрены штуцеры для входа и выхода исходной и очищенной смеси, а также десорбирующего газа или водяного пара. Однако в аппаратах периодического действия адсорбент используется не полностью.

Этот недостаток исключен в адсорберах непрерывного действия с движущимся или «кипящим» слоем адсорбента. Последний непрерывно поступает сверху вниз навстречу потоку разделяемой смеси, проходит десорбер, затем поступает в бункер, а оттуда через холодильник возвращается в адсорбер.

ЭКСТРАКЦИЯ

Экстракцией – называется процесс разделения жидких и твердых смесей путем избирательного растворения одного или нескольких компонентов в жидкостях, называемых экстрагентами.

Применение:

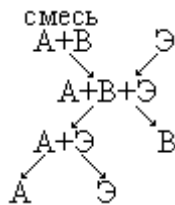
1. в органическом синтезе
2. переработка нефти
3. поглощения ядерного горючего

4. получение чистых веществ различной природы и т.д.

Движущей силой экстракции, как и других массообменных процессов, является разность концентраций в обеих средах. При разделении жидкой смеси исходная жидкость обрабатывается экстрагентом, и в результате образуется экстракт – раствор извлечённого из смеси компонента в экстрагенте и рафинат – жидкость, обеднённая извлекаемым компонентом.

В общем случае к экстрагентам предъявляются следующие требования.

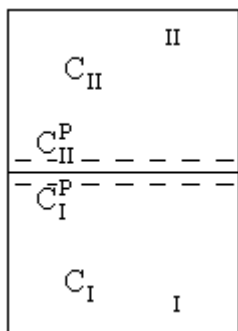
1. избирательность (способность растворять целевые компоненты)
2. химическая индифферентность
3. возможно низкая растворимость в жидкой смеси
4. доступность и низкая стоимость и т.д.



В технологическом отношении процесс экстракции состоит из 3-х последовательных операций

1. перемешивание исходной смеси с экстрагентом
2. механическое разделение экстрагента и рафината
3. регенерация экстрагента (ректификация, высаливание)

Рассмотрим схему экстракции.



I – обрабатываемая смесь

II – экстрагент

В процессе экстракции осуществляется непрерывный переход компонентов из одной жидкости в другую.

Скорость перехода компонентов из I в II равна

$$\frac{dU_I}{d\tau} = K_I C_I$$

Обратный переход

$$\frac{dU_{II}}{d\tau} = K_{II} C_{II}$$

K_I , K_{II} – константы скорости

При равновесии $U_I = U_{II} \Rightarrow K_I C_I = K_{II} C_{II}$

$$K = \frac{K_I}{K_{II}} = \frac{C_{II}}{C_I}$$

K – коэффициент распределения

Процесс экстракции близок к процессу абсорбции, протекает по тем же стадиям:

1. Диффузия II компонента из объема I к поверхности раздела фаз.

$$\frac{q_I}{\tau} = \beta_I F(C_I - C_I^{\text{равн}})$$

β_I – коэффициент скорости переноса в обрабатываемой жидкости.

2. Переход через границу раздела фаз – это быстрая стадия. Здесь осуществляется равновесие.

$$C_{II}^{\text{равн}} = K C_I^{\text{равн}}$$

3. Диффузия от границы в объем экстрагента

$$\frac{q_{II}}{\tau} = \beta_{II} F(C_{II}^{\text{равн}} - C_{II})$$

β_{II} – коэффициент скорости переноса в объеме экстрагента.

При совместном решении уравнений устанавливается решение

$$\frac{q_I}{\tau} = \frac{q_{II}}{\tau} = \frac{q}{\tau}$$

$$\frac{q}{\tau} = \frac{1}{\frac{K}{\beta_I} + \frac{1}{\beta_{II}}} F(K C_I - C_{II}) = \beta F(K C_I - C_{II})$$

$$\beta = \frac{1}{\frac{K}{\beta_I} + \frac{1}{\beta_{II}}} - \text{коэффициент скорости экстракции}$$

Скорость экстракции зависит от

1. $(K C_I - C_{II})$, то есть от отдаленности от равновесия
2. поверхности раздела фаз
3. от температуры: при повышении температуры, повышается коэффициент диффузии и уменьшается η средн.
4. от перемешивания.

Рассмотрим 2 случая экстракции

I. Вещество плохо экстрагируется.

$$\frac{K}{\beta_I} \ll \frac{1}{\beta_{II}}$$

$$C_I \approx C_I^P \Rightarrow C_{II} \approx KC_I$$

$$\frac{q}{\tau} = \beta_{II} F(C_{II}^P - C_{II})$$

т.е. скорость экстракции будет определяться скоростью диффузии вещества в экстрагенте

II. Вещество хорошо экстрагируется.

$$\frac{K}{\beta_I} \gg \frac{1}{\beta_{II}}$$

$$C_{II} \approx C_{II}^P \Rightarrow C_{II} \approx KC_I^P$$

$$\frac{q}{\tau} = \frac{\beta_I}{K} F(KC_I - KC_I^P) = \beta_I F(C_I - C_I^P)$$

т.е. скорость экстракции определяется скоростью диффузии вещества в растворе.

Процесс экстракции осуществляется в аппаратах – экстракторах. Эффективность экстракторов зависит от совершенства контактирования исходной смеси и экстрагента, а также от чёткости разделения полученной смеси на экстракт и рафинат.

Большая поверхность контакта достигается диспергированием одной из жидких фаз, а чёткость разделения – обособленными гравитационными отстойниками.

По характеру изменения состава жидких фаз экстракционные аппараты делят на II группы:

1. Контактные экстракторы (в них характер изменения состава фаз

близок к непрерывному):

- **Распылительные**

Представляет собой полую колонну, заполненную одной из жидкостей – сплошной (дисперсионной) фазой (на рисунке – тяжёлая жидкость). Для создания большей поверхности контакта фаз другая жидкость (дисперсная фаза) распыляется при помощи распределительного устройства в сплошной фазе. На определённом уровне капли дисперсной фазы сливаются образуют слой, отдельный от сплошной фазы поверхностью раздела. Сверху и снизу колонна расширена, что способствует лучшему отстаиванию фаз. Данные колонны обладают высокой производительностью, но мало эффективны.

- **Насадочные**

По устройству не отличаются от насадочных абсорберов. Насадка, беспорядочно засыпанная на опорную решётку, выполняет роль перегородок: она способствует многократному дроблению и слиянию и слиянию капель дисперсной фазы и сводит к минимуму обратное перемешивание. По простоте устройства данные аппараты приближаются к распылительным экстракторам, но предельная производительность их ниже, так как некоторая часть сечения колонны занята насадкой. Эффективность разделения в насадочных экстракторах невысокая.

- **Многоступенчатые смесители**

Наиболее распространённым аппаратом этого типа является роторно-дисковый экстрактор. По оси колонны вращается ротор-вал, на который насажены плоские диски 2, перемешивающие жидкость. Колонна делится на секции кольцевыми перегородками 3, укреплёнными на стенках аппарата, причём диски находятся на середине высоты каждой секции. Движущиеся противотоком жидкие фазы смешиваются в каждой секции и в некоторой степени разделяются при обтекании неподвижных кольцевых перегородок, ограничивающих секции. Производительность и эффективность зависит от числа оборотов ротора, соотношения размеров дисков и кольцевых перегородок и расстояния между ними, а также, как и в других экстракторах,

от соотношения расходов фаз. Достоинством роторно-дисковых экстракторов является сочетание довольно значительной производительности с высокой интенсивностью процесса массопередачи.

- Пульсационные

Представляет собой колонну с ситчатыми тарелками без патрубков для перетока сплошной фазы. В колонне при помощи специального механизма (пульсатора) жидкости сообщаются пульсации – колебания небольшой амплитуды (10-25 мм) и определённой частоты. В качестве пульсатора чаще всего используют бесклапанный поршневой насос, присоединяемый к днищу колонны (а) или к линии подачи лёгкой жидкости (б). При сообщении жидкости пульсаций происходит многократное тонкое диспергирование одной из фаз, что обуславливает интенсивную массопередачу. Помимо ситчатых экстракторов, применяются также насадочные пульсационные колонны.

2. Ступенчатые экстракторы (в них изменение состава фаз происходит скачкообразно (ступенчато), в каждой ступени осуществляется смешение и разделение (сепарация) фаз):

- Тарельчатые

В экстракторах с ситчатыми тарелками дисперсная фаза многократно раздробляется при прохождении сквозь отверстия ситчатых тарелок (диаметр отверстий 2-9 мм). Струйки дисперсной фазы распадаются при этом на мелкие капли, которые образуют слои над тарелками, если диспергируется лёгкая жидкость. Диспергирование происходит, когда гидростатическое давление слоя жидкости становится достаточным для её прохождения сквозь отверстия. Для стока сплошной фазы на тарелках имеются сливные патрубки. Расстояние между тарелками составляет 0,15-0,6 м.

- Смесительно-отстойные.

Горизонтальный экстрактор такого типа представляет собой цилиндрический аппарат, разделённый перегородками на отсеки. Каждый отсек состоит из камеры смешения (труба с внутренним погруженным

насосом) и отстойной камеры. Исходный раствор, подаваемый в экстрактор, поступает по переливной трубе 1, в первую по ходу раствора камеру смешения. В эту же камеру по трубе 2 поступает из предыдущей ступени экстрагент, обогащённый извлекаемым веществом. В камере смешения фазы при помощи насоса перемешиваются, и смесь подаётся через патрубок 3 на разделение в отстойную камеру. Отсюда экстракт отводится из аппарата через воронку 4, а обеднённый раствор (рафинат) по переливной трубе направляется в следующую камеру смешения, где снова смешивается с экстрактом, поступающим из предыдущей ступени, а затем смесь направляется в следующую отстойную камеру. Смешение и разделение фаз повторяется многократно, вплоть до последней ступени, где раствор смешивается со свежим экстрагентом, поступающим через штуцер 5. Из этой ступени удаляется конечный рафинат.

В вертикальных экстракторах прямоугольные отстойные камеры установлены непосредственно одна над другой, для смешения фаз служат насосы, смонтированные на боковых стенках отстойных камер. Колонна разделяется по высоте на чередующиеся смесительные и отстойные секции, причём отстойные секции (каждая высотой 0,3 м и более) заполнены специальной насадкой. В смесительных зонах перемешивание производится четырёхлопастными мешалками, вращающимися на общем вертикальном валу, который проходит по оси колонны. Такие аппараты занимают значительно меньшую площадь, чем горизонтальные смесительно-отстойные экстракторы. Кроме того, благодаря прямоугольной форме отстойных камер удаётся уменьшить отношение высоты камер к их сечению, что способствует ускорению отстаивания и приводит к большей компактности аппарата.

ДИСТИЛЛЯЦИЯ И РЕКТИФИКАЦИЯ

При многих химических процессах получается смесь различных жидкостей, которую необходимо разделить на чистые компоненты. Процесс

разделения основан на различной упругости пара компонентов. Способы разделения подобных смесей делятся на 2 группы:

1. Дистилляция: простая перегонка, перегонка под вакуумом, перегонка с водяным паром.

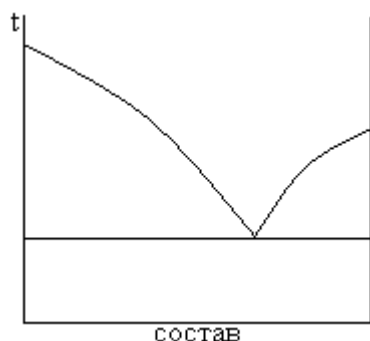
2. Ректификация.

Простая перегонка применяется для разделения легколетучих и нелетучих жидкостей. Перегонка под вакуумом и с водяным паром применяется от разделения нелетучей и малолетучей жидкости.

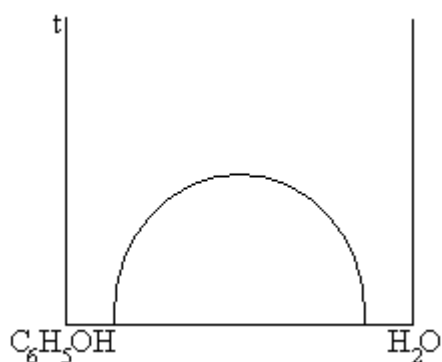
Ректификация – способ разделения жидкостей, растворимых друг в друге и обладающих примерно одинаковой летучестью.

Дистилляции подвергаются смеси жидкостей, организующие при следующем типы диаграмм состояния.

1. с простой эвтектикой жидкости нерастворимы друг в друге

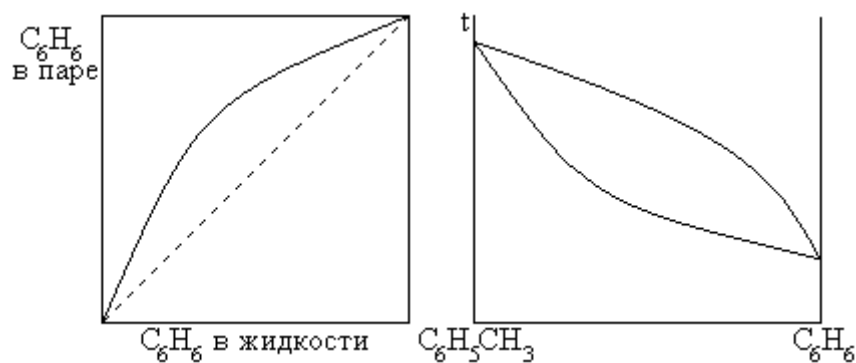


2. с областью расслаивания жидкости частично растворимы друг в друге

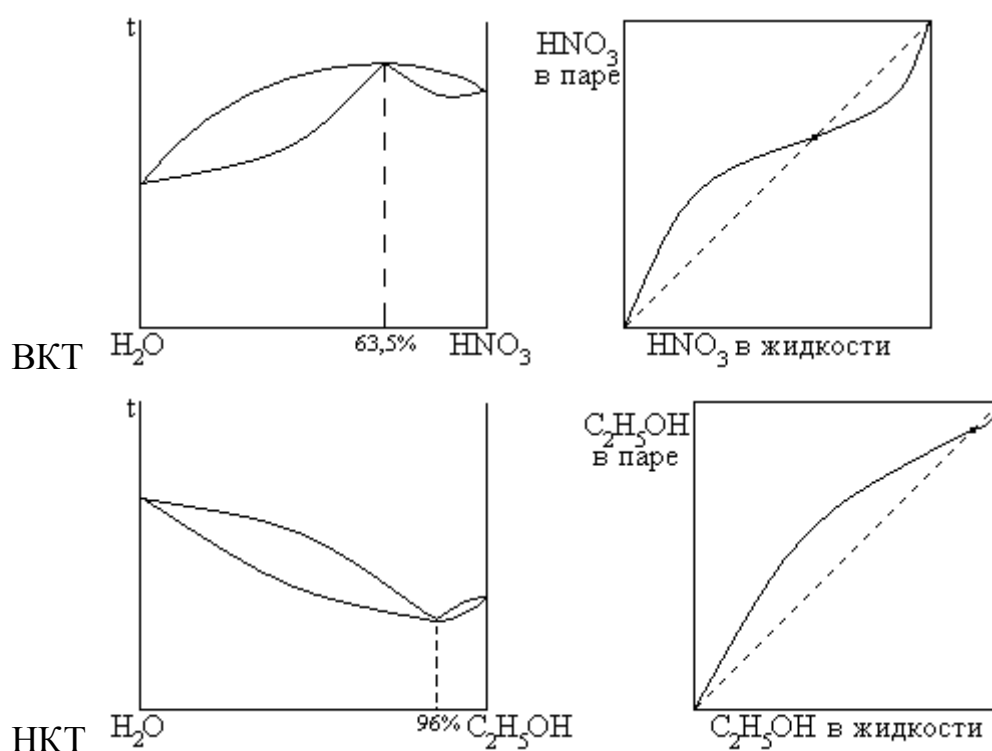


Ректификации подвергаются смеси жидкостей, неограниченно растворимых друг в друге и имеющие следующие типы диаграмм состояния:

1. сигарообразные



2. дающие азеотропные смеси



Подобные растворы приближаются к идеальным, и равновесие в них между жидкостью и паром описывается законом Рауля.

Если рассмотрим систему

A+BA – легколетучий, B – труднолетучий

$$P_n = P_a X_a$$

$$P_B = P_a(1-X_a)$$

$$P_{об.} = P_a + P_B = P_a X_a + P_B (1-X_a)$$

P_n – парциальное давление A

P_a – упругость чистого A

X_a – мольная доля A в смеси

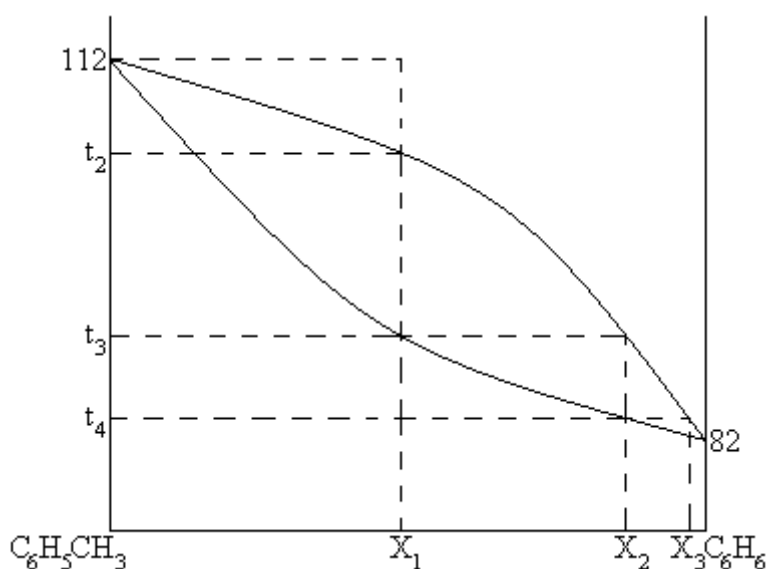
То есть при температуре $t = \text{const}$ парциальное давление компонентов, а также общее давление паров смеси находится в линейной зависимости от мольной доли легколетучего компонента в смеси.

На основании этого закона и диаграммы состояния компонентов и проводится Ректификация.

Непрерывная ректификация

1. Простая ректификация.

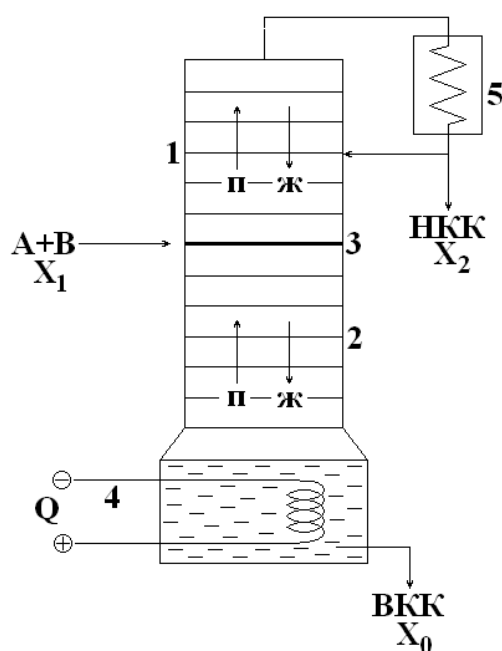
Рассмотрим диаграмму состояния бензол-толуол.



Возьмём пар в точке $X_1 t_1$ и начнём его охлаждать. В точке t_2 появится жидкая фаза и она продолжит конденсироваться до точки t_3 . В этой точке

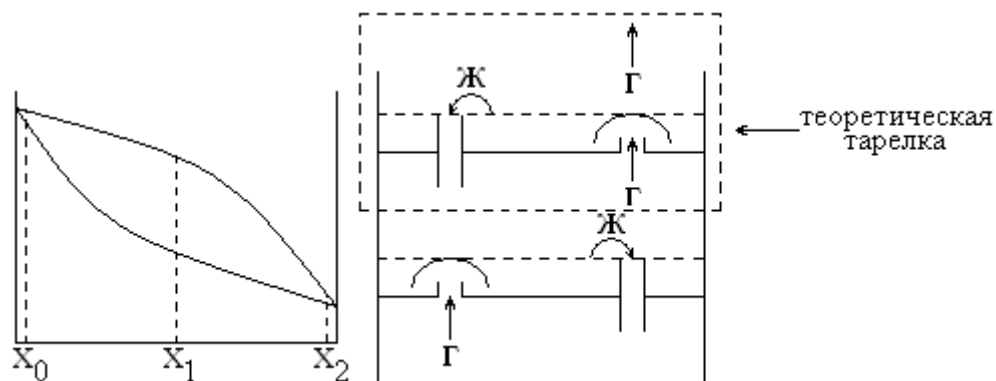
X_3 смеси жидкость состава X_1 и пар – состава X_2 . Отберём и вновь сконденсируем этот пар до t_4 . При этой температуре состав жидкости X_2 , а пара – X_3 . В результате многократного повторения этого процесса получаем газ, состоящий из одного низкокипящего компонента и жидкость из высококипящего компонента.

Данный процесс реализуется в ректификационной колонне. Наибольшее распространение получили тарельчатые колонки. Общий вид колонки и принцип её действия следующие.



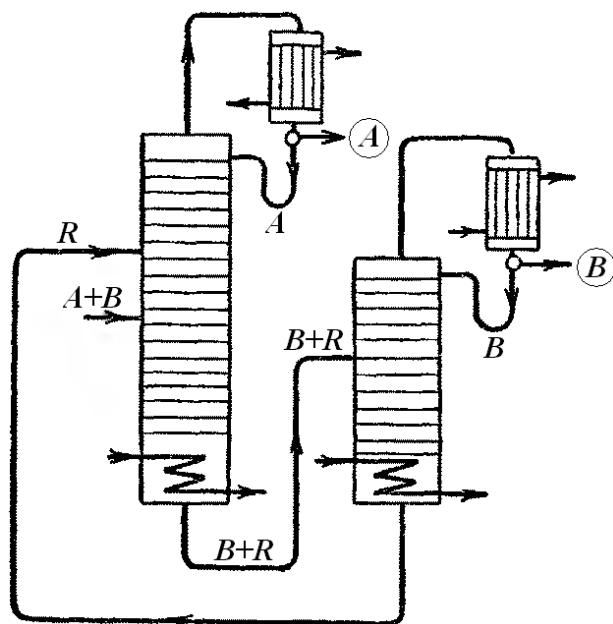
Ректификационная колонна состоит из 2-х колонн: укрепляющей (1) и исчерпывающей (2). В первой происходит обогащение паров НКК, а во второй – извлечение (исчерпывание) этого компонента из жидкой фазы. Важное понятие РК – теоретическая тарелка – характеризует однократный контакт жидкости и пара, завершающий достижение фазового равновесия (ей соответствуют горизонтальные линии на РС). Исходная смесь состава X_1 , подается на питающую тарелку (3), где смешиваются с флегмой, получаемой частичной конденсацией НКК, для поддержания постоянного состава ректификата. С тарелки питания жидкость стекает по исчерпывающей колонне навстречу пару, получаемому из жидкости в кипятильнике (4). Часть

её испаряется, а часть удаляется в виде кубового остатка (чистый ВКК). Пар, обогащенный НКК, конденсируется в конденсаторе (5), часть его в виде флегмы поступает в колонну, а остаток отводится в виде чистого НКК.



Степень чистоты НКК и ВКК зависит от числа теоретических тарелок, которое можно рассчитать для каждой колонны.

2. Для ректификации смеси жидкостей, имеющих близкую $t_{кип}$, применяется метод экстрактивной ректификации с использованием разделяющего реагента.

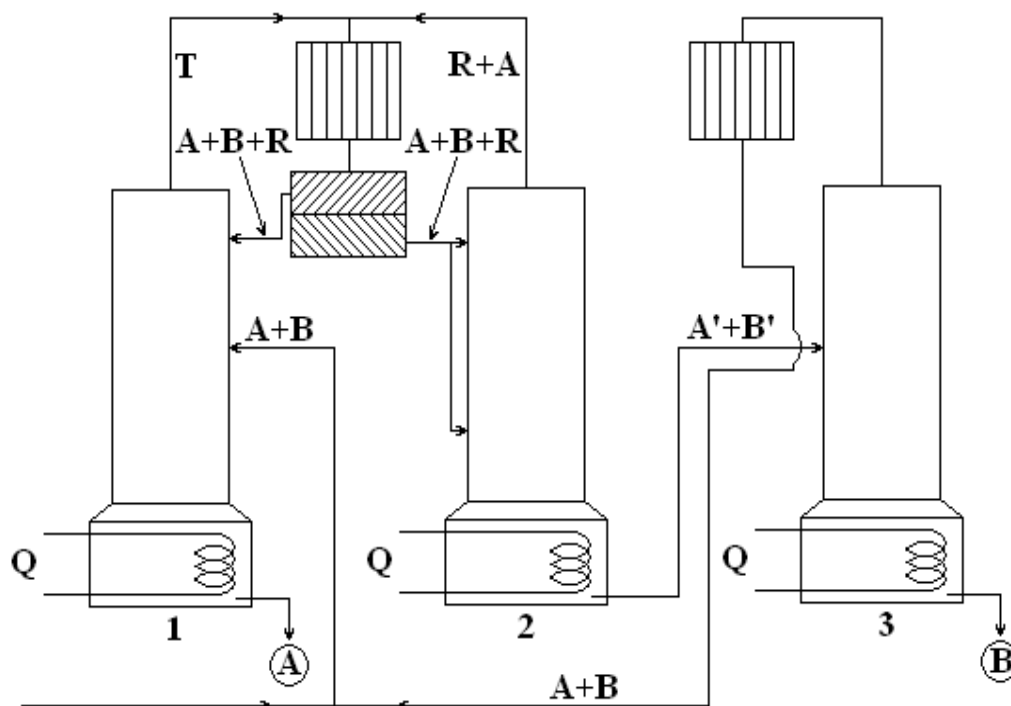


Так, например, для ректификации смеси метилциклогексана (А) ($t_{кип} = 101^{\circ}\text{C}$) и толуола (В) ($t_{кип} = 110^{\circ}\text{C}$) качества разделяющего агента

используют анилин (R). Установка состоит из 2-х обычных ректификационных колонн, в первую из которых на верхнюю тарелку укрепляющей части вводят поток разделяющего агента. Он растворяется в потоке флегмы, повышая интенсивность агента НКК, увлекая вниз, как бы экстрагируя ВКК. Кубовая жидкость первой колонны представляет собой смесь В+R, которую разделяют во 2-й колонне, откуда кубовый остаток идет снова на 1 колонну.

3. Для ректификации жидкостей, дающих азеотропы, применяют метод азеотропной ректификации при прибавлении разделяющего реагента, дающего свои азеотропы с одним или обоими компонентами исходной смеси.

Например, для получения 100% спирта перегоняют смесь $C_2H_5OH(A)$ – $H_2O(B)$ с бензолом (R). Тройной азеотроп Б–Э– H_2O имеет $t_{кип} = 65^\circ$, у Э– H_2O – 78° . Установка состоит из 3 колонн: азеотропной (1), отгонной (2) и укрепляющей (3). Из адсорбционной колонны, куда поступает исходная смесь и бензол, отводятся в виде дистиллята тройной азеотроп (Т), уносящий всю воду, и чистый спирт в виде кубового остатка. Охлажденный дистиллят попадает в отстойник (О), где образует 2 слоя. Верхний, с 1% H_2O образует флегму азеотропной колонны, нижний, с 36% H_2O – поступает в отгонную колонну. Дистиллят отгонной колонны (R+A) присоединяют к дистилляту азеотропной колонны, а кубовый остаток (слабый раствор C_2H_5OH) на питающую тарелку укрепляющей колонны. Дистиллят укрепляющей колонны (96% А + 4% H_2O) смешивается с исходным азеотропом, а кубовый остаток представляет собой воду (В).



ОСНОВЫ ПЕРЕДАЧИ ТЕПЛА

При тепловых процессах тепло передается от одного вещества к другому. Эти вещества участвующие в теплообменных процессах называется теплоносителями. Вещества с более высокой температурой, которые в процессе теплообмена отдают тепло, называются горячими теплоносителями, а вещества с более низкой, которые принимают тепло, – холодными теплоносителями.

Существует два основных технологических способа проведения тепловых процесса.

1. Путем непосредственного соприкосновения теплоносителей (проводится редко)
2. Передача тепла через стенку (теплоносители в этом случае не смешиваются, и каждый движется по своему каналу)

Передача тепла во втором случае происходит посредством:

- Теплопроводности
- Конвекции
- Лучеиспускания.

Передача тепла теплопроводностью осуществляется путём переноса тепла при непосредственном контакте отдельных частиц тела. При этом тепло передается от одной частицы к другой в результате колебательного движения частиц без их перемещения друг относительно друга. Способ в основном для металлов. Передача тепла теплопроводностью описывается законом Фурье. Количество тепла, проходящего за счет теплопроводности прямо пропорционально времени, градиенту температуры и поверхности, нормальной к направлению теплопередачи.

$$dQ = -\lambda d\tau \frac{dt}{dx} dF$$

λ (лямбда) – коэффициент теплопроводности. Знак «-» отражает то, что температура уменьшается в направлении x (направлении теплопередачи)

$$[\lambda] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}_\text{K}} \right]$$

Коэффициент теплопроводности имеет следующие значения:

	λ		λ
сталь	39	силикаты	1-3
Al	175	жидкости	<1
Cu	330	газы	<0,02

Теплопроводность плоской стенки (трубы) можно рассчитать следующим образом:

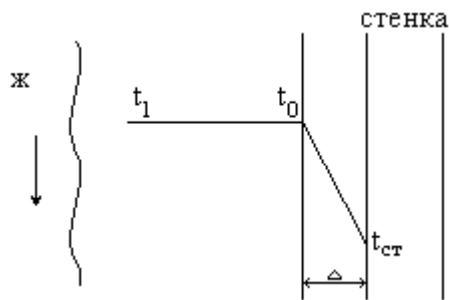
$$\frac{Q}{\tau} = -\lambda \frac{dt}{dx} F \quad \text{— количество тепла, проходящего через стенку}$$

$$\frac{Q}{\tau} = \int_0^l dx = -\lambda \frac{F}{l} \int_{t_1}^{t_2} dt$$

l – толщина стенки

$$\frac{Q}{\tau} = -\lambda \frac{F}{l} (t_2 - t_1)$$

Передача тепла конвекцией происходит в жидкости и газах путем перемещения их частиц в зависимости от движения частиц вследствие движения жидкости или газа либо различной их плотностью в различных точках.



Пусть у нас имеется текущая жидкость и стенка, через которую переходит Q . Среда движения турбулентно (неупорядоченно) и передает тепло стенке $t_{ст} < t_1$. Но около стенки всегда имеется тонкий слой жидкости, который движется ламинарно (упорядочено). Этот слой является основным сопротивлением передаче тепла.

Передача тепла через этот пограничный слой подчиняется закону Фурье

$$\frac{Q}{\tau} = \frac{\lambda}{\Delta} F (t_0 - t_{ст})$$

Δ – толщина пограничного слоя, t_0 – температура на границе слоя = t_1

Величина $\frac{\lambda}{\Delta} = \alpha$ в этом случае называется коэффициентом теплоотдачи

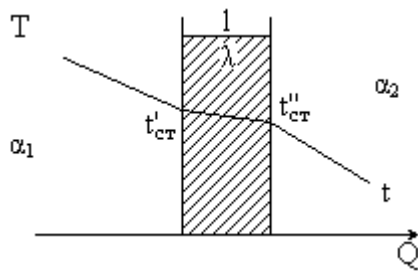
$$\frac{Q}{\tau} = \alpha F(t_1 - t_{\text{ст}}) \quad \text{— уравнение Ньютона}$$

$$[\alpha] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}_\text{K}} \right]$$

α — это количество тепла, которое воспринимает стенка площадью 1 м² за 1 час и при разности температур 1 °С.

Вычисление α — задача трудная, так как толщина ламинарного слоя определяется неточно вследствие размытых границ слоя. В этом слое передача тепла происходит и конвекцией и теплопроводностью. В общем случае α является функцией многих переменных.

Рассмотрим теперь передачу тепла через стенку.



Запишем тепловые потоки («→» в скобки)

$$\frac{Q_1}{\tau} = \alpha_1 F(T - t'_{\text{ст}})$$

$$\frac{Q_{\text{ст}}}{\tau} = \frac{\lambda}{l} F(t'_{\text{ст}} - t''_{\text{ст}})$$

$$\frac{Q_2}{\tau} = \alpha_2 F(t''_{\text{ст}} - t)$$

При установившемся режиме теплопередачи

$$Q_1 = Q_{\text{ст}} = Q_2 = Q$$

Складываем почленно правую часть и левую часть, τ переносим в правую часть, α , λ – в левую часть

$$Q \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \right) = \tau F (T - t)$$

$$\frac{1}{\alpha_1} + \frac{l}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} = K - \text{коэффициент теплопередачи тепла через стенку}$$

$$Q = \frac{1}{K} \tau F (T - t)$$

Передача тепла лучеиспусканием происходит посредством электромагнитных волн.

При этом тепловая энергия превращается в лучистую и затем снова в тепло при поглощении лучистой энергии другим телом. Тела, которые поглощают всю энергию, называются абсолютно черными телами. Тела, которые полностью отражают энергию называются абсолютно белыми телами. Это чисто теоретические понятия. Лучеиспускание подчиняется закону Стефана – Больцмана.

Теплообмен излучением – процесс переноса тепла в виде электромагнитных волн (фотонов).

Этот вид теплообмена проходит в 3 этапа: внутренняя энергия тела вначале преобразуется в энергию излучения, которая на втором этапе распространяется в пространстве, а на третьем этапе энергия излучения вновь преобразуется в теплоту тела, поглощающего лучистый поток.

Лучистый обмен имеет место между всеми телами и является единственно возможным способом переноса Q в вакууме.

При температурах, обычных в технике, основное количество теплоты излучается в инфракрасном диапазоне.

При попадании потока излучения на тело он делится на 3 части: Поглощенную $E_{\text{погл}}$, отражаемую $E_{\text{отр}}$ и пропущенную $E_{\text{проп}}$

$$E = E_{\text{погл}} + E_{\text{отр}} + E_{\text{проп}} \quad | :E$$

$$1 = \frac{E_{\text{погл}}}{E} + \frac{E_{\text{отр}}}{E} + \frac{E_{\text{проп}}}{E} = A + R + D$$

где A – поглощательная способность тела, R – отражательная способность тела, D – пропускательная способность тела.

При $A = 1$; $R=D>0$ – тело абсолютно черное

$R=1$; $A=D=0$ – тело абсолютно белое

$D=1$; $A=R=0$ – тело диатермичное (прозрачное)

В природе нет ни абсолютно чёрного тела, ни абсолютно белого тела. Свойством абсолютно чёрного тела обладает отверстие в стенке полого тела.

Количество тепла, излучаемого телом в единицу времени, пропорционально поверхности тела и четвёртой степени его абсолютной температуры:

$$Q = CF \left(\frac{T}{100} \right)^4$$

C – коэффициент лучеиспускания

Если два тела находятся на определённом расстоянии друг от друга и $T_1 < T_2$ и между ними находится лучепрозрачная среда, то между ними возникает теплообмен посредством излучения. Нагретое тело будет отдавать энергию холодному.

$$C_{\text{ч}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot (\text{град K})^4$$

$$C_{\text{б}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot (\text{град K})^4$$

$$Q = \varepsilon c F \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 + \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right]$$

ε – степень черноты

Например, $\epsilon_{\text{меди}} = 0,023$, $\epsilon_{\text{асбеста}} = 0,96$.

Аппараты для теплообмена используются те же, что и для утилизации тепла (регенераторы и рекуператоры).

Из законов излучения для теплотехники наибольшее значение имеет закон Стефана-Больцмана: количество энергии, излучаемое единицей поверхности абсолютно чёрного тела в единицу времени, пропорционально четвёртой степени его абсолютной температуры:

$$E_0 = \sigma_0 \left(\frac{T}{100} \right)^4$$

где σ_0 – коэффициент излучения абсолютно чёрного тела.

При применении закона к серому телу:

$$E = \sigma \left(\frac{T}{100} \right)^4$$

$$\sigma_0 \neq \sigma$$

и их соотношение – степень приближения тела к абсолютно чёрному телу

$$\epsilon = \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

	ϵ
шамотный кирпич	0,59
уголь	0,80
медь	0,06
красный кирпич	0,94

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

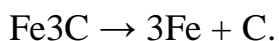
Годовое производство в СССР составляет: чугуна – более 100 млн. т, стали – более 150 млн. т. Производство черных металлов известно уже более 5000 лет. В конце XIX века русским ученым Черновым была изучена и построена диаграмма состояния Fe–C, которая является основой в черной металлургии.

Диаграмма состояния Fe–Fe₃C

В полной диаграмме состояния Fe–C образуется три химических соединения Fe₃C – цементит (содержание C = 6,67%), Fe₂C и FeC. В настоящее время применяются сплавы с содержанием углерода до 5%, и поэтому черную металлургию интересует только часть диаграммы Fe–C – Fe–Fe₃C.

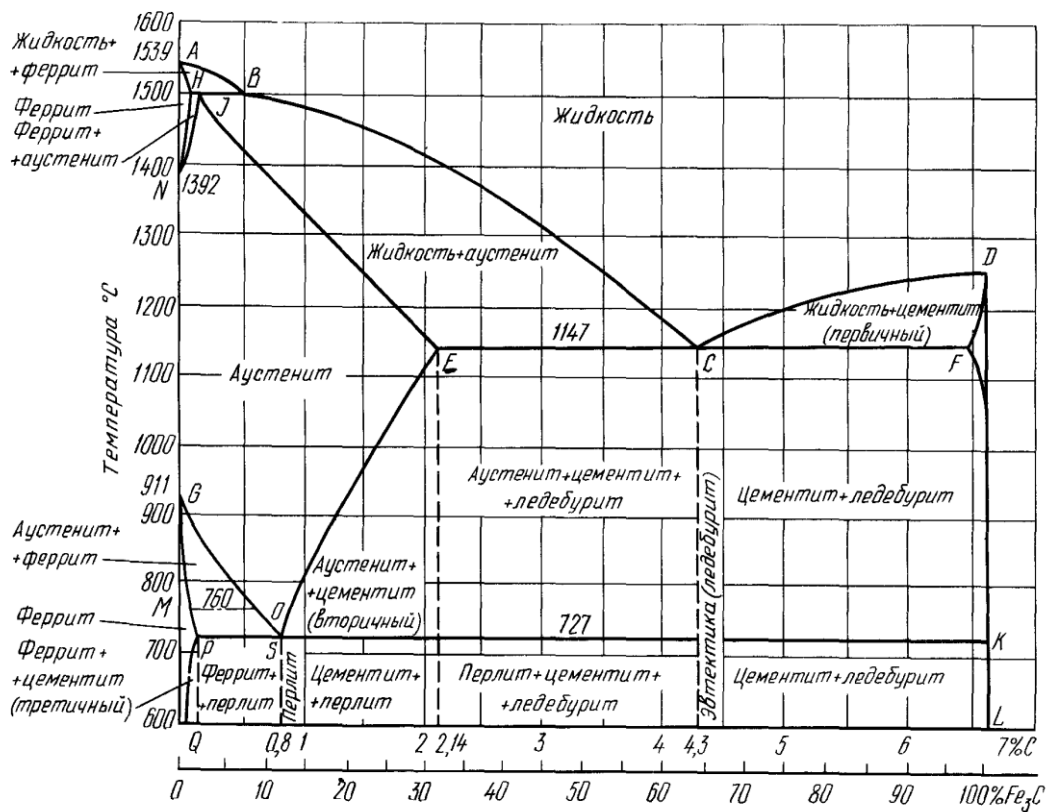
1 компонент – железо $t_{пл} = 1539^{\circ}\text{C}$. В твердом состоянии железо образует две модификации α и γ . α -железо существует в интервалах температур: ниже 910°C и $1390\text{--}1539^{\circ}\text{C}$.

Высокотемпературная форма α -железа называется δ –железо. Обе они имеют объемно-центрированную решетку. γ -железо имеет гранецентрированную решетку. 2 компонент – Fe₃C – цементит, $t_{пл} = 1250^{\circ}\text{C}$ соединение неустойчивое и распадается при определенных условиях



Растворимость углерода в железе зависит от его кристаллической формы. α -железо мало растворяет углерод $< 0,1\%$. γ -железо хорошо растворяет углерод до 2,14 %.

Диаграмма Fe–Fe₃C

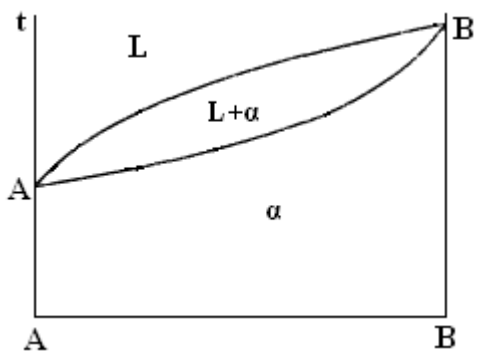


По диаграмме необходимо

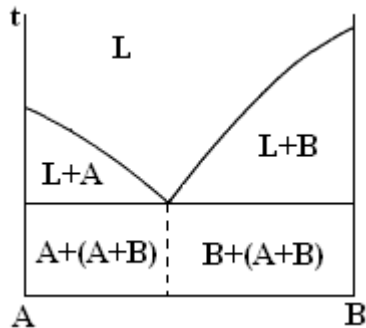
- а) показать простейшие диаграммы;
- б) знать все области и их названия;
- в) уметь применять правило фаз.

Диаграмма состояния включает в себя ряд простых (бинарных):

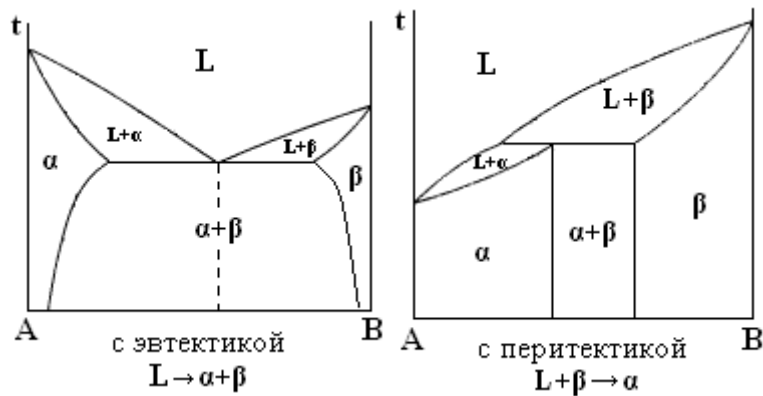
1. Компоненты неограниченно растворимы в твёрдом и жидком состояниях.



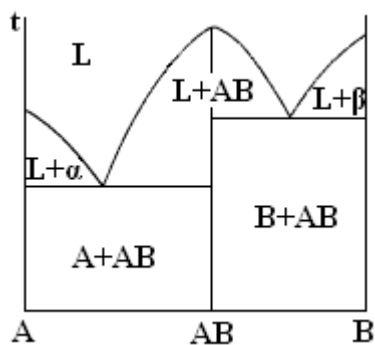
2. Компоненты неограниченно растворимы в жидком состоянии, нерастворимы в твёрдом состоянии и не образуют химического соединения (диаграмма с эвтектикой).



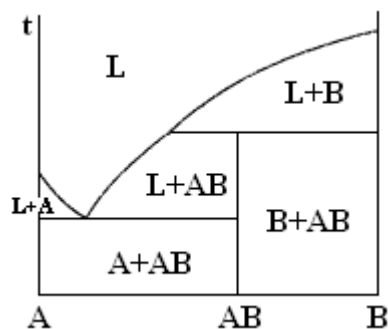
3. Компоненты неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограниченно в твёрдом состоянии и не образуют химического соединения.



4. Компоненты неограниченно растворимы в жидком состоянии, нерастворимы в твёрдом состоянии и образуют устойчивое химическое соединение.



5. Компоненты неограниченно растворимы в жидком состоянии, нерастворимы в твёрдом состоянии и образуют неустойчивое химическое соединение.



На диаграмме состояния.

Линия ABCD – является ликвидусом системы. Линия ANJESCF – является солидусом системы. В системе существуют следующие фазы:

жидкость – жидкий раствор углерода в железе – существует выше ликвидуса и обозначается L;

цементит – Fe_3C – линия DFKL – обозначается Ц.

феррит – структурная составляющая, представляет собой α -железо, которое в незначительном количестве растворяет углерод. Обозначение – Ф. Область феррита – левее линий ANN и GPQ.

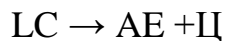
аустенит – структура, представляющая собой твердый раствор углерода в γ -железе. Обозначение – А. Область существования NJESG.

Три горизонтальные линии на диаграмме HJB, ECF, PSK указывают на протекание трех невариантных реакций. При 1499°C (HJB) протекает

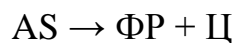
перитектическая реакция:



В результате этой реакции образуется аустенит. При 1147°C (ECF) протекает эвтектическая реакция:



В результате этой реакции образуется эвтектическая смесь аустенита и цементита, которая называется ледебуритом. При 727°C (PSK) протекает эвтектическая реакция:



Продуктом превращения является смесь феррита и цементита, которая называется перлитом.

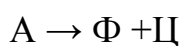
По содержанию углерода железоуглеродистые сплавы, содержащие менее 2,14% С называются сталями, а более 2,14% С – чугунами. При кристаллизации сталей и сплавов получают различные структуры, которые и определяют физические свойства сталей и чугунов. Так структура сталей определяет их пластичность, ковкость при высокой прочности. Структура чугунов определяет их хрупкость при высокой твердости. К тому же относительно низкая температура плавления чугунов определяет и их хорошие литейные данные.

При рассмотрении процессов кристаллизации железоуглеродистых сплавов выделяют процессы первичной кристаллизации и процессы вторичной кристаллизации.

Первичная кристаллизация – это кристаллизация из расплава и она заканчивается при температуре 1147°C (горизонталь ECF). При первичной

кристаллизации сплавов, содержащих менее 0,1% С, при охлаждении ниже линии АН выделяются кристаллы α -твёрдого раствора – Ф, затем ниже линии NJ они превращаются в γ -твёрдый раствор – А. При первичной кристаллизации сплавов, содержащих 0,1–2,14% С образуется А. Особенность первичной кристаллизации сплавов, содержащих более 2,14 % С состоит в том, что в них она заканчивается эвтектическим превращением при 1147°C, когда жидкость с содержанием 4,3 % С (точка С) дает две твердые фазы – А (2,14% С) и Ц (6,67% С), т.е. образуется ледебурит с избытком аустенита (2,14–4,3% С) или цементитом (4,3–6,67% С).

При вторичной кристаллизации происходит превращение в твердых фазах. При вторичной кристаллизации весьма мало углеродистых сплавов ($C < 0,01\%$) из А вновь получается феррит (Ф) ниже линии GP. При вторичной кристаллизации сплавов, содержащих 0,02–2,14% С при охлаждении их ниже GSE происходит распад А по эвтектической реакции, которая начинается при 727°C



и образуется перлит. Ц – вторичный. При вторичной кристаллизации сплавов, содержащих более 2,14% С из аустенита, входящего в состав эвтектики выделяется третичный Ц.

По диаграмме состояния различают

3 типа сталей:

1 – эвтектоидные, содержащие 0,8% С, состоящие из П.

2 – доэвтектоидные, содержащие $< 0,8\%$ С и состоящие из Ф+П.

3 – заэвтектоидные, содержащие $> 0,8\%$ –2,14% С и состоящие из П+Ц.

и 2 типа чугунов:

1 – доэвтектоидные, содержащие 2,14–4,3% С и состоящие из П+Ц+Л.

2 – заэвтектоидные, содержащие $> 4,3\%$ С и состоящие из Л+Ц.

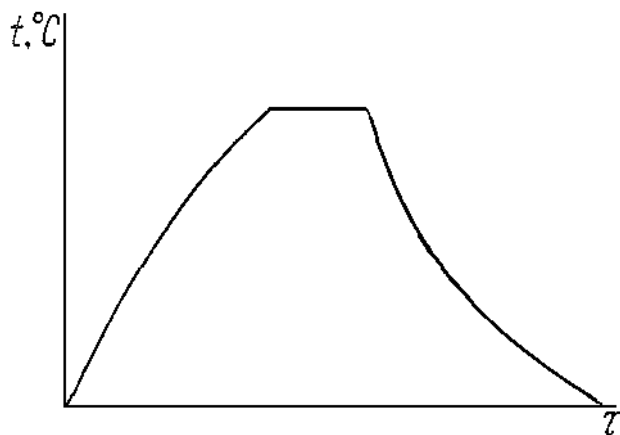
Несмотря на видимую сложность структурных форм, особенно из

высокоуглеродистых сплавов, следует сказать, что все области диаграммы являются однофазными либо двухфазными. В частности, в области SEFK – A+ Ц, QPKL – Ф+Ц, образующие различные структурные составляющие.

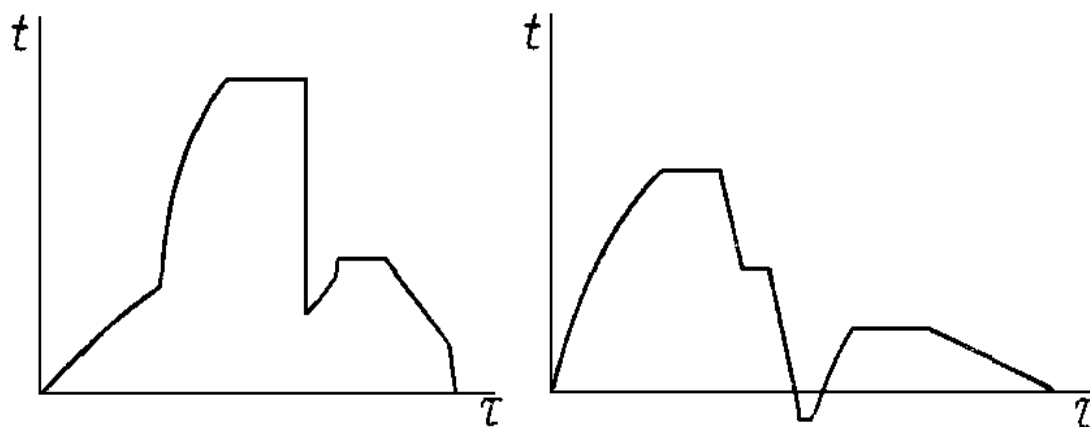
ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Практическое применение диаграммы Fe–Fe₃C имеет и при термической обработке. Термическую обработку трудно переоценить, потому что она является основой для создания материалов с заданными свойствами. Цель термической обработки – изменение свойств стали путем изменения ее структуры.

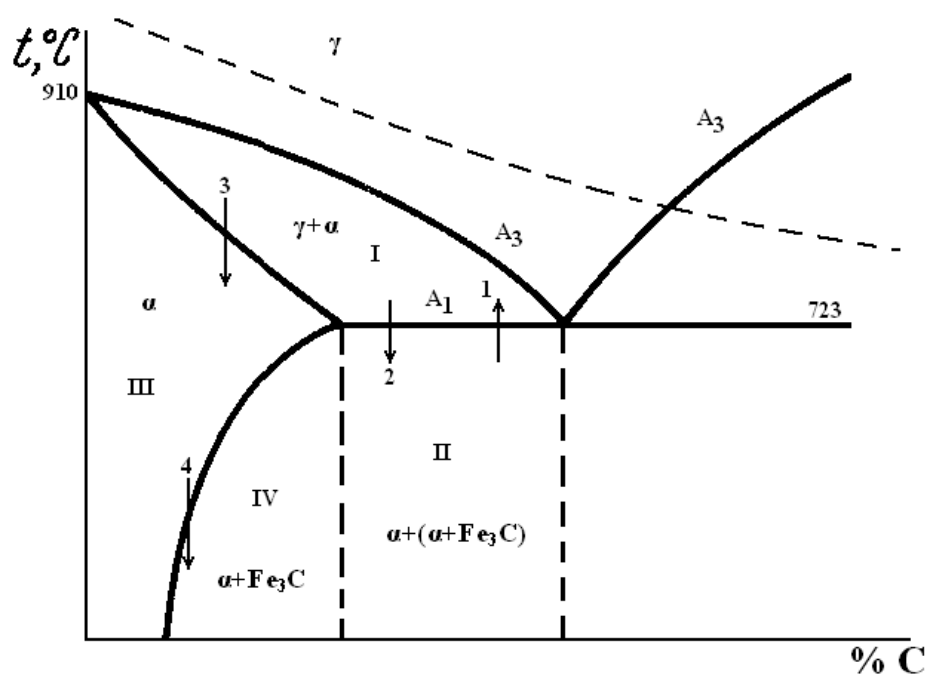
Термическая обработка заключается в том, что сталь нагревают до определенной температуры, выдерживают и затем охлаждают. Графически этот процесс выглядит так



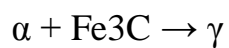
Это простой случай. Сейчас применяют более сложные операции при термической обработке



По диаграмме состояния Fe – Fe₃C можно сказать, какие изменения происходят в структуре при термической обработке (4 превращения)

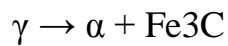


1. Превращение выше 723°C, при этом



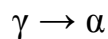
перлит аустенит

2. Превращение ниже 723°C, при этом

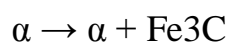


аустенит перлит

3. Превращение аустенита в феррит (мартенсит)



4. Превращение феррита в перлит



Термической обработке подвергаются лишь стали с содержанием углерода выше 0,01% С. Температура термической обработки определяется составом стали. Для доэвтектоидной стали ее берут на 30–50°С выше А3, для заэвтектоидной – на 30–50°С выше А1, но ниже А3, т.к. в состав стали уже входит цементит, который обеспечивает износостойкость стали. При нагреве выше А3 может появиться аустенит, который, растворяя углерод ухудшает свойства стали.

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

1. Отжиг без перекристаллизации.

Применяется для снятия внутренних напряжений в стали при штамповке, прокатке. Сталь нагревают выше А1 с последующим медленным охлаждением. При этом ускоряется процесс исправления кристаллической решетки и снятия напряжений.

2. Отжиг с перекристаллизацией.

Сталь нагревают выше А3 с последующим медленным охлаждением. При этом достигается структура феррит–перлит или перлит–цементит.

3. Закалка.

Нагрев выше A_3 с последующим быстрым охлаждением. При охлаждении аустенит распадается на феррит и цементит. Такая сталь мелкокристаллическая, у неё уменьшается пластичность и увеличивается твердость.

4. Нормализация (отпуск).

Отпуск закаленной стали (приближение её к равновесному состоянию) нагрев ниже A_1 с медленным охлаждением.

5. Химико-термическая обработка.

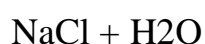
Заключается в насыщении поверхностного слоя стали различными компонентами (металлы и неметаллы) для упрочнения поверхности. Химико-термическая обработка отличается от 1 – 4 тем, что кроме структурных изменений происходят химические изменения в поверхностном слое. Химико-термическая обработка заключается в помещении стали в среду (твердую, жидкую, газообразную), богатую насыщающим элементом который диффундирует в металл.

ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ

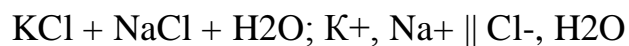
Для решения многих вопросов технологии минеральных солей, для выбора рациональных схем и режимов производства необходимо в каждом случае знать зависимость между составом, состоянием и свойствами перерабатываемой системы. Эта зависимость отражается в физико-химических диаграммах состав-свойство. Диаграммы, используемые в технологии минеральных солей, содержат в качестве одного из компонентов воду и называются диаграммами растворимости. К ним также применимо правило фаз Гиббса: $C=K-\Phi+2$.

При этом различают следующие системы:

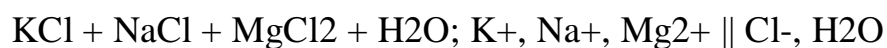
– двухкомпонентная (соль + вода)



– трехкомпонентная (2 соли с общим ионом + вода)



– четырехкомпонентная (3 соли с общим ионом + вода)



– взаимная четырехкомпонентная система (2 соли не имеющие общего иона + вода), между ионами обменная реакция.

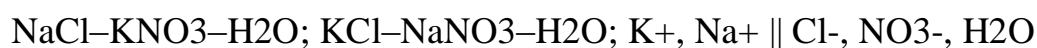
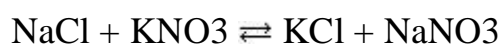
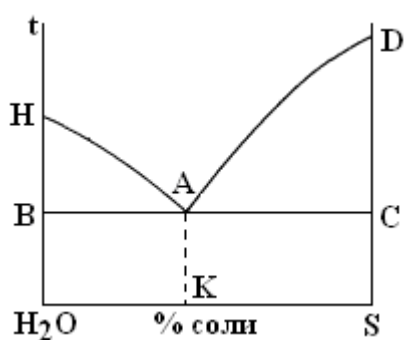


Диаграмма растворимости двухкомпонентной системы

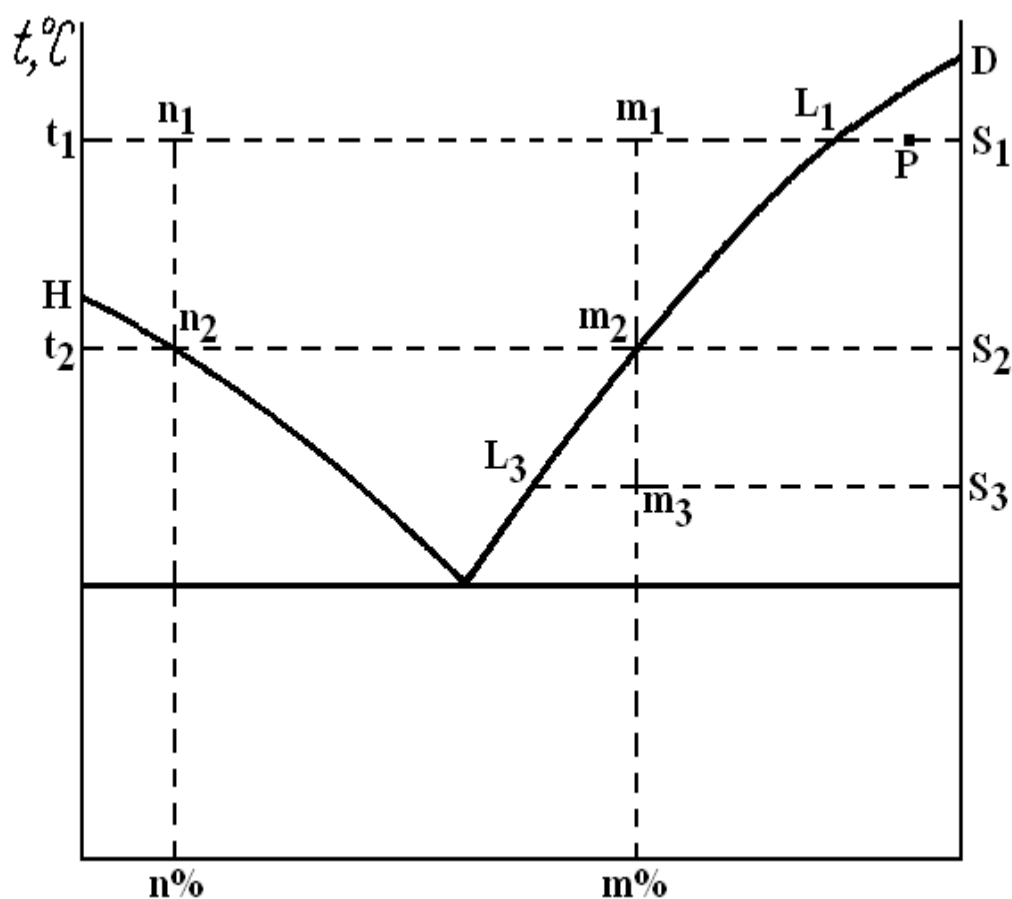
Диаграмма растворимости одной соли, не образующей кристаллогидраты имеет следующий вид:



H – температура кипения воды; D – температура плавления соли. Кривые равновесия раствор–лед– HA ; раствор–соль– AD ; HA – кривая плавления льда, DA – кривая растворимости соли, A – эвтектическая точка. Область выше HAD – ненасыщенный раствор соли ACD – область сосуществования насыщенного раствора соли и твердой соли – поле

кристаллизации соли, НАВ – область сосуществования раствора и льда – поле кристаллизации льда, ОВCS – область сосуществования двух твердых фаз – соли и льда.

Изотермическое и политермическое испарение в данной системе можно представить следующим образом



Допустим, дана система – раствор, в котором содержится $m\%$ соли S и температура которого t_1 . Фигуративная точка системы лежит выше кривой растворимости AD , следовательно, раствор ненасыщенный. При изотермическом испарении воды из системы ее температура будет оставаться неизменной – t_1 , а точка системы будет перемещаться по изотерме в сторону более высоких концентраций от m_1 к S_1 . В точке L_1 раствор окажется насыщенным солью, и в дальнейшем соль будет выпадать в осадок. Фигуративная точка раствора при этом остается L_1 , а соль S_1 . Фигуративная точка системы движется по прямой L_1S_1 и при полном высыхании

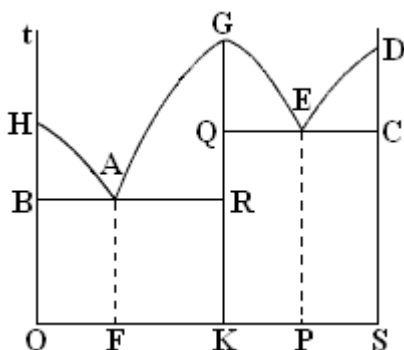
сравнивается с фигуративной точкой соли S1. Если эту же систему подвергнуть охлаждению, то ее фигуративная точка будет перемещаться в сторону более низких температур, т.е. вниз по вертикали, т.к. состав системы (m% соли) при этом не меняется. При охлаждении до t2 раствор становится насыщенным солью – начнется кристаллизация соли (S2). По мере охлаждения раствора выпадает все большее количество соли, для точки система движется вниз по вертикали, фигуративная точка раствора двигается в сторону низких концентраций по m2A и в любой момент времени все фигуративные точки системы находятся на одной прямой, например: L3–m3–S3. Ниже эвтектической температуры в твердой фазе будут находиться лед и соль. При охлаждении раствора n% – в твердой фазе сначала будет выпадать соль.

Правило рычага для данной системы при t3 выглядит так:

$$\frac{Q_T}{Q_Ж} = \frac{m_3 L_3}{m_3 S_3}$$

Диаграмма растворимости соли, образующей кристаллогидрат.

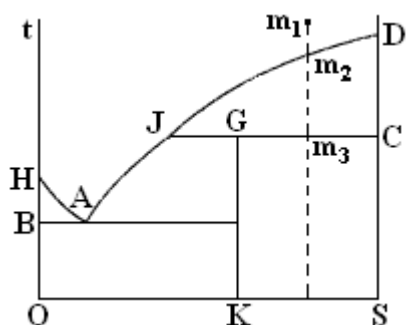
Когда соль образует с водой кристаллогидрат, на кривой растворимости появляются характерные изломы. Кристаллогидрат является индивидуальным химическим соединением, обладающим вполне определенными свойствами. Диаграмма растворимости в этом случае имеет вид



В данном случае кристаллогидрат растворяется конгруэнтно. Области на диаграмме имеют следующий физический смысл: НА – насыщение раствора льдом, AGE – кривая растворимости кристаллогидрата состава К, ЕД – растворимость безводной соли, AGR и QGE – поля кристаллизации кристаллогидрата, BR и QC – эвтектические линии

При политермической кристаллизации растворов, концентрация которых находится в пределах от F до K, при выпадении кристаллогидрата в осадок концентрация в растворе соли уменьшается по кривой GA, а при кристаллизации растворов, концентрация которых лежит от K до Р – увеличивается по кривой GE. При кристаллизации раствора с концентрацией К состав раствора не меняется до полного обезвоживания системы.

В случае если кристаллогидрат является нестойким и растворяется инконгруэнтно, диаграмма растворимости имеет вид



Линии и поля кристаллизации в данном случае имеют тот же физический смысл, что и в предыдущем случае. Точка I соответствует переходу одной кристаллической точки в другую, а именно гидратной в безводную. При кристаллизации раствора состава m_1 , после выпадения безводной соли (m_2) начинает кристаллизоваться кристаллогидрат (m_3) из раствора состава I и кристаллизация сопровождается растворением безводной соли.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

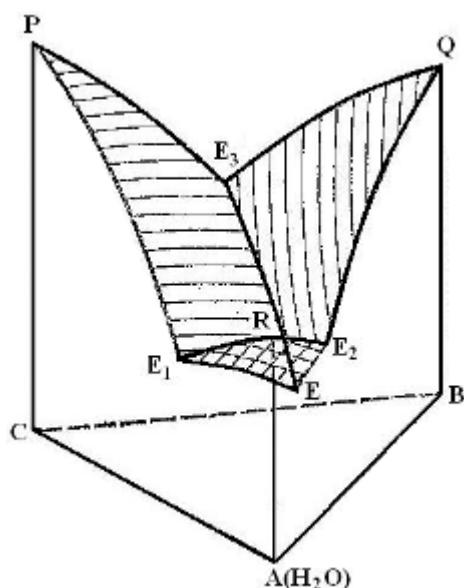
Для системы состоящей из 3-х компонентов – воды и двух солей с общим ионом, число независимых параметров, определяющих ее состояние, равно трем (без учета давления): две концентрации и температура и согласно правилу фаз, наибольшее число фаз, которые могут сосуществовать с тройной системе (при $C=0$ – инвариантная система) $\Phi = K + 1 - C = 4$. Одна жидкая фаза – раствор и три твердых – две соли и лед.

Для изображения состояния трехкомпонентной системы используют трехмерные пространственные диаграммы или двухмерные плоские изотермы. При этом составы изображают при помощи равностороннего треугольника, либо прямоугольной системы координат.

Изображение составов тройных систем с помощью треугольника.

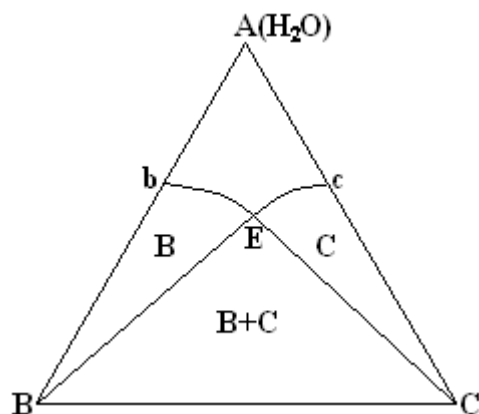
ТРОЙНАЯ ЭВТЕКТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Пространственная диаграмма представляет собой призму, в основании которой лежит равносторонний треугольник, в вершинах которого находятся соли и вода. Верхнее сечение призмы – это поля кристаллизации солей у эвтектик и тройной эвтектики – эвтоники.



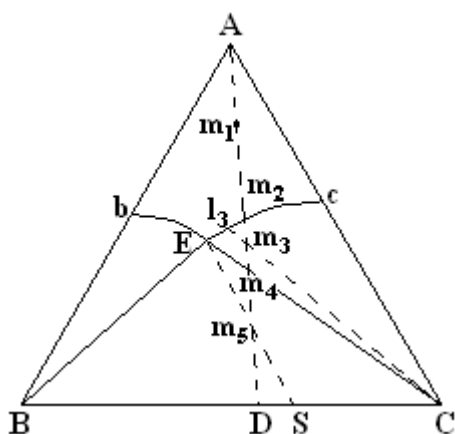
Е – эвтоника, E_1 – эвтектики. Грани АВQR (E_2) и АСРR (E_1) – диаграммы растворимости солей В и С в воде. Грань ВСРQ (E_3) – диаграмма плавкости солевой системы. Плоскость РЕЗQE₂RE₁Е – поля растворимости солей в воде. Данная диаграмма представляет собой политерму тройной системы.

Для практических целей обычно используются изотермическими сечениями политермы. Изотермическое сечение политермы при температуре ниже E_3 (совместного плавления солей), но выше точки плавления льда, т.е. выше 0°C можно изобразить следующим образом



Здесь линии bЕ и сЕ – кривые растворимости солей В и С. Точка «b» – растворимость чистой соли в отсутствии соли С, а точка «c» – растворимость чистой соли С. AbЕс – область насыщенных растворов. ВbЕ – поле кристаллизации соли В. СсЕ – поле кристаллизации соли С. В точке «Е» раствор насыщен обоими солями, из такого раствора кристаллизуются обе соли. Область ВЕС – поле совместной кристаллизации двух солей.

Кристаллизацию солей при изотермическом испарении воды можно изобразить так



Если начальный состав ненасыщенного раствора изображается точкой m_1 , то при его испарении соотношение между компонентами В и С остается неизменным, т.к. удаляется только вода – компонент А. Поэтому по мере испарения фигуративная точка системы будет двигаться вдоль линии AD – которая называется лучом испарения (свойство луча в треугольнике Розебома). Луч испарения проводится через точку воды и точку состава раствора m_1 . Луч пересекает линию растворимости соли С ЕС в точке m_2 . В этой точке раствор окажется насыщенным солью С и она выпадет в осадок при дальнейшем испарении воды.

По мере удаления соли С в твердую фазу, фигуративная точка которой С, раствор будет обедняться этой солью, оставаясь все время насыщенным ею. Поэтому при движении точки системы от m_2 к m_4 , фигуративная точка раствора будет передвигаться по линии СЕ по направлению от m_2 к Е. В любой момент времени точка раствора (l_3) будет находиться на луче кристаллизации одновременно с точкой системы (m_3) и точкой твердой фазы (С). Луч кристаллизации это коннода системы.

Когда точка системы достигнет положения m_4 , точка раствора передвинется в эвтоническую точку Е и раствор окажется насыщенным обоими солями, и при дальнейшем испарении они будут кристаллизоваться вместе, при этом состав раствора будет оставаться неизменным (точка Е) до полного высыхания системы. Осадок будет обогащаться солью В и поэтому точка его состава будет перемещаться по стороне ВС. Когда система будет в

m_5 , то, т.к. состав раствора остается в E , состав осадка изобразится точкой S (проводим прямую Em_5S). При полном высыхании системы точка системы и точка осадка совпадут в D : раствор исчезнет.

Правило рычага для системы, находящейся в точке m_5 :

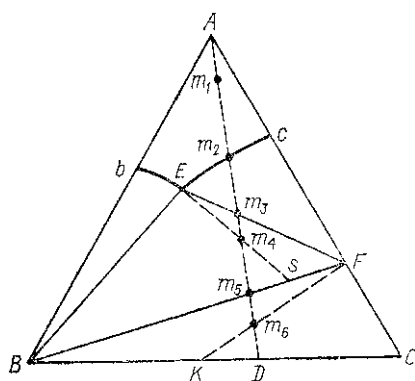
$$\frac{\text{Количество испаренной воды}}{\text{Количество раствора + осадка}} = \frac{m_1 m_5}{m_1 A}$$

$$\frac{\text{Количество осадка}}{\text{Количество раствора}} = \frac{Em_5}{m_5 S}$$

$$\frac{\text{Количество соли } C \text{ в осадке}}{\text{Количество соли } B \text{ в осадке}} = \frac{BS}{CS}$$

СИСТЕМА С КРИСТАЛЛОГИДРАТАМИ

Часто соль кристаллизуется не в безводной, а гидратированной форме. На изотермической диаграмме состав кристаллогидрата соли C изображается точкой F , лежащей на стороне AC и система изображается следующим образом



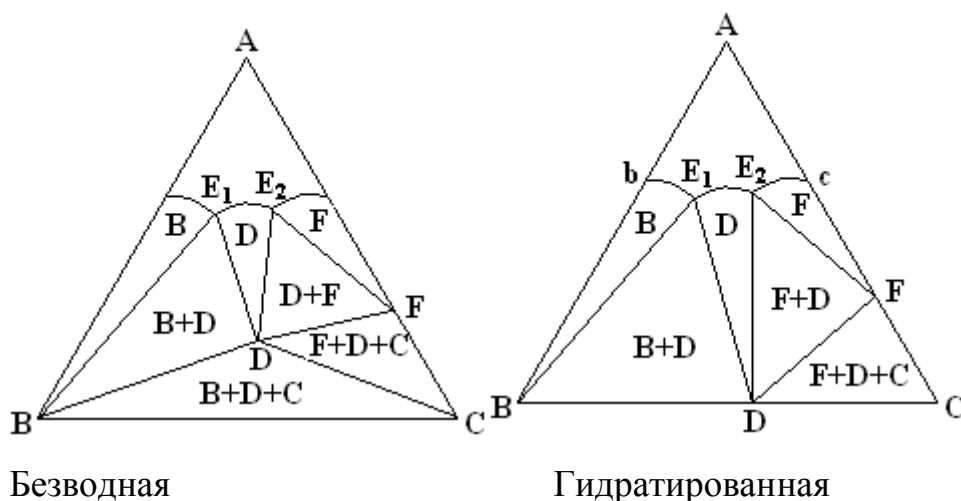
В треугольнике ABF процесс изотермического испарения будет идти в той же последовательности, как рассмотрено выше, с той лишь разницей, что в поле FcE будет кристаллизоваться не соль C , а ее кристаллогидрат F и в поле BFE — смесь $B+F$. В поле BFC жидкая фаза отсутствует (вода как компонент входит в состав кристаллогидрата) здесь область $B+C+F$.

При изотермическом испарении воды из раствора состава m_1 , вначале, в точке m_2 , он становится насыщенным кристаллогидратом F, который начинает выделяться в осадок. В точке m_3 раствор станет насыщенным также солью В, и при дальнейшем испарении в осадок будут переходить одновременно кристаллогидрат F соли С и безводная соль В. Когда система окажется в точке m_4 , состав осадка изобразится точкой s, лежащей на линии BF – смеси соли В и кристаллогидрата F. По достижении системой состояния m_5 раствора в ней не останется: состав осадка и состав системы в точке m_5 совпадут. Далее может происходить обезвоживание затвердевшей системы, то есть удаление воды из твёрдого кристаллогидрата, смешанного с безводной солью В, и превращение его в безводную соль С. По мере движения точки системы от m_5 к D состав безводных солей твёрдой смеси будет перемещаться от вершины В по линии смеси безводных солей ВС. Когда система окажется в точке m_6 , она будет состоять из некоторого количества кристаллогидрата F и смеси безводных солей В и С, состав которой изображается точкой К. Когда кристаллогидрат полностью исчезнет, останется система, состоящая из смеси безводных солей – точка D.

СИСТЕМА С ДВОЙНЫМИ СОЛЯМИ

В тройных водных системах могут существовать не только кристаллогидраты солей, входящих в систему, но и двойные соли, безводные и гидратированные. Эти соединения существуют в определенных температурных интервалах. Они могут быть конгруэнтны составу образующего их раствора ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$), либо инконгруэнтны ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Изотермы растворимости для безводной соли и гидратированной изображаются следующим образом

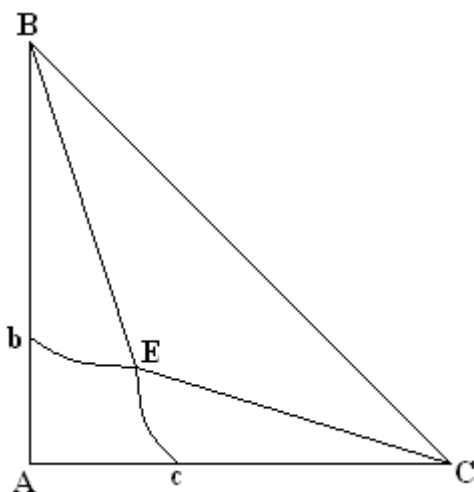


Здесь E_1E_2 – линия насыщения раствора двойной солью, а поля кристаллизации можно отобразить соответствующими буквами внутри их.

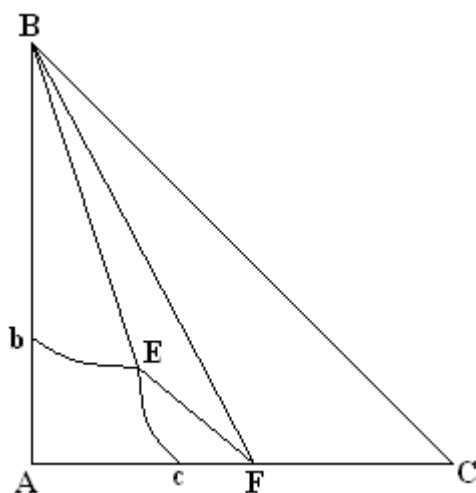
Изображение составов тройных систем с помощью прямоугольного треугольника.

Если водный угол изотермической диаграммы расширить до прямого, то треугольник превратиться в равнобедренный прямоугольный. Преимущество такого изображения диаграммы растворимости заключается в прямоугольной масштабной сетки (однако масштаб сторон AC и AB отличается от BC). В данном случае изотермы изображаются следующим образом:

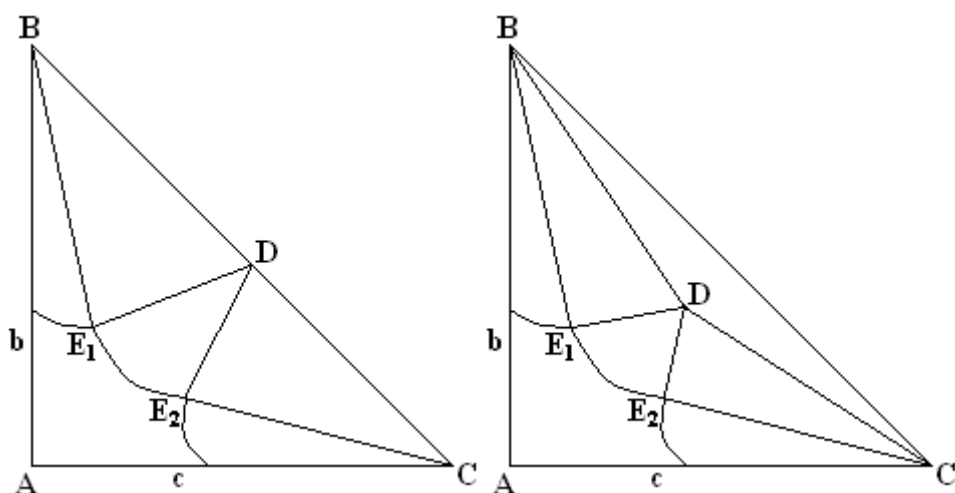
а) соли не образуют кристаллогидрат либо двойную соль



б) одна из солей образует кристаллогидрат



в) образуется двойная соль (безводная, водная)

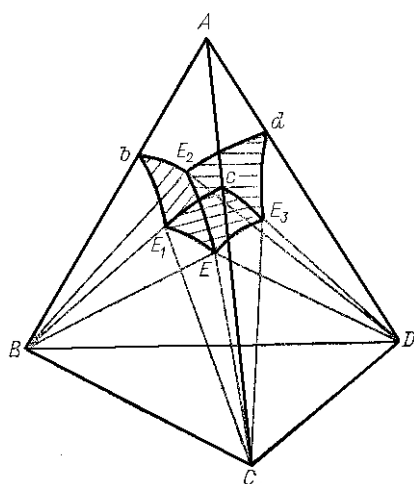


ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Наибольшее число фаз, которые могут совместно существовать в четвертной системе в случае ее инвариантности будет равно 5 (раствор и 4 твердых среды = 3 соли + лед).

Простые системы

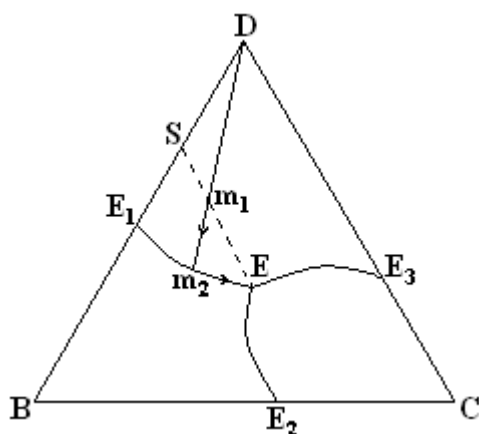
Изотермическая диаграмма простой четырехкомпонентной системы изображается правильным тетраэдром



Вершины тетраэдра соответствуют чистым компонентам, точки на ребрах – двухкомпонентным системам, точка на треугольных гранях – трехкомпонентным системам, а точки внутри тетраэдра – четырехкомпонентной системе.

Если принять за точку воды вершину A, то на грани BCD будут лежать точки безводных систем, состоящих из трех солей. На остальных гранях разместятся изотермы растворимости двух солей, рассмотренных ранее. Точки E_i – эвтонические точки тройных систем, E – четвертная эвтоника.

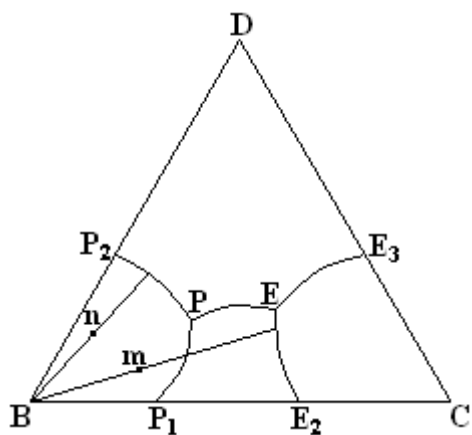
Изотермическая проекция данной системы изображается следующим образом



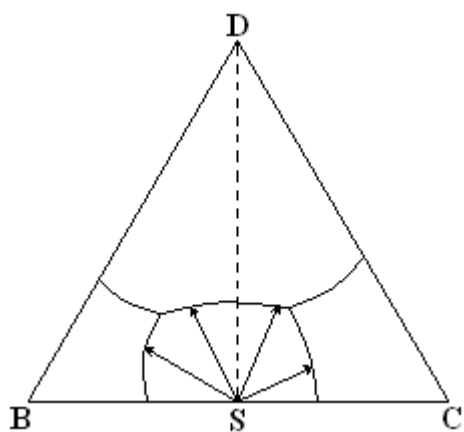
Кристаллизация раствора состава m_1 идет по кривой m_1 - m_2 -E и при высыхании раствора его состав равен исходному соотношению солей в

исходном растворе.

При появлении в системе кристаллогидрата диаграмма выглядит так

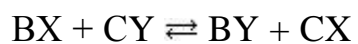


А при появлении двойной соли так



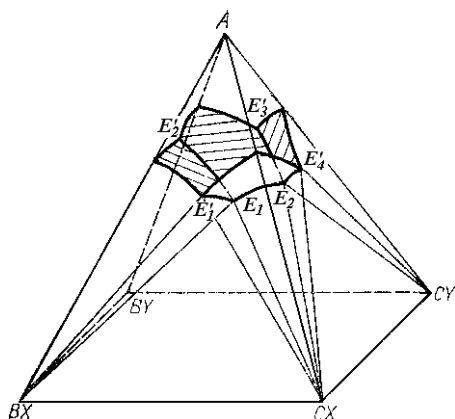
ВЗАИМНЫЕ СИСТЕМЫ

Четвертной взаимной системой называется система, состоящая из 2-х солей не имеющих общего иона и воды, в которой протекает химическая реакция:



Пространственная изотерма растворимости водной взаимной системы

изображается с помощью пирамиды, боковые грани которой образованы равносторонние треугольниками, а основание – квадрат

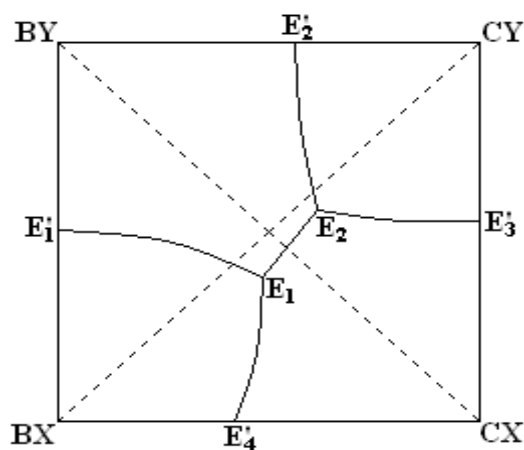


Фигуративная точка воды лежит в вершине, а по углам квадрата – четыре соли, причем на одной стороне располагаются соли с одинаковыми ионами.

При этом на гранях располагаются тройные системы, а в основании – составы безводных солевых систем.

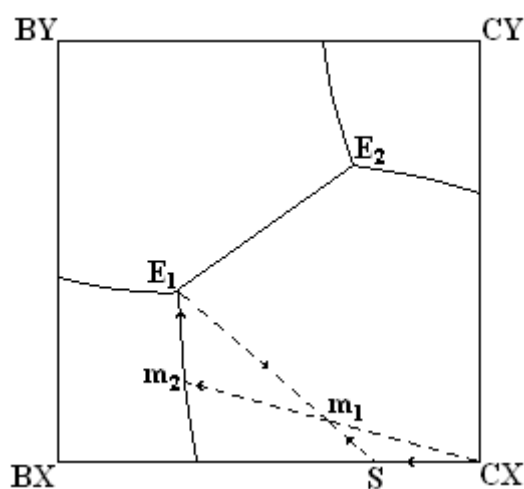
Отличие от простой четвертной системы состоит в том, что в данном случае имеются четыре поверхности насыщения раствора каждой из солей и поэтому имеются 2 тройных эвтоник, в которых раствор насыщен тремя солями.

Центральная проекция изотермы изображается следующим образом:



Состав безводной системы выражается в ионных долях, причем $X + Y = 100\%$ и $B + C = 100\%$. При отсутствии кристаллогидратов и двойных солей имеются четыре поля кристаллизации каждой соли, эти поля могут соприкаться различным образом, в зависимости от свойств системы. Диагональ, пересекающая при какой-либо температуре линию эвтоники E_1E_2 является стабильной, в данном случае $BY-CX$. Физический смысл: если смешать эти две соли, растворить, а затем выпарить раствор, то эти же соли будут присутствовать в системе, в противном случае в растворе окажется три соли.

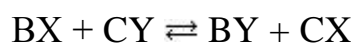
Если в системе появляются кристаллогидраты и двойные соли, то появляются поля кристаллизации этих солей. В осадке, находящемся в равновесии с раствором могут находиться только те соли, поля кристаллизации которых граничат. Кристаллизация во взаимной системе изображается так



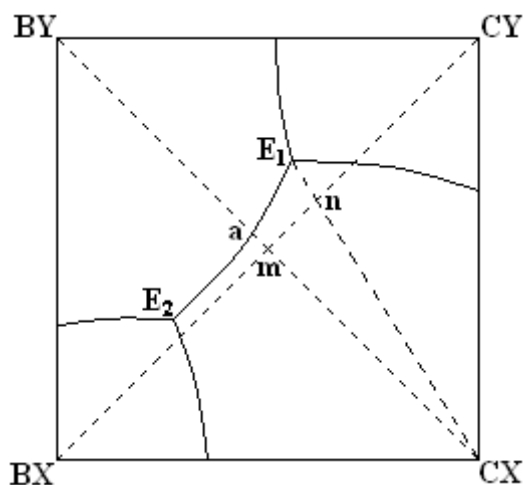
ОБМЕННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СОЛЕЙ

а) Изотермический процесс

Пусть у нас в системе протекает реакция:

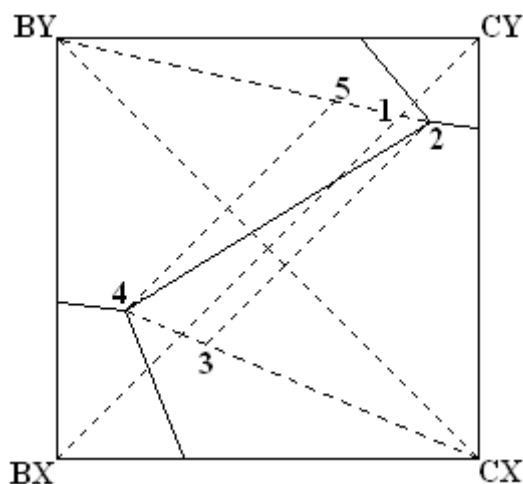


и диаграмма растворимости имеет следующий вид (BY-CX – стабильная диагональ)



Если смешать эквивалентное количество солей $CY + BX$, то точка солевой линии раствора окажется в точке m , она будет находиться в поле кристаллизации CX . Поэтому при изотермическом испарении раствора после насыщения из него будет кристаллизоваться соль CX , а состав солевой массы раствора будет меняться по лучу $CX-BY$ по отрезку ma . В точке a раствор будет насыщен и солью BY . Поэтому если целью процесса является получение CX из $BX + CY$, то в этот момент испарение следует прекратить и отделить осадок от раствора. Выход соли CX пропорционален длине отрезка луча кристаллизации (ma) и может быть увеличен, если кристаллизацию вести не по ma , а по более длинному отрезку $nE1$. для этого необходимо исходные соли смешивать в соотношении CY/BX определенном составом n .

Данный процесс повторяют многократно циклически по следующей схеме с полной переработкой исходных компонентов. Допустим нужно получить соли BY и CX из солей BX и CY обменным разложением последних в водном растворе при некоторой постоянной температуре, которой соответствует построенная диаграмма.



Процесс складывается из следующих стадий:

1. Выбирают соотношение солей ВХ и СУ соответствующее точке 1, она находится в поле кристаллизации ВУ, которую в данном случае можно получить с максимальным выходом при кристаллизации по лучу 1–2.

2. Отделяют кристаллы ВУ, в остатке остается маточный раствор – точка 2.

3. Прибавляют к раствору компонент ВХ в таком количестве, чтобы точка смеси оказалась в точке 3.

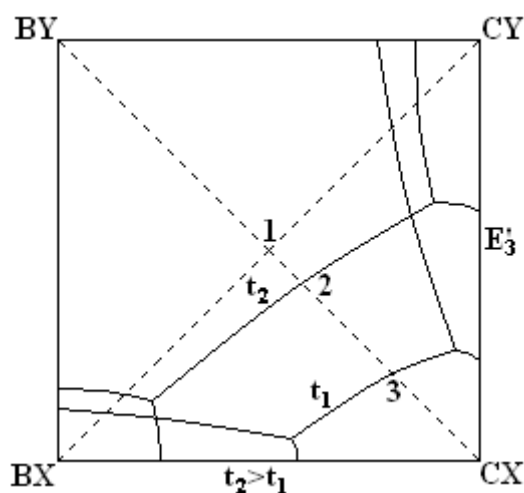
4. Выделяется в твердую фазу соль СХ с максимальным выходом по пути 3–4.

5. К маточному раствору в точке 4 прибавляем такое количество СУ чтобы точка системы оказалась в точке 5, лежащей на наиболее длинном луче кристаллизации соли ВУ.

6. Испаряя воду снова кристаллизуется соль ВУ и попадаем в точку 2. Цикл повторяется многократно.

б) Политермический процесс

Если растворимость солей сильно зависит от температуры, то процесс выгодно вести и при политермической кристаллизации по схеме (без учета максимального выхода).



1. Обрабатывают эквимолекулярную смесь ВХ + СУ ограниченным количеством воды при t_1 , при этом в осадок выпадают кристаллы ВУ при движении точки системы по линии 1–3.
2. Отделяют выпавшие кристаллы ВУ и нагревают маточный раствор до t_2 . При этом в осадок выпадают кристаллы СХ при движении точки системы по линии 3–2.
3. Отделяют кристаллы СХ и добавляют новую порцию эквимольной смеси ВХ + СХ и охлаждают систему до t_1 . Процесс повторяют многократно.

ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Огнеупоры – это материалы, характеризующиеся высокой прочностью, механической стабильностью и химической инертностью при температурах $> 1100^\circ\text{C}$. Их применение имеет первостепенное значение для многих технологий, например в производстве чугуна и стали, стекла, цемента и т. п., где из огнеупорных материалов выполнена футеровка печей. Многие из современных производств были бы невозможны по крайней мере в том виде, в котором они существуют сегодня, если нельзя было обеспечить эту инертную футеровку.

Огнеупоры обычно мало интересуют химиков, поскольку они заметно отличаются от типичных химикатов. Из-за их особых свойств химической

инертности и высоких температур плавления – считается, что исследование этих материалов не входит в задачи химической науки. На самом деле, конечно, такое мнение ошибочно. Для описания свойств огнеупоров необходимо располагать сведениями о природе химической связи, фазовых равновесиях, кинетике протекающих процессов и поверхностном натяжении в этих веществах.

В настоящей главе рассмотрены некоторые общие вопросы получения и свойств огнеупоров, а также примеры конкретных огнеупорных материалов.

МИКРОСТРУКТУРА ИЛИ ТЕКСТУРА

Огнеупорные материалы представляют собой поликристаллические твердые вещества, которые содержат одну или несколько кристаллических фаз, а также весьма часто жидкую или стеклообразную фазу. Физические свойства этих материалов, например прочность, зависят от размеров и формы отдельных кристаллов, природы связи между ними, способа распределений присутствующей жидкой фазы. Совокупность этих характеристик называют текстурой или микроструктурой огнеупорного материала.

Основными методами исследования текстуры являются оптическая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия. Микроскопические исследования, как правило, проводят на шлифах. Для приготовления шлифа делают срез или скол огнеупорного материала, поверхность которого полируют до тех пор, пока она не становится гладкой. Затем производят травление поверхности соответствующим реактивом, который либо преимущественно взаимодействует с некоторыми из фаз, входящими в состав огнеупора, либо разрушает границы между фазами. В результате текстура материала становится как бы «рельефной» и все ее особенности размером более $\sim 1 \text{ мкм}$ (10^4 \AA) можно легко различить под оптическим микроскопом. Имея определенный опыт и навыки, можно путем беглого визуального

наблюдения провести определение присутствующих фаз, а также оценить размеры частиц, объемное содержание каждой из фаз, степень пористости структуры, влияние имеющейся жидкой фазы на текстуру.

Аналогичную информацию можно получить методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Благодаря гораздо большей разрешающей способности методом СЭМ удастся установить также ряд дополнительных характеристик материала. Например, этим методом можно исследовать грубую поверхность скола, не заботясь о возможности разрушения образца или некоторых «искусственных эффектах», которые могут возникнуть при его полировании. Если электронный микроскоп снабжен приставкой для проведения микроанализа, с его помощью можно изучать и химический состав отдельных кристаллов или областей образца. Если такая приставка отсутствует, шлиф материала можно дополнительно исследовать с помощью электронного микроанализатора.

РАЗМЕРЫ ЗЕРЕН И ИХ РОСТ

При нагревании поликристаллического материала до высоких температур средний размер кристаллитов постепенно увеличивается. Небольшие кристаллиты и зерна исчезают, а большие растут. Движущая сила процесса роста зерен возникает вследствие того, что поверхность твердого тела, состоящего из нескольких больших зерен, меньше поверхности тела той же массы, в состав которого входит большое число мелких зерен.

Рост зерен – важный фактор уменьшения пористости огнеупорных материалов или полного удаления пор. Размеры зерен (гранулометрический состав образца) влияют на такие свойства огнеупоров, как прочность.

СПЕКАНИЕ

Спекание – общее название процесса уплотнения поликристаллических

веществ. Иногда спекание ведут в присутствии жидкой фазы, которая облегчает перенос вещества в образце. Для облегчения спекания исходная смесь должна представлять собой мелкодисперсный порошок желательно в спрессованном виде. Само спекание проводят при нагревании вблизи или чуть ниже температуры солидуса. Иногда температура обработки несколько превышает температуру солидуса, в этом случае происходит частичное плавление образца. Наличие жидкой фазы способствует переносу вещества из одного зерна в другое. На первой стадии спекания при температурах ниже температуры солидуса происходит увеличение поверхности контакта между отдельными частицами. Образуются «перешейки» между зёрнами, которые становятся все шире. Это приводит как бы к стягиванию кристаллитов и увеличению плотности. По мере спекания с ростом температуры сжатие образца продолжается, промежутки между частицами становятся все меньше, связи между порами нарушаются. Если при росте зёрен поры сужаются до нулевых размеров или «выталкиваются» на поверхность образца, то плотность материала приближается к теоретической (кристаллографической) плотности. На рис. 20.1 схематически изображены различные стадии процесса спекания.

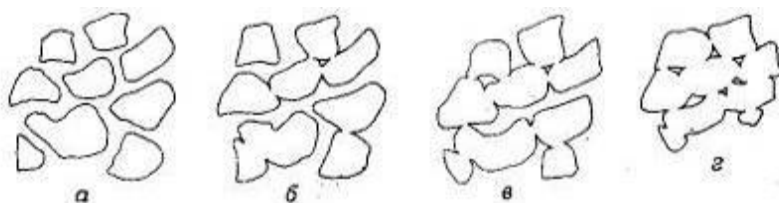


Рис. 20.1. Последовательные стадии процесса спекания. *а* — исходный материал — спрессованный порошок; *б* — возникновение контакта между зёрнами; *в* — образование пористой трехмерной структуры при соединении частиц; *г* — образование компактного материала с изолированными порами. На последней стадии спекания (на рисунке не изображена) в ходе роста зёрен изолированные поры могут «выталкиваться» на поверхность.

Наличие небольшого количества жидкой фазы обычно сильно ускоряет процесс спекания, что даст возможность проводить спекание при гораздо более низких температурах, чем в отсутствие жидкости. Однако слишком большое количество жидкой фазы может привести к изменению формы

керамических изделий и потере прочности.

В процессе производства и эксплуатации огнеупорных материалов весьма важно также, чтобы количество присутствующей жидкой фазы не увеличивалось слишком быстро, когда температура превысит температуру солидуса. Таким образом, область стеклования, т. е. интервал температур между температурой начала уплотнения в результате появления жидкой фазы и температурой начала проседания образца в присутствии слишком большого количества жидкой фазы, должна быть как можно шире. Ширина области стеклования существенно зависит от состава материала и вида диаграммы состояния. Хуже всего в этом отношении случай, когда состав материала отвечает эвтектическому составу, а полное плавление материала происходит в интервале нескольких градусов. И, наоборот, для огнеупорных материалов наиболее подходят такие составы, которые находятся далеко от эвтектики.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поверхностное натяжение жидкостей и кристаллических тел имеет важное значение для кинетики спекания и для процессов взаимодействия шлаков и огнеупорных материалов.

Кинетика роста зерен и текстура твердого тела зависят от диэдрического угла, под которым понимают угол между двумя кристаллическими зернами, находящимися в жидкой фазе (рис. 20.2).

При небольших диэдрических углах контакт между зернами недостаточен и большое количество жидкой фазы попадает в пустоты между зернами.



Было установлено, что при малых диэдрических углах скорость роста зерен увеличивается, и в результате образуются зерна больших размеров. Кинетика роста зерен зависит также от их начальных размеров. Спекание образцов, состоящих из мелких зерен, идет более быстро, чем в случае образцов с крупными зернами. На практике при необходимости получения плотного материала требуется прежде всего тщательно размельчить исходную шихту, увеличив тем самым поверхность контакта между частицами. Зависимость скорости роста зерен от температуры выражается следующим уравнением:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k}{D}$$

где D – диаметр зерна, k – константа скорости роста. Величина диэдрического угла влияет не только на скорость роста зерен, но и на жаропрочность огнеупоров и степень воздействия на них шлаков. Для обеспечения хорошего контакта между твердыми частицами в керамике необходимо, чтобы диэдрические углы были большими (рис. 20.2, б). Если диэдрический угол мал или равен нулю, жидкий шлак легко проникает внутрь огнеупорного материала, затекая в пустоты между зернами. Это приводит к вымыванию кристаллов и разрушению твердого тела.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ШЛАКОВ НА ОГНЕУПОРЫ

Прежде чем жидкий шлак начнет взаимодействовать с огнеупорной

футеровкой, необходимо, чтобы он смочил керамику. В противном случае на поверхности огнеупорного материала возникают изолированные капли шлака. В данном разделе не будем подробно рассматривать теорию поверхностного натяжения, а ограничимся лишь самыми общими замечаниями по данному вопросу. Смачивание происходит тогда, когда поверхностное натяжение жидкости (т. е. границы раздела жидкость – воздух) больше, чем поверхностное натяжение границы раздела между огнеупорным материалом и жидким шлаком. Это условие, как правило, выполняется для жидких шлаков и не выполняется для жидких металлов. Последние редко смачивают огнеупорную футеровку.

Интенсивность взаимодействия между расплавленным шлаком и огнеупорным материалом зависит от флюсующей активности шлака, т. е. от способности шлака понижать температуру плавления огнеупорного материала. Оксиды кальция и алюминия имеют различную флюсующую активность по отношению к диоксиду кремния. Как видно из соответствующих участков диаграмм состояния систем CaO-SiO_2 (рис. 11.8) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (рис. 20.3, а), добавление ~4 мол. % Al_2O_3 достаточно для понижения температуры плавления SiO_2 (температуры ликвидуса) от 1720 до 1595 °С. К такому же понижению температуры плавления SiO_2 приводит добавление >30% CaO . Еще более резко изменяется температура плавления SiO_2 при введении добавок Na_2O или K_2O (рис. 20.3,б). Кривая ликвидуса в этих системах круто понижается до ~800°С. Приведенные на рис. 20.3, б данные относятся к системе $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. В области, богатой оксидом кремния, система $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ полностью аналогична приведенной.

Используемый для футеровки доменных печей диоксид кремния должен быть устойчив к действию больших количеств расплавленных оксидов железа. В условиях окислительной газовой среды устойчивыми при высоких температурах оксидами железа являются фазы Fe_3O_4 (магнетит) и Fe_2O_3 (гематит). Рассмотрим, например диаграмму состояния системы $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ (рис. 20.3, г). Видно, что она характеризуется высокими

температурами ликвидуса и наличием широкой области расслаивания в жидкой фазе. В восстановительной же атмосфере устойчивым оксидом железа является FeO (вюстит), который взаимодействует с SiO_2 с образованием низкоплавкого силиката Fe_2SiO_4 . Согласно диаграмме состояния системы FeO-SiO_2 , (рис. 20.3, в), температура плавления этого соединения составляет $\sim 1200^\circ\text{C}$.

ПРОЧНОСТЬ

При комнатной температуре огнеупоры, как правило, представляют собой хрупкие материалы с невысокой прочностью на разрыв. При высоких температурах они склонны к пластической деформации. Несмотря на то, что огнеупоры обладают высокой пористостью, на холоду они характеризуются высоким коэффициентом прочности на раздавливание (до нескольких сотен килограммов на квадратный сантиметр, т. е. ~ 10 МПа). Важное значение для прочности материала имеет его микроструктура. Хотя в общем случае связь между микроструктурой и прочностью довольно сложная, с определенностью можно сказать, что прочность материала возрастает с уменьшением размеров зерен и уменьшением его пористости. На прочность огнеупоров оказывают также влияние те изменения формы и объема отдельных зерен, которые происходят в ходе термических циклов нагревания и охлаждения материалов. Эти изменения объема связаны либо с термическим расширением и сжатием (которые могут быть как изотропными, так и анизотропными), либо с полиморфными превращениями. Ярким примером вещества, в котором проявляется последний эффект, является чистый ZrO_2 . Это вещество не используют в качестве огнеупорного материала из-за того, что при $\sim 1000^\circ\text{C}$ оно подвергается полиморфному превращению (моноклинная фаза \rightleftharpoons тетрагональная фаза), что приводит к разрушению материала.

ВИДЫ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Поскольку огнеупорные материалы имеют высокие температуры плавления, они, видимо, характеризуются прочными химическими связями. Причем химические связи могут быть как ионного, так и ковалентного типа. Огнеупорные вещества с ионным характером связи должны иметь высокую энергию кристаллической решетки. Из уравнения (8.19) следует, что энергия кристаллической решетки пропорциональна следующему отношению

$$U \propto \frac{Z_+ Z_-}{r_e}$$

где Z_+ и Z_- — заряды ионов, а r_e — расстояние между анионом и катионом. Величина энергии U в основном определяется произведением зарядов ионов $Z_+ Z_-$. Например, энергия кристаллической решетки щелочноземельного металла примерно в четыре раза выше энергии решетки галогенида щелочного металла, имеющего ту же кристаллическую структуру (например, типа поваренной соли) и близкие значения r_e . Качественно эта же закономерность проявляется и в величинах температур плавления, например NaCl плавится при 800°C, а MgO — при 2800°C. Таким образом, общим условием существования ионных материалов с высокими температурами плавления является присутствие в них одного, а еще лучше двух многозарядных ионов. Примерами таких материалов являются Al_2O_3 , Si_2O_3 и ZrO_2 .

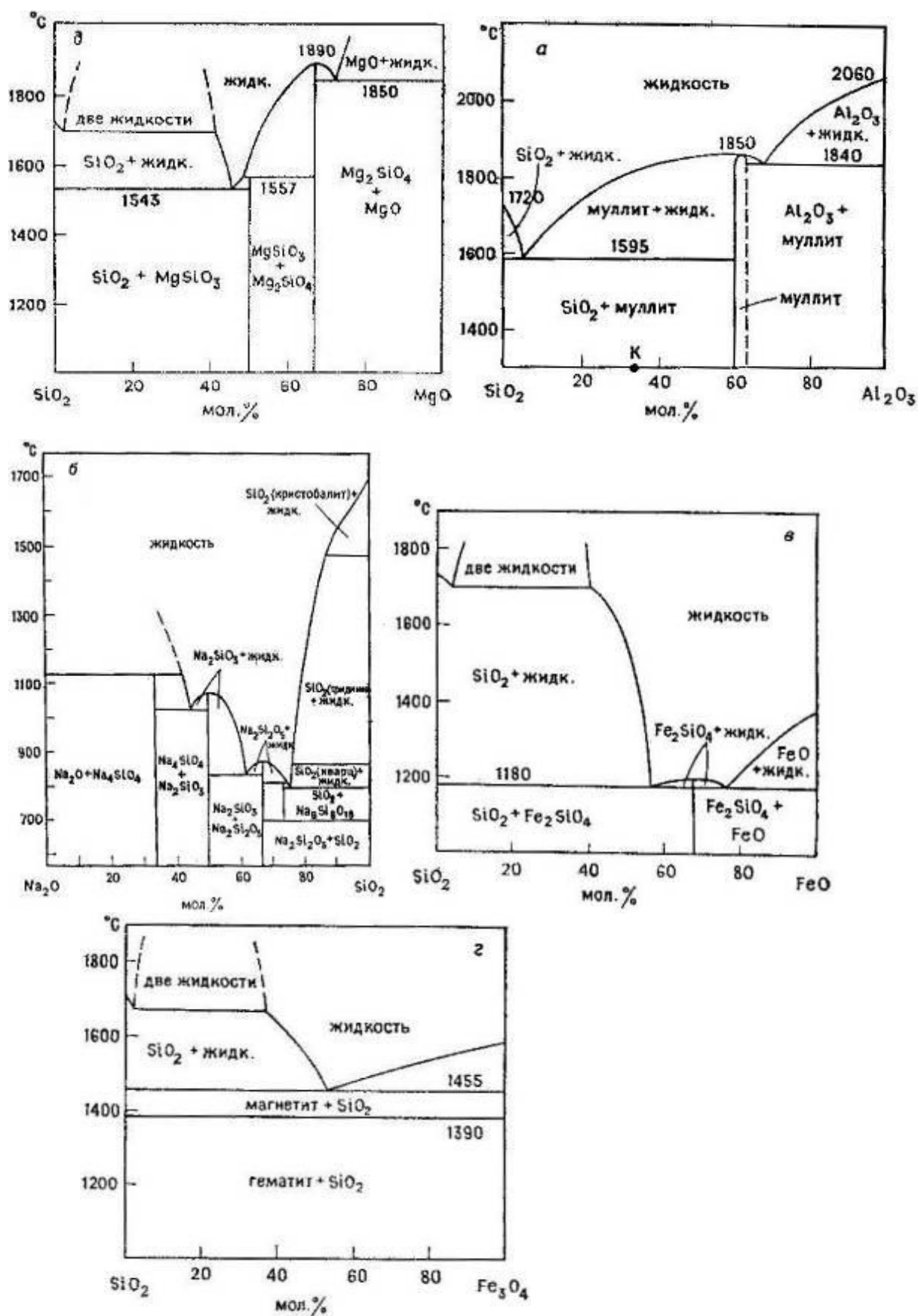


Рис. 20.3. Диаграммы состояния систем Al₂O₃-SiO₂ (а), Na₂O-SiO₂ (б), FeO-SiO₂ (в), Fe₃O₄-SiO₂ (г) и MgO-SiO₂ (д)

Влияние η_e на жаростойкость может быть прослежено при сравнении температур плавления оксидов щелочноземельных металлов. Все они (за исключением BeO) имеют кристаллическую решетку типа NaCl :

Оксид MgO CaO SrO BaO

$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ 2800 2580 2430 1923

Наибольшее значение η_e и, следовательно, наименьшее значение U в этом ряду имеет BaO . Это коррелирует с тем, что температура плавления BaO самая низкая.

Аналогичные рассуждения применимы к огнеупорным веществам с ковалентным характером связи. Прочные химические связи в этих веществах причина образования ими каркасной структуры. Соединения одновалентных элементов, например галогенов, по-видимому, не могут быть использованы в качестве огнеупорных материалов либо из-за их летучести, либо из-за низких температур плавления. Например, в AlCl_3 ($T_{\text{пл}} 190^\circ\text{C}$) каждый атом хлора связан с шестью атомами алюминия и каждая из связей Al—Cl слабая. Поэтому AlCl_3 и подобные ему вещества имеют низкие температуры плавления. Ковалентные соединения, пригодные для использования в качестве огнеупоров, должны отличаться прочными химическими связями. Они, как правило, содержат многовалентные элементы с примерно одинаковой электроотрицательностью и небольшими координационными числами (обычно КЧ 4). Эти соединения имеют каркасную структуру. Ниже приведены примеры возможных огнеупорных материалов и их температуры плавления:

SiC Si_2N_4 BN B_4C NbB_2

$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ 2700 ~1900 ~3000 ~2350 ~ 2900

HfN HfC TaN TaC ZrC

$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ 3305 3890 3360 3880 3540

(В перечень включен и HfC – одно из наиболее тугоплавких веществ, известных в настоящее время.)

Выше шла речь в основном о материалах, которые в принципе можно использовать в качестве огнеупоров. Широкое промышленное применение в настоящее время имеют главным образом кремнеземистые, хромомagneзитовые, шамотовые и высокоглиноземистые огнеупорные материалы. Другие тугоплавкие вещества, такие, как SiC и Si_3N_4 , имеют более специфические области применения.

Основным сырьем для производства динасового кирпича является кварцит, в который для облегчения спекания добавляют 2—3% CaO . При этом из сырья необходимо удалить такие примеси, как оксиды щелочных металлов, так как они обладают высокой флюсующей активностью (рис. 20.3, б). Одна из проблем, возникающих при эксплуатации динасовых кирпичей, – их частичное разрушение из-за изменения объема, которым сопровождается полиморфное превращение кварца ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) при 573°C . Это разрушение проявляется в виде растрескивания. Выше 573°C кирпичи вполне устойчивы и механически прочны вплоть до температур плавления ($\sim 1700^\circ\text{C}$). Из-за высокой вязкости расплавленного оксида кремния за время эксплуатации в кирпичах может накапливаться значительное количество жидкой фазы.

После обжига многие виды глин становятся жаростойкими. Чистый каолин (известный также как фарфоровая глина) имеет примерный состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Его свойства при высоких температурах можно объяснить с помощью диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (рис. 20.3, а). После потери воды и последующей рекристаллизации материала каолин превращается в смесь муллита и кремнезема состава, примерно отвечающего точке К. Плавление этой смеси начинается при температуре $\sim 1595^\circ\text{C}$, заканчивается при $\sim 1800^\circ\text{C}$. В монтмориллонитовых же глинах, таких, как бентонит, где отношение оксида кремния к оксиду алюминия гораздо выше ($\sim 4 : 1$), содержится значительное количество других катионов, в том числе и катионы щелочных металлов. Комбинация этих двух факторов

приводит к понижению температуры плавления материала до $\sim 1300^{\circ}\text{C}$ и, следовательно, к понижению жаростойкости бентонита.

Высокоглиноземистые огнеупорные материалы обычно содержат >85 масс. % Al_2O_3 ; SiO_2 присутствует в них в виде главной примеси. Эти материалы изготавливают из диаспора или боксита. Согласно диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (рис. 20.3, а), в равновесных условиях ниже температуры солидуса ($<1840^{\circ}\text{C}$) в них сосуществуют две фазы: корунд Al_2O_3 и муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}2\text{SiO}_2$. Выше 1840°C происходит частичное плавление смеси фаз с образованием Al_2O_3 и жидкости. Известны две различные технологии изготовления высокоглиноземистых огнеупорных кирпичей. Переплавленный оксид алюминия получают путем плавления в электрических печах при $\sim 2000^{\circ}\text{C}$. Футеровкой печей служит сама загружаемая шихта. Спеченные глиноземистые кирпичи изготавливают путем обжига при $1700\text{--}1800^{\circ}\text{C}$. При таких пониженных температурах проводят спекание оксида алюминия, содержащего значительное количество примесей, причем спекание происходит с участием жидкой фазы. Получающийся продукт отличается низкой пористостью и устойчивостью к истиранию. Спекание высокочистого оксида алюминия, содержащего $>99,8\%$ Al_2O_3 , протекает по твердофазному механизму. При этом в Al_2O_3 обычно вводят $\sim 0,2\%$ MgO . Хотя действие этой добавки не вполне понятно, получающийся в результате продукт характеризуется нулевой пористостью и оптической прозрачностью. Способы получения жаростойких высокоглиноземистых бетонов описаны в гл. 19.

Магнезиальные и хромомагнезитовые огнеупорные материалы широко используются в качестве футеровки металлургических печей. Это объясняется их устойчивостью к действию расплавленных шлаков. MgO плавится при 2800°C , его можно получить из брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$, магнезита MgCO_3 или доломита $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$. Сырье обжигают (т. е. нагревают) при $500\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. В ходе термического разложения выделяются CO_2 и H_2O и образуется высокодисперсный порошок «активного» MgO . «Активный» MgO

характеризуется большой удельной поверхностью и гигроскопичностью. Образующийся при взаимодействии MgO с водой $\text{Mg}(\text{OH})_2$ имеет более низкую плотность, чем оксид магния. Если гидратация MgO идет в процессе его эксплуатации, то увеличение объема изделия ведет к разрушению последнего. Такое разрушение можно предотвратить путем предварительного прокаливания MgO , т. е. путем нагревания MgO до достаточно высоких температур с целью увеличения средних размеров зерен и получения хорошо спеченного материала с низкой пористостью. Температуру предварительной прокалики варьируют от 1400 до 1700°C в зависимости от содержания примесей в MgO .

Для получения плотной прозрачной магнезиальной керамики и для улучшения спекания к ней добавляют LiF . В процессе спекания LiF улетучивается, а оставшийся чистый оксид магния вполне пригоден для использования при высоких температурах. Промышленные магнезиальные огнеупорные материалы содержат в виде примесей CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и поэтому в ходе прокалики происходит частичное плавление огнеупоров. Заметное облегчение спекания MgO (которое проводят при умеренных температурах), видимо, связано с появлением жидкой фазы, а также с образованием твердых растворов на основе периклаза (MgO), в которых часть атомов магния замещается атомами алюминия и железа.

Использование в качестве исходного сырья доломита приводит к некоторым неприятным последствиям. Дело в том, что после обжига доломита образуется весьма гигроскопичная смесь оксидов с высоким содержанием оксида кальция. Прокаливание образовавшегося материала лишь незначительно снижает его склонность к гидратации. Для борьбы с этим явлением используют два метода: во-первых, обожженный продукт можно покрывать специальной смолой, надежно изолирующей поверхность материала, во-вторых, в керамику вводят добавки, которые при нагревании связывают свободный оксид кальция. В качестве такой добавки можно использовать серпентин $3\text{MgO}-2\text{SiO}_2-2\text{H}_2\text{O}$, который взаимодействует с

CaO с образованием Ca_3SiO_5 (и форстерита Mg_2SiO_4).

Хромомагнезитовые огнеупорные материалы применяют для футеровки доменных печей. Оксид хрома Cr_2O_3 является жаростойким соединением с температурой плавления 2275°C . В природе в состав хромовых руд обычно входит ряд других оксидов. Как правило, хром присутствует в виде шпинелей AB_2O_4 , где А – магний и железо(II), а В – алюминий, железо(III), а также хром. Второй сопутствующей фазой в хромовых рудах является фаза, близкая по составу серпентину. При нагревании хромовых руд до $\sim 1400^\circ\text{C}$ серпентин теряет воду, а все железо(II) окисляется до Fe_2O_3 . Последний может взаимодействовать с MgO из серпентина с образованием дополнительного количества шпинельной фазы. При этом серпентин обедняется оксидом магния и возникает менее жаропрочная богатая SiO_2 жидкая фаза. Поэтому добавление MgO к хромомагнезитовым огнеупорам прежде всего необходимо для удаления этой богатой SiO_2 жидкой фазы путем ее взаимодействия с MgO , в результате образуется более жаропрочная фаза – форстерит Mg_2SiO_4 (рис. 20.3, д).

Кроме перечисленных выше областей применения огнеупорных материалов, некоторые из них, имеющие строго контролируемое содержание примесей, находят применение в особых отраслях техники. Так, упоминавшийся ранее спеченный оксид алюминия используют, например, при изготовлении свечей зажигания, гнезд клапанов, обжимных устройств для волочения проволоки и т. п. Муллит, получаемый по реакции Al_2O_3 (боксит или байерит) с SiO_2 (кварц или фарфоровая глина), используют для производства тиглей, трубок пирометров и т. п. Форстерит, плавящийся при 1890°C , применяют в качестве формовочного песка при разливке стали. Форстерит встречается в виде минерала, в котором магний частично замещен на железо(II). Он может быть получен путем прокаливании MgO с тальком $3\text{MgO}-4\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ или более часто с серпентином $3\text{MgO}-2\text{SiO}_2-2\text{H}_2\text{O}$. Изделия из стеатита получают из смеси талька и глины. Их используют в качестве электроизоляционных материалов. Количество глины, необходимое

для получения стеатита, невелико, и основным продуктом прокаливания является клиноенстатит – одна из полиморфных модификаций MgSiO_3 . Другой ценный электрокерамический материал – кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, имеющий очень низкий коэффициент термического расширения и, следовательно, проявляющий устойчивость к резким изменениям температуры. Его можно также получить из смеси талька с глиной путем введения небольших добавок Al_2O_3 или силлиманита Al_2SiO_5 .

Диоксид циркония ZrO_2 – весьма перспективный огнеупорный материал, температура плавления которого составляет $\sim 2700^\circ\text{C}$. Однако при нагревании он часто растрескивается из-за изменения объема, которое сопровождается переходом моноклинной модификации ZrO_2 в тетрагональную. Моноклинный ZrO_2 , имеет плотность $5,56 \text{ г/см}^3$, а более высокотемпературная тетрагональная фаза – $6,10 \text{ г/см}^3$. Поэтому при нагревании происходит сжатие материала на 9% его объема. Фазовый переход и, следовательно, растрескивание можно предотвратить путем добавления 10–20% CaO , MgO или Y_2O_3 . Эти добавки стабилизируют кубическую высокотемпературную модификацию ZrO_2 (устойчивую в отсутствие добавок лишь при температурах выше 2400°C). Образующиеся твердые растворы стабильны при гораздо более низких температурах, чем чистый ZrO_2 . Формулу твердого раствора на основе оксидов циркония и кальция можно записать в виде $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$. Такая запись предполагает, что замещение Zr^{4+} на Ca^{2+} идет с образованием кислородных вакансий (гл. 10). При циклическом нагревании – охлаждении стабилизированный диоксид циркония обратимо расширяется и сжимается. Фазовых переходов, разрушающих керамику, при этом не происходит. Такой диоксид циркония широко применяется в качестве твердого электролита в высокотемпературных электрохимических источниках тока и в кислородселективных электродах; применение стабилизированного диоксида циркония в качестве твердого электролита связано с высокой подвижностью в нем кислородных вакансий (гл. 13).

Циркон ZrSiO_4 имеет низкий коэффициент термического расширения, поэтому он выдерживает резкие колебания температуры. Этот материал используют для футеровки стекловаренных печей и в качестве формовочного песка. β -Глинозем — полиалюминат натрия состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot (7-9)\text{Al}_2\text{O}_3$ — образуется при взаимодействии Al_2O_3 , входящего в состав футеровки стекловаренных печей, с Na_2O , содержащимся в расплавленном стекле. В настоящее время β -глинозем вызывает повышенный интерес в связи с высокой подвижностью в нем ионов Na^+ . β -Глинозем используется в качестве твердого электролита в твердофазных электрохимических источниках тока нового типа (гл. 13).

Многие неоксидные материалы имеют весьма высокие температуры плавления. Тем не менее их использование в качестве огнеупоров ограничено возможным окислением и высокими финансовыми затратами на производство.

Один из наиболее перспективных в этом отношении материал — нитрид кремния Si_3N_4 , который можно использовать до температур $\sim 1400^\circ\text{C}$. При высоких температурах он сохраняет высокую прочность позволяет изготавливать из него лопасти турбин и подшипники, работающие при высоких температурах. Карбид кремния SiC широко распространенный материал, устойчивый на воздухе до $\sim 1700^\circ\text{C}$ (благодаря образованию защитной поверхностной пленки SiO_2). Его используют в качестве абразивных материалов (карборунд), нагревательных элементов электрических печей, при изготовлении массивных огнеупорных конструкций. Карборундовые огнеупорные материалы отличаются низкой пористостью, высокой теплопроводностью, они прекрасно выдерживают резкие колебания температуры. Отличный огнеупорный материал — синтетический графит, который весьма устойчив к действию шлаков и расплавленных металлов, за исключением металлов группы железа. Он обладает высокой прочностью, хорошей тепло- и электропроводностью. Эти свойства позволяют использовать синтетический графит в качестве

электродов промышленных печей. Дисицид молибдена MoSi_2 используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей, в которых создаются температуры до 1600°C . Устойчивость этого материала к окислению связана с образованием на воздухе защитной поверхностной пленки SiO_2 .

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ. СИАЛОНЫ – НИТРИДНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Нитрид кремния Si_3N_4 – инертный материал, который устойчив при более высоких температурах, чем многие металлические сплавы. Поэтому в последние годы он находит широкое применение как весьма эффективный высокотемпературный конструкционный материал для изготовления керамических лопаток газовых турбин. Одной из трудностей производства изделий из нитрида кремния как соединения с ковалентным характером химической связи является получение плотно спеченной керамики. В начале 70-х годов в США при изучении процессов спекания Si_3N_4 открыт совершенно новый класс химических веществ, который назван сиалонами. В состав этих веществ входят четыре элемента Si, Al, O, N (отсюда и название – сиалон), а также ряд других элементов, внедряющихся в кристаллическую решетку сиалонов. Сиалоны – оксонитридные фазы, структура которых построена из тетраэдров (Si, Al) (O, N) $_4$, сочлененных в трехмерный каркас. Некоторые сиалоновые фазы характеризуются прекрасными механическими свойствами и устойчивостью в условиях действия химических агрессивных сред при высоких температурах. Спекание сиалонов осуществляется более просто, чем спекание нитрида кремния. Несомненно, в ближайшее время эти материалы могут найти широкое применение.

Сиалоны представляют интерес и для кристаллохимиков. Многие из этих фаз изоструктурны известным силикатам, например:

- 1). YSiO_2N изоструктурен волластониту CaSiO_3 . Его кристаллическая

решетка состоит из бесконечных цепей $(\text{SiO}_2\text{N})_3^-$, аналогичных метасиликатным цепям $(\text{SiO}_3)_2^-$;

2). $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ или $\text{Y}_2\text{Si}[\text{Si}_2\text{O}_3\text{N}_4]$ изоструктурен акерманиту $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$;

3). $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ изоструктурен апатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$;

4). $\text{Li}_2\text{SiAlO}_3\text{N}$ – кристобалитоподобная фаза, в которой ионы Li^+ занимают междоузлия в каркасе кристобалитоподобной структуры.

Совсем недавно было найдено, что некоторые композиции в системе $\text{MgO}—\text{Si}_3\text{N}_4$ могут быть получены в стеклообразном состоянии. Поскольку добавление небольших количеств нитрида в оксидные стекла ведет к повышению температуры стеклования T_g , новые стеклообразные материалы, содержащие большое количество нитрида кремния, могут также иметь весьма интересные свойства, например могут быть устойчивыми при высоких температурах.

ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К огнеупорным материалам относятся такие керамические изделия, которые сохраняют свои механические свойства при высоких температурах и достаточно хорошо сопротивляются воздействию различных реагентов (газов, расплавленных шлаков и металлов). Они оцениваются следующими свойствами:

1. Огнеупорность – температура разложения изделий.
2. Механическая прочность.
3. Термическая устойчивость – сопротивление к резким перепадам температуры.
4. Химическая стойкость – стойкость к воздействию химических реагентов.

Огнеупорные изделия изготавливаются из смеси различных компонентов, которые не имеют определенной температуры плавления, т.к.

переходят из твердого состояния в жидкое в интервале температур.

Сырьем для производства огнеупоров являются:

1. SiO_2 – кремнезем.

В зависимости от температуры протекают следующие превращения

$\beta\text{-кварц} \rightleftharpoons \alpha\text{-кварц} \rightleftharpoons \alpha\text{-тридимит} \rightleftharpoons \alpha\text{-кристобалит} \rightleftharpoons \text{жидкость}$

573 870 1470 ~1763

2. Al_2O_3 – глинозем.

Наиболее устойчивые модификации

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{расплав}$

300-930 930-1200 2050

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – кубическая решётка

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – ромбоэдрическая решётка

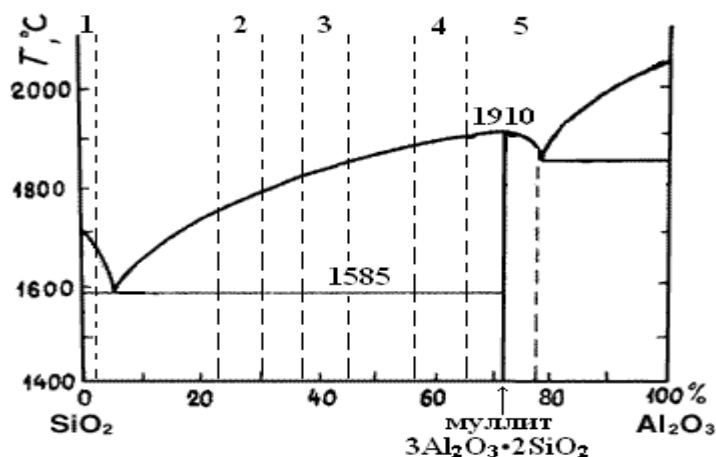
3. CaO , MgO .

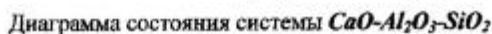
Образуют различные химические соединения с SiO_2 , Al_2O_3 при высоких температурах типа $x\text{MeO} \cdot y\text{SiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$.

I. Простые огнеупоры

Все простые огнеупорные материалы получают исходя из диаграмм

$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$





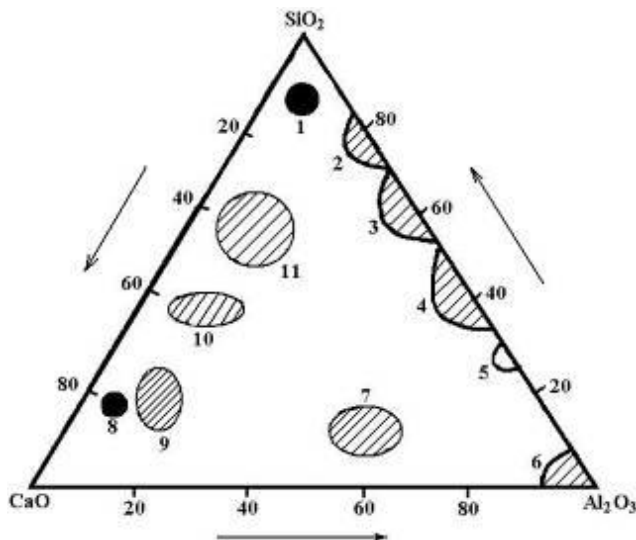
1	Дунаев	SiO ₂	0,6%	Al ₂ O ₃	2%	CaO	20%	температура	1600
---	--------	------------------	------	--------------------------------	----	-----	-----	-------------	------

1. Динас SiO_2 – 96%, Al_2O_3 – 2%, CaO – 2%, огнеупорность 1690–1720°C
2. Полукислые огнеупоры SiO_2 – ~80%, Al_2O_3 – ~20%, огнеупорность 1630–1700°C
3. Шамот SiO_2 – 60%, Al_2O_3 – 40%, огнеупорность 1600–1770°C
4. Высокоглинозёмистые огнеупоры SiO_2 – 40%, Al_2O_3 – 60%
5. Плавленый муллит SiO_2 – 28%, Al_2O_3 – 72%
6. Корундовые огнеупоры, огнеупорность >1950°C
7. Глинозёмный цемент SiO_2 – 10%, Al_2O_3 – 50%, CaO – 40%
8. Известковые огнеупоры SiO_2 – 22%, Al_2O_3 – 3%, CaO – 70%
9. Портландцемент SiO_2 – 20%, Al_2O_3 – 10%, CaO – 70%

10. Основные шлаки

11. Кислые шлаки

Диаграмма в более простом варианте



II. Магнезиальные огнеупоры.

Они представляют собой высокоогнеупорные материалы, содержащие не менее 90% MgO . При хорошей огнеупорности (до $1900\text{--}2000^\circ\text{C}$) они обладают низкой термостойкостью. Однако чистая переплавленная в электропечах MgO обладает высокой огнеупорностью (до 2800°C), высокой термостойкостью и химической стойкостью к расплавленным силикатам.

III. Специальные огнеупоры.

1. Хромо-магнезитовые (Cr_2O_3 , MgO , SiO_2), огнеупорность $\sim 2000^\circ\text{C}$. Используют при кладке сводов мартеновских печей и тиглей для плавки металлов.

2. Углеродистые огнеупоры. Изготовлены из графита. В восстановительной среде выдерживают до 3500°C , не разъедаются шлаками и силикатами.

3. Карборунд — технический SiC , огнеупорность до 2500°C . Применяются для плавления кварца, изготовления нагревателей в электропечах.

4. Изделия из ZrO_2 , огнеупорность до $2000^{\circ}C$. Применяются тигли из ZrO_2 для плавления кислых и щелочных расплавов.

5. Нитриды и карбиды некоторых элементов. Это особо огнеупорные материалы.

BN –	$3000^{\circ}C$	TaC+ZrC –	$3900^{\circ}C$
TiC+TiN –	$3200^{\circ}C$	TaC+HgC –	$4200^{\circ}C$

ХТО – ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

Способность металлов и сплавов растворять различные элементы позволяет при повышенных температурах создавать поверхностные слои измененного состава. Такая термическая обработка, при которой изменяется не только структура, но и состав поверхностных слоев называется химико-термической обработкой (ХТО). ХТО применяется для поверхностного упрочнения сталей, придания им жаростойкости, стойкости к абразивному износу, прочности, твердости и т.д. ХТО по сравнению с термической обработкой (ТО) обладает рядом преимуществ, уступая в производительности:

1. Независимость от внешней формы.
2. Большие различия между свойствами поверхности и сердцевины.
3. Возможность устранить последствия перегрева деталей.

Насыщение поверхностного слоя элементами или создание защитных покрытий может быть осуществлено различными способами.

- I. Диффузионное насыщение (из твердых, жидких и газовой фаз).
- II. Адгезионные (плазменные, ионная имплантация, металлизация в вакууме).
- III. Электрохимические (осаждение металлов, сплавов, анодирование).
- IV. Химические (оксидирование, хромирование, фосфатирование, контактное вытеснение).

По виду насыщающего элемента различают следующие процессы:

1. Цементация – насыщение поверхности стали углеродом для создания твердого поверхностного слоя. При твердой цементации детали погружают в древесный уголь, в который добавляют до 30% Na_2CO_3 , BaCO_3 либо K_2CO_3 . процесс ведут при $950-1050^\circ\text{C}$. За 4-6 часов образуется поверхностный слой порядка 1 мм. При газовой цементации (наиболее массовое производство) в закрытый контейнер погружают детали, подают газ (CO , CH_4 , C_2H_6 и т.д.) и проводят цементацию при $930-970^\circ\text{C}$. Цементацию проводят так, чтобы концентрация C в поверхностном слое не превышала 1,1-1,2% (структура аустенита). При последующей закалке получают твердый и износоустойчивый слой при мягкой сердцевине.

2. Азотирование – насыщение стали азотом. Детали после азотирования приобретают высокую твердость и, в отличие от цементации, азотирование проводят уже готовых деталей, а не заготовок, т.к. размеры деталей практически не изменяются. Азотирование проводят в закрытой печи при $500-600^\circ\text{C}$ в атмосфере NH_3 . На поверхности образуются нитридные фазы переменного состава. Для получения слоя 0,5 мм необходимо 30-40 часов (низкая температура).

3. Цианирование (нитроцементация) – насыщение поверхности C и N . Проводят из твердых, жидких и газовых сред, содержащих соединения CN -. Получают слои имеющие высокое сопротивление износу и стойкость к коррозии в растворах и газах.

4. Диффузионная металлизация – процесс насыщения поверхностей сталей различными металлами (Cr , Al , Mo , Ti , V , W) и неметаллами (Si , B). Процессы проводят в твердой, жидкой или газовой фазе. При твердой металлизации процесс ведут в смеси ферросплавов и активаторов (NH_4Cl , NH_4F) при $900-1100^\circ\text{C}$. При жидкой металлизации наносят слои погружением в расплав металлов (Al) или солей ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) для борирования с различными добавками. Газовую металлизацию проводят в среде летучих хлоридов металлов (AlCl_3 , TiCl_4 и т.д.). Одним из основных свойств образованных слоев является их высокая жаростойкость (алитирование,

хромирование стали) или высокая износостойкость (борирование стали).

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (КОМПОЗИТЫ)

Композиты – многокомпонентные материалы, состоящие из основы (матрицы), армированной наполнителем.

Используют матрицы следующих видов:

- полимерная (эпоксидная, полиэфирная, фенолформальдегидная)
- металлическая (Al, Mg, Ni)
- углеродная
- керамическая

В качестве наполнителей применяют:

- волокна (стеклянное, органическое, углеродное, борное, SiC)
- нитевидные кристаллы (Al_2O_3 , BeO, Si_3N_4 , B_4C , AlN)
- тонкодисперсные частицы (оксиды, карбиды, нитриды)

Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств или материалы с заданными свойствами.

Армирующие наполнители воспринимают основную долю нагрузки композита. По структуре наполнители композиты подразделяют на:

- волокнистые (волокна и нитевидные кристаллы)
- слоистые (пленки, пластинки, слоистые наполнители)
- объемные
- дисперсные (наполнители – тонкодисперсные частицы)

Матрицы в композитах обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжения в наполнителе, определяет тепло-, влаго-, огне- и химстойкость.

Области использования: конструкционные, теплозащитные, антифрикционные, электротехнические материалы, машиностроение, металлургия, спортивное снаряжение.

Способы изготовления композитов

1. Осаждение матрицы на наполнитель (для металлических волокнистых композитов). Каркас из наполнителя пропитывают расплавом металла под давлением, либо осаждают материал матрицы электрохимически или напылением. Далее – пропитка и прессование.

2. Выращивание наполнителя в матрице (для полимерных и металлических волокнистых и слоистых композитов). Так получают жаропрочные сплавы на основе Ni и Co, вводя в матрицу интерметаллиды Ni_3Al , Ni_3Ti или карбиды TiC, WC, а также наполнение пластмассами.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Наиболее широко распространены полимерные и металлические волокнистые композиты, имеющие удельную прочность и модули упругости в 2-5 раз большими, чем у основных современных конструкционных материалов. Армирование сплавов Al волокнами В, улучшает механические характеристики и увеличивает температуру эксплуатации до 450-500°C. Армирование проволокой из молибдена и вольфрамоникелевых сплавов повысит их жаропрочность на 200-300°C (до 1300-1350°C).

Композиты на основе углерода сочетают низкую плотность с высокой теплопроводностью, электропроводностью, химической стойкостью, постоянством размеров при перепаде температур. Введение ThO_2 или ZrO_2 в металлические сплавы позволит получить жаростойкие материалы, работающие под нагрузкой.

Перспективное направление – армирование материалов нитевидными кристаллами – «усами» из BeO, SiC, Al_3N_4 и графита диаметром 1-30 мкм длиной 0,3-15 мм. Эти усы вследствие малого диаметра бездефектны и материал обладает высокой прочностью.

ОБЩИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Восстановление металлов из оксидов и солей

В основе данного метода, охватывающего широкий круг реакций, лежит восстановление выбранного металла каким-либо восстановителем в газообразной или жидкой фазе. Реакции в твердой фазе не получили широкого распространения вследствие трудностей, возникающих при разделении продуктов реакции и непрореагировавших исходных веществ.

Восстановителями могут быть вещества в различных агрегатных состояниях, в том числе и твердом состоянии. В последнем случае крайне желательно, чтобы продукты реакции находились в другом агрегатном состоянии (жидком или газообразном). Применение восстановителей в различных агрегатных состояниях приводит и к различию в кинетических характеристиках системы, что, безусловно, следует учитывать при проведении синтеза.

Чаще всего металлы получают из их оксидов или сульфидов, поскольку, с одной стороны, многие руды представляют собой либо оксиды, либо сульфиды металлов, и, с другой стороны, термодинамика и кинетика подобных реакций достаточно хорошо изучены.

Как уже неоднократно упоминалось, возможность протекания реакции восстановления зависит от соотношения изобарно-изотермических потенциалов конечных и начальных продуктов реакции. Чем больше их разница, тем вероятнее протекание реакции. Зависимость ΔG_{298}^0 для некоторых оксидов от температуры представлена на рисунке.

Из рисунка видно, что чем ниже линии $\Delta G_{298}^0 = f(t)$, тем устойчивее оксид и тем сильнее восстановительная способность свободного металла.

Для сравнения на рисунке приведена зависимость ΔG^0 от температуры для реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ (пунктирная линия). Из рисунка видно, что наиболее активным восстановителем является кальций, водород же способен

восстанавливать далеко не все металлы из их оксидов.

В табл. 5 приведены справочные данные о стандартных изобарно-изотермических потенциалах (ΔG_{298}^0) образования некоторых оксидов, сульфидов и галогенидов.

Чаще других для непосредственного восстановления металлов из их оксидов применяется один из достаточно сильных восстановителей — алюминий. Металлотермические реакции довольно подробно описаны в литературе, поэтому останавливаться на условиях их протекания нет большой необходимости.

Однако следует заметить, что синтезировать достаточно чистые металлы таким путем, как правило, не удастся. Дальнейшая очистка требует существенных затрат времени и энергии, что приводит к нерентабельности применения данного метода для получения чистых металлов. Металлотермию, по-видимому, следует применять только в тех случаях, когда другие методы не в состоянии обеспечить получения металла или когда чистота металла не играет существенной роли.

Более выгодно применение восстановителей, находящихся в другом агрегатном состоянии, в частности в газообразном, ибо продукты окисления, появляющиеся в результате проведения восстановления металла из оксидов, легко удаляются из зоны реакции, смещая равновесие в сторону получения металла.

Как уже упоминалось, возможно, применение восстановителей и в твердом состоянии в том случае, если продукты реакции получаются в газообразном или жидком состоянии.

При проведении синтезов в подобных системах необходимо обращать особое внимание на кинетику удаления продуктов реакции из твердой фазы, применяя соответствующие условия синтеза.

Естественно, что процесс восстановления возможен только в тех случаях, которые разрешены термодинамикой.

Проводя восстановление подобного вида, нужно помнить, что с

уменьшением степени окисления металла в оксиде прочность связи металл-кислород возрастает, в результате чего могут возникнуть условия, при которых восстановление.

Например, водородом, остановится на какой-либо ступени окисления металла, т.е. образуется не свободный металл, а оксид в более низком состоянии окисления металла.

Таблица 5 Стандартные изобарно-изотермические потенциалы (ΔG_{298}^0) (кДж/моль) образования некоторых оксидов, галогенидов и сульфидов

Вещество	$-\Delta G_{298}^0$	Вещество	$-\Delta G_{298}^0$	Вещество	$-\Delta G_{298}^0$
Оксиды		Оксиды		Галогениды	
Ag ₂ O	10,5	MoO ₃	668,7	AgBr	97,6
Al ₂ O ₃	1583,8	Na ₂ O	379,6	AgCl	109,8
As ₂ O ₃	569,8	Nb ₂ O ₃	1772,4	AgF	186,5
As ₂ O ₅	773,0	Nb ₂ O ₅	1766,5	AgI	66,2
BaO	511,2	Nb ₂ O ₄	1516,8	AlF ₃	1433,0
BaO ₂	584,5	NiO	212,0	AlCl ₃	629,8
BeO	579,0	PbO	189,0	AlI ₃	314,3
B ₂ O ₃	1195,0	PbO ₂	217,9	AuF	58,7
Bi ₂ O ₃	494,4	Rb ₂ O	293,3	AuCl	19,7
CaO	605,0	Re ₂ O ₇	1050,4	AuF ₃	297,5
Ce ₂ O ₃	1709,5	SnO	257,3	AuCl	49,0
CeO ₂	1026,6	SnO ₂	520,8	BaF ₂	1139,7
CdO	228,8	Sb ₂ O ₃	636,9	BaCl ₂	798,6
CoO	215,4	Sb ₂ O ₅	866,1	BeF ₂	988,8
Co ₃ O ₄	765,2	SeO ₂	171,8	BeCl ₂	446,2
Cr ₂ O ₃	1060,9	SeO ₃	84,2	CaF ₂	1177,8
CrO ₃	505,7	SiO ₂	857,7	CaCl ₂	750,4
Cu ₂ O	148,3	SrO	574,9	CaI ₂	529,6
CuO	128,2	Ta ₂ O ₅	1915,2	CdF ₂	652,0
Fe ₂ O ₃	743,3	TeO ₂	264,8	CdCl ₂	344,8
GeO	209,9	TiO ₂	890,4	CdBr ₂	297,5
GeO ₂	502,8	VO	404,8	CdI ₂	204,0
HgO	58,7	V ₂ O ₃	1150,5	CrCl ₂	357,0
HfO ₂	1154,6	VO ₂	1320,3	CrI ₂	230,0
In ₂ O ₃	831,7	V ₂ O ₅	1428,8	CrCl ₃	446,6
La ₂ O ₃	1707,8	UO ₂	1033,7	CeCl ₃	985,5

Li ₂ O	562,7	WO ₂	534,6	CoCl ₂	270,2
MgO	570,3	WO ₃	765,1	CuF	230,5
MnO	363,3	ZnO	321,4	CuCl	119,4
Mn ₂ O ₃	882,6	ZrO ₂	1044,56	CuBr	102,2
MnO ₂	465,9			CuI	71,2
Mn ₂ O ₇	544,7			CuCl ₂	172,2
MoO ₂	536,0			CuF ₂	492,7
Галогениды		Галогениды		Сульфиды	
MoI ₂	54,5	TiCl	185,2	Ag ₂ S	40,6
NiF ₂	611,3	TiI	125,3	Bi ₂ S ₃	153,4
NiCl ₂	259,4	TiCl ₃	293,3	CdS	140,8
NaF	547,2	VCl ₂	397,6	CoS	84,6
NaCl	385,1	VC ₁₃	515,0	CoS ₂	137,4
NaBr	349,5	UF ₄	1836,5	Co ₂ S ₄	323,9
NaI	285,8	WI ₂	10,5	CuS	53,6
PbF ₂	628,5	ZnF ₂	714,4	Cu ₂ S	86,3
PbCl ₂	314,6	ZnCl ₂	571,1	FeS	100,6
PbBr ₂	262,3	ZnBr ₂	313,0	FeS ₂	163,0
PbI ₂	176,4	ZnI ₂	212,0	Fe ₂ S ₂	281,1
PbCl ₄	356,0	ZrF ₄	1812,6	GeS	70,0
RbCl	408,1	ZrCl ₄	976,3	GeS ₂	187,7
RbI	329,3			HgS	49,0
SrF ₂	1182,4			MnS	218,3
SrBr ₂	709,4			MnS ₂	232,5
SbCl ₃	324,3			MoS ₂	226,3
SeCl ₄	859,0			NiS	79,6
ThF ₄	2004,5			Ni ₂ S ₃	197,3
ThCl ₄	1106,2			PbS	98,9
TiCl ₂	469,7			Sb ₂ S ₃	156,3
TiCl ₃	665,8			SnS	98,5
TiI ₄	381,3			Tl ₂ S ₃	93,9
TiBr ₄	590,8			WS ₂	204,1
TiCl ₄	754,0			ZnS	198,6

Восстановление галогенидов (кроме фторидов) или сульфитов водородом протекает обычно с большим трудом, чем восстановление оксидов, так как изменение изобарно-изотермического потенциала при образовании галогеноводородов или сероводорода гораздо менее благоприятно, нежели при образовании воды, в чем можно убедиться,

проанализировав нижеприведенные данные.

Соединение	H ₂ O	H ₂ S	HF	HCl	HBr	HI
$-\Delta G_{298}^0$	228.8	33.5	270.3	95.3	53.6	-1.3

Кроме того, применение галогенидов в качестве восстанавливающихся объектов не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с оксидами, ибо безводные галогениды получаются газ оксидов (особенно тугоплавких), как правило, с большим трудом. Использовать галогениды, вероятно, целесообразно только тогда, когда образование низшего оксида затрудняет полное восстановление. Так, например, V₂O₄ восстанавливается водородом только до VO и то при высоких температурах (~1700°C). Получение же металла если и возможно, то при еще больших температурах и повышенном давлении. В то же время VCl₃ или VCl₄ восстанавливается водородом до металла. С помощью восстановления водородом можно получить достаточно чистые металлы, так как сам водород легко получается в чистом состоянии; при этом водород не образует мешающих побочных продуктов и без труда может быть удален откачиванием при нагревании.

Иногда вместо водорода используют оксид углерода или аммиак. Восстановление с помощью оксида углерода (II) начинается часто при более низкой температуре, чем с помощью водорода (оксид железа восстанавливается угарным газом при температуре меньшей 240°C). Однако в большинстве случаев образующийся металл катализирует побочную реакцию $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$, что приводит к неизбежному выделению углерода и загрязнению металла, если процесс проводить при температуре не ниже 1000°C. Лишь немногие металлы не оказывают каталитического действия на реакцию диспропорционирования оксида углерода, например, серебро, медь, свинец, сурьма и висмут.

Применение аммиака в качестве восстановителя ограничено системами, в которых исключается образование устойчивых нитридов

(системы с кобальтом, никелем, висмутом).

До сих пор мы рассматривали реакции, протекающие в отсутствие растворителя. Однако восстановление металлов из их солей может осуществляться и путем применения так называемых гидрометаллургических (или сольвометаллургических, если реакция идет не в водном растворе) процессов. В основе подобного вида синтезов металлов лежит ряд напряжения металлов и, в частности, общеизвестное следствие из него, говорящее о возможности вытеснения каждым предыдущим металлом этого ряда любого последующего металла из его соли. При проведении реакций восстановления в водных растворах (особенно подкисленных) нужно помнить, что в присутствии металлов сильных восстановителей ионы гидроксония восстанавливаются до водорода. Протекание окислительно-восстановительной реакции, как известно, зависит не только от активности самого восстановителя (металла или его амальгамы), но также от активности связанного иона. В качестве металлов-восстановителей в водном растворе прежде всего имеют значение цинк, кадмий, алюминий и магний, а также амальгамы щелочных и щелочноземельных металлов. Названные металлы образуют в большинстве случаев легкорастворимые соли, редко мешающие выделению и дальнейшей очистке восстановленного металла. Вследствие легкой восстанавливаемости иона водорода такие сильные восстановители, как натрий, калий или кальций в водном и даже спиртовом растворе почти не применимы. Однако жидкий аммиак растворяет эти металлы без изменения степени окисления и в отсутствие катализатора реагирует с ними лишь крайне медленно с выделением водорода. Восстановление в этих условиях в большинстве случаев протекает настолько гладко, что избыток восстановителя не требуется. Реакционная способность калия и натрия, растворенных в жидком аммиаке, примерно одинакова; раствор кальция по сравнению с ними во многих случаях оказывается более реакционноспособным. Взаимодействие калия с галогенидами металлов в жидком аммиаке чаще всего ведет к образованию свободного металла,

который выделяется в очень тонко измельченной форме или образует с избытком восстановителя интерметаллическое соединение. Часто выделившиеся металлы (никель, железо, марганец, серебро) катализируют разложение избыточного восстановителя на щелочной амид и водород.

Вытеснение менее активных металлов металлами более активными осуществляется и в средах, содержащих алкилы металлов. Например, диметилртуть $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ реагирует с литием, натрием, магнием или алюминием с выделением металлической ртути и образованием алкилов соответствующих металлов.

Из рассмотрения окислительно-восстановительных потенциалов многих систем можно заключить, что лишь небольшая часть восстановителей-неметаллов может быть пригодна для восстановления некоторых металлов из растворов их солей. Нужно заметить, что такие окислительно-восстановительные системы во многих случаях необратимы и непосредственно измеряемые потенциалы не всегда совпадают с рассчитанными по термодинамическим данным. Метастабильный характер участвующих в реакции ионов и связанное с этим замедление реакции часто устраняют катализаторами, например тонкоизмельченным палладием.

Таблица 6 Стандартные электродные потенциалы (φ^0) некоторых неметаллов в водных растворах

Реакция	φ^0 , В	
	pH0	pH14
$\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{S} + 2\bar{e}$	– 0,55	–
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	– 0,50	– 1,57
$\text{HS}_2\text{O}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\bar{e}$	– 0,23	– 1,13
$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	– 0,20	– 1,12
$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\bar{e}$	+ 0,15	– 0,90
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	+ 0,14	– 0,48
$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	– 0,20	– 1,0
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	+ 0,06	– 1,11
$\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	+ 0,19	– 0,59
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	– 0,49	–
$2\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e}$	+ 0,20	– 0,90
$2\text{NH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$	– 0,05	– 1,05
$\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$	– 0,23	–
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	+ 0,68	– 0,07
$\text{HNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e}$	+ 0,93	+ 0,01

В табл. 6 приведены наиболее употребительные в водных растворах восстановители, окислительный потенциал (φ^0) которых позволяет восстанавливать некоторые (металлы из их солей). Значения φ^0 рассчитаны по отношению к водородному электроду при 25°C для водных растворов с активностью ионов водорода, равной единице. Для сравнения стандартные окислительные потенциалы приведены в таблице при двух значениях pH раствора (0 и 14). Интервал значений φ^0 для систем, приведенных в таблице, колеблется от –1,57 В до +0,93 В, в то время как для систем М/М⁺ (табл. 7) интервал значений φ^0 находится в пределах от –3,02 В (для системы Li/Li⁺) до + 1,68 В (для системы Au/Au⁺). С одной стороны, это говорит о том, что часть металлов ($\varphi^0 < -1,57$ В) может быть восстановлена восстановителями-неметаллами. С другой стороны, очевидно, что далеко не все металлы могут быть восстановлены таким путем. Из таблицы видно, что если в процессе окисления-восстановления участвуют ионы Н⁺ или ОН[–], окислительный потенциал сильно зависит от кислотности среды, как это и следует из

термодинамических характеристик окислительно-восстановительных процессов. Кроме того, φ^0 часто изменяется при введении комплексообразователя и образования осадка. Данное обстоятельство нужно иметь в виду при получении металлов с применением восстановителей.

Таблица 7. Стандартные электродные потенциалы (φ^0) некоторых металлов в водных растворах

Реакция	φ^0 , В	Реакция	φ^0 , В
$\text{Cs}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Cs}^+ + \bar{e}$	- 3.02	$\text{Tl}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + \bar{e}$	- 0.33
$\text{Li}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \bar{e}$	- 3.02	$\text{Co}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\bar{e}$	- 0.28
$\text{Rb}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Rb}^+ + \bar{e}$	- 2.92	$\text{Ni}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e}$	- 0.25
$\text{K}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \bar{e}$	- 2.92	$\text{Sn}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\bar{e}$	- 0.14
$\text{Ba}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\bar{e}$	- 2.90	$\text{Pb}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\bar{e}$	- 0.13
$\text{Ca}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2e^-$	- 2.87	$\text{Fe}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\bar{e}$	- 0.04
$\text{Sr}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2e^-$	- 2.89	$\text{H}_2\text{газ} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	0.0
$\text{Na}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \bar{e}$	- 2.71	$\text{Bi}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + 3\bar{e}$	0.2
$\text{La}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{La}^{3+} + \bar{e}$	- 2.40	$\text{Sb}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+} + 3\bar{e}$	0.2
$\text{Mg}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\bar{e}$	- 2.34	$\text{Cu}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$	0.34
$\text{Al}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\bar{e}$	- 1.67	$\text{Cu}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \bar{e}$	0.52
$\text{Mn}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\bar{e}$	- 1.05	$\text{Hg}_{\text{ж}} \rightleftharpoons \text{Hg}_{22}^{2+} + 2\bar{e}$	0.80
$\text{V}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + 3\bar{e}$	- 0.83	$\text{Pd}_{\text{ТВ}} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 2\bar{e}$	0.82
$\text{Zn}_{\text{ТВ}} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	- 0.76	$\text{Ag}_{\text{ТВ}} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + e^-$	0.80
$\text{Cr}_{\text{ТВ}} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e^-$	- 0.71	$\text{Hg}_{\text{ж}} \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2e^-$	0.85
$\text{Fe}_{\text{ТВ}} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	- 0.44	$\text{Au}_{\text{ТВ}} \leftrightarrow \text{Au}^{3+} + 3e^-$	1.42
$\text{Cd}_{\text{ТВ}} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e^-$	- 0.40	$\text{Au}_{\text{ТВ}} \leftrightarrow \text{Au}^+ + e^-$	1.68

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

Для получения многих металлов в достаточно чистом виде целесообразно применение более сильных восстановителей, нежели водород, оксид углерода, другие металлы и т. д. К числу таких восстановителей относится катод электролитической ячейки, обеспечивающий взаимодействие катиона практически любого металла с электронами. Все металлы могут быть выделены на катоде при соответствующих условиях.

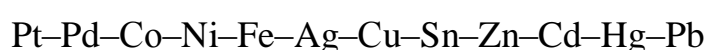
Для разряда какого-либо катиона и выделения его на катоде в виде металла требуется приложить к катоду такой потенциал, который преодолел бы стремление ионов переходить в раствор под влиянием присущего каждому из них электрического поля. Поэтому, теоретически электролиз возможен только тогда, когда наложенное напряжение превышает собственную электродвижущую силу гальванической пары хотя бы на очень малую величину. Следовательно, низший предел потенциала, необходимого для электроосаждения катионов, например, из однонормальных растворов, определяется рядом напряжений.

Минимальный потенциал, достаточный для разряда ионов, называют «потенциалом разложения». Фактически же истинный потенциал разряда ионов вследствие влияния различных причин превышает абсолютную величину собственного равновесного потенциала данного электрода, и поэтому ряд напряжений (или ряд активности) металлов дает лишь теоретический низший предел, но не реальную величину потенциала разряда. Однако ряд напряжений позволяет оценивать величину прилагаемого потенциала разложения и последовательность осаждения металлов на катоде, не говоря уже о том, что помощью этого ряда можно предсказывать и возможность вытеснения одного металла другим из растворов солей второго металла.

В табл. 7 приведены стандартные электродные потенциалы некоторых металлов (φ^0) в водных растворах при активности катионов, равной единице, и при 25°C. Поскольку стандартные электродные потенциалы приведены в таблице для активности катионов, равной единице при 25°C, необходимо иметь в виду, что водород должен выделяться прежде всех металлов с $\varphi^0 < 0$ только из растворов с активностью ионов водорода, равной единице, т. е. при $pH=0$. В том случае, если раствор нейтральный, должны выделяться металлы с $\varphi^0 < -0,41$ В. При выделении металлов электролизом из водных растворов следует учитывать явление, обычно называемое перенапряжением водорода. Под перенапряжением понимают разность между экспериментальным и

теоретическими значениями потенциала выделения водорода. Известно достаточно много теорий, пытающихся объяснить перенапряжение, но до сих пор единого взгляда на происхождение этого явления нет. Перенапряжение выделения водорода зависит от многих факторов природы материала катода, чистоты его поверхности, природы и концентрации электролита, плотности тока, температуры и т. д. При синтезе, однако, важно представлять себе, насколько сильно изменяет вероятность осаждения металлов из водного раствора для реакции $\text{H}_2(\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \bar{e}$ сдвиг ϕ_0 в сторону более отрицательных значений.

Остановимся на влиянии материала электрода. Высокое перенапряжение наблюдается на ртутных, свинцовых, кадмиевых, цинковых катодах. Наименьшее – на металлах VIII группы Периодической системы. Считают, например, что на платинированной (черненой) платине оно близко, к нулю, в то время как на ртутном катоде в однонормальном растворе соляной кислоты при плотности тока примерно равной 10^{-4}А/см^2 потенциал сдвигается примерно на 0,9 В от равновесного потенциала водородного электрода в этом растворе. Найдено что на катодах из разных металлов перенапряжение водорода при равной плотности тока возрастает в ряду



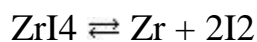
При получении металлов путем электролиза это свойство иона водорода можно использовать, ибо оно уменьшает количество электричества, расходуемое на ненужное восстановление водорода. Так обстоит дело, например, при катодном восстановлении цинка из водных растворов его солей. Поскольку равновесный потенциал цинка отрицательнее равновесного потенциала водорода, восстановление цинка возможно только вследствие высокого перенапряжения восстановления ионов водорода на катоде. Поэтому на восстановление водорода расходуется небольшое количество электричества и электролитическое восстановление цинка становится

практически выгодным.

Чаще все же активные металлы получают электролизом расплавов. Следует заметить, что ряд напряжений, предложенный для водных растворов, при работе с расплавами практически неприменим, в связи с тем, вероятно, что потенциалы выделения металлов существенно зависят от природы противоположно заряженного иона. Приведем несколько примеров практического применения электролиза расплавов для получения металлов.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ

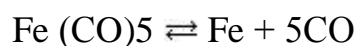
Анализируя данные табл. 5 (см. выше), можно заметить, что прочность галогенидов металлов уменьшается от фторидов к иодидам, причем ΔG_{298}^0 образования некоторых иодидов не превышает десятков единиц кДж/моль. Это позволяет предположить, что при благоприятных условиях возможна диссоциация иодида металла на исходный металл и йод. Аналогично могут вести себя и другие соединения металлов с небольшими отрицательными значениями ΔG_{298}^0 . Как отмечалось ранее, при диссоциации наблюдается сильное возрастание энтропии ($\Delta S > 0$), в то время как энтальпия изменяется незначительно (ΔH близко к нулю). Поэтому с ростом температуры ΔG уменьшается и при некотором значении температуры становится меньше нуля. Кроме того, имеет значение и летучесть иодидов. В ряде работ было показано, что иодид циркония ZrI_4 , переведенный в парообразное состояние (температура сублимации 431°C при давлении $101,33 \cdot 10^3$ Па), термически разлагается на наковленной проволоке при температуре 1800°C :



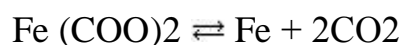
Элементарный цирконий осаждается на раскаленной проволоке, а йод остается в реакционном сосуде. Осаждение циркония на вольфрамовой нити

начинается при 1300°C, а при 1800°C в случае точного соблюдения рекомендованных технических условий (толщина нити, сила тока и т. д.) образуются стержни очень чистого ковкого циркония, причем часто наблюдается образование монокристаллов. Подобным методом можно получить ряд металлов, обладающих очень высокой температурой плавления. Например, удалось выделить кроме циркония титан, кремний, гафний и торий из иодидов, вольфрам, молибден и титан из паров хлоридов. Термическое разложение можно проводить иногда также в электрической дуге или в тлеющем разряде. Этим методом, например, из смеси SiHCl_3 и SiCl_4 с водородом был получен чистейший кремний в виде монокристалла.

Достаточно легко разлагаются и карбонилы металлов. Так, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (температура кипения 105°C) разлагается при нагревании в соответствии с уравнением:

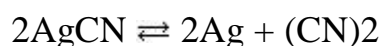


Полученное таким образом карбонильное железо при соответствующей чистоте исходного вещества практически свободно от всех посторонних элементов, кроме небольших примесей C и O, образующихся в результате побочных реакций. Распад карбонила начинается на поверхности железа уже при 60°C, а индифферентной стенке металл начинает выделяться при 40°C; в свободном газовом пространстве пентакарбонил железа распадается только при температурах выше 180°C. На гладкой стенке металл осаждается в компактной форме в виде зеркала, в то время как при разложении в газовом пространстве образуется металл в дисперсном состоянии. Тонкий порошок железа образуется также при термическом разложении его оксалата по реакции:



Аналогичная картина наблюдается для карбонила никеля Ni(CO)_4 , разложением которого при температуре 180–200°C получают никель высокой степени чистоты.

Серебро и ртуть могут быть получены разложением соответствующих цианидов AgCN и Hg(CN)_2 при температуре порядка 400°C:



Для получения ряда металлов путем термического разложения их соединений часто применяют глубокий вакуум, ибо при реакциях в большинстве случаев имеет место непрерывное, хотя и небольшое по количеству, выделение газа. В частности, осторожным разложением NaN_3 при температуре 275° в высоком вакууме можно получить небольшие количества, очень чистого Na. Получение бария осторожным термическим разложением $\text{Ba(N}_3)_2$ сопровождается образованием нитрида, поэтому лучше применять восстановление оксида бария алюминием при температуре около 1050°C и затем отгонять барий в вакууме при 1100-1200°C.

МЕТАЛЛУРГИЯ

Металлургия в общем виде занимается получением металлов и сплавов. Исторически сложилась промышленная классификация металлов на 2 основные группы: чёрные и цветные. К чёрным металлам относятся железо и его сплавы (чугун, стали, ферросплавы), а также марганец и хром. Все остальные металлы объединены в общую группу цветных, из которых выделяют:

- лёгкие (Al, Mg, Ti)
- тяжёлые (Cu, Ni, Pb, Zn, Sn)
- малые (Co, Cd, Mo, W, Hg, Bi)
- благородные (Au, Ag, Pt и Pt*)

– редкие и радиоактивные

Среди всех металлов особое место занимают железо и его сплавы, с которыми неразрывно связаны развитие материальной культуры и технологический прогресс.

Современная чёрная металлургия является комплексной отраслью с высокой концентрацией производства. Она объединяет предприятия, охватывающие весь процесс от получения железных руд до получения проката, а также производство огнеупоров и коксохимию.

Чёрные металлы используются, в основном, как конструкционный материал во всех отраслях промышленности. Цветные металлы нашли широкое применение в новых отраслях промышленности: ракето- и авиастроении, радиотехнике и электронике, машиностроении.

ПРОИЗВОДСТВО ЧУГУНА

В настоящее время чугун получают путём восстановительной плавки специальной шихты в устройствах, которые называют доменные печи.

В состав шихты входят:

1. Железные руды
2. Топливо
3. Флюсы

1. Железные руды – основное сырьё для получения чугунов, которые по своему химическому составу разделяются на следующие группы:

а) Руды безводной окиси железа, красные железняки, основной минерал – гематит Fe_2O_3 . Содержание железа – 50-70%. Обладают хорошей восстанавливаемостью. Основные месторождения в России: Криворожское, КМА.

б) Руды водной окиси железа, бурые железняки, общая формула $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Основной минерал – лимонит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Содержание железа – 25-50%. Обладают хорошей восстанавливаемостью. Основные

месторождения: Тульское, Липецкое, Байкальское.

в) Руды магнитной окиси железа, магнитные железняки, основной минерал – магнетит Fe_3O_4 . содержание железа 50-60%. Основные месторождения: Урал, Сибирь.

г) Марганцевые руды, обладают повышенным содержанием Mn (30-55%), используют для выплавки ферромарганца. Основные месторождения: Северный Урал.

д) Хромовые руды – сырьё для производства феррохрома, содержат 35-70% Cr_2O_3 . Основные месторождения: Урал, Казахстан.

е) Комплексные руды. Кроме железа содержат Mn, Cr, Ti, V и др.

2. Топливо.

Основное топливо, которое используется в настоящее время в доменном процессе – кокс, который получают из коксующихся углей, запасы которых в мире быстро исчезают. Требования к составу кокса взять из соответствующей лекции.

Пылевидное топливо – измельчённый уголь. В настоящее время часть дефицитного кокса заменяют пылью, вдувая её в доменную печь.

Природный газ – высококалорийное топливо – смесь низших углеводородов – применяют для вдувания в доменные печи.

3. Флюсы.

Флюсы при доменной плавке совместно с окислами пустой породы и золой топлива образуют шлаки. Т.к. при доменной плавке сейчас большинство заводов работает ещё на коксе необходимо ошлаковать серу, вносимую с коксом и рудой. Для этого повсеместно применяют только основной флюс – известняк CaCO_3 . флюс должен быть достаточно прочным, иметь размеры 25-60 мкм, содержать минимум $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, S, P.

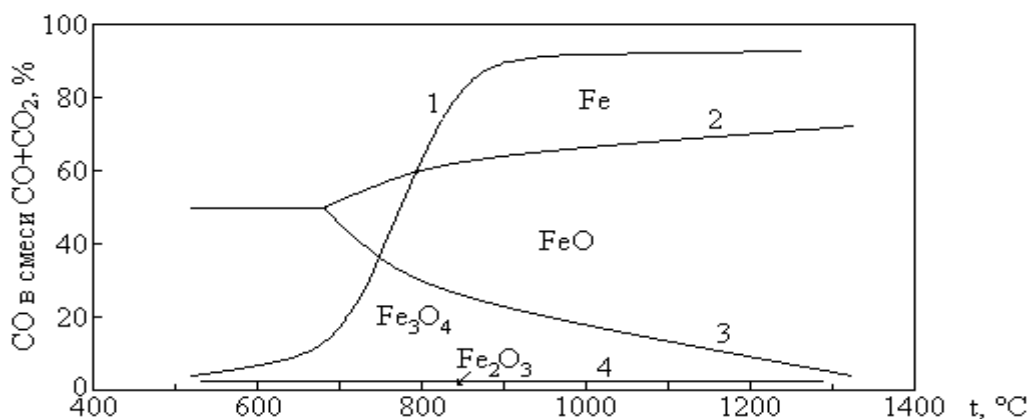
Доменный процесс является точной совокупностью разнообразных, физико-химических, механических и аэродинамических явлений. Он протекает в условиях движения твёрдых и плавящихся масс сверху вниз и встречного движения газов. Успешное выполнение этого сложного

непрерывного процесса тесно связано с конфигурацией доменной печи.

Доменная печь представляет собой шахтную печь, размеры каждой частей которой тесно связаны между собой для создания оптимальных условий плавки, основными из которых являются:

1. Плавное и устойчивое опускание шихтовых материалов

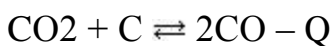
Поэтому восстановление Fe_2O_3 идет в верхней части домны. Другие окислы требуют более значительного содержания CO в газовой фазе, которое определяется по диаграмме равновесия железа и его окислов при восстановлении.



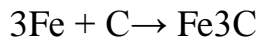
Линии на графике характеризуют следующие процессы: 1 – $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$; 2 – $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$; 3 – $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{CO}_2$; 4 – $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$

Термические условия данного процесса не позволяют получать чистое железо, т.к. в доменной печи создается сильная восстановительная среда, а температура в печи колеблется от 150°C до 180°C - 1900°C . Вследствие этого железо успевает насытиться углеродом.

В нижней части печи идет интенсивное горение кокса:



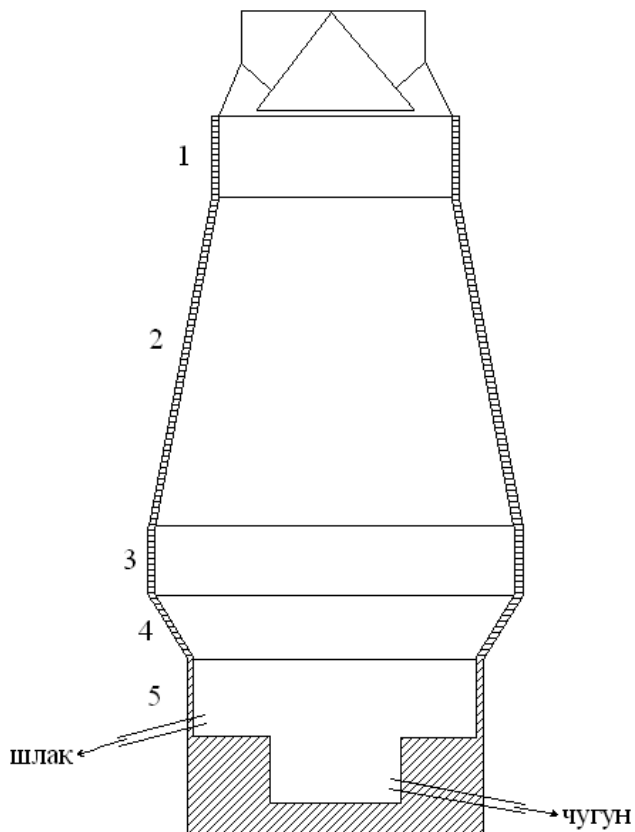
Восстановленное железо растворяет углерод:



смесь Fe_3C и Fe дает легкоплавкую смесь $T_{\text{пл}} = 1130^\circ\text{C}$, которая стекает в горн, проходя (как бы фильтруясь) через слой флюса.

2. Выгодное распределение встречного газового потока.
3. Усиленное развитие процессов восстановления и образования чугуна и стали.

Схема доменной печи 2700 м³



Рабочее пространство доменной печи состоит из: кокшника (1), шахты (2), распара (3), запечников (4) и горна (5)

Кокшник предназначен для распределения загружаемых в печь материалов и отвода поднимающихся газов. Распределение газового потока в печи в основном определяются начальным распределением шихты в

кокошнике.

На долю шахты приходится больше половины ($2/3$) высоты печи, и её профиль обеспечивает равномерное опускание шихты, их необходимое разрыхление. Значительная высота шахты позволяет осуществить тепловую и химическую обработку материалов поднимающимися газами, в первую очередь восстановление окислов железа.

Самая широкая часть печи - распар, предназначен для устранения возможных задержек шихты и уменьшает разгар футеровки, отделяя от стен поток горячих газов.

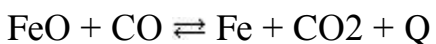
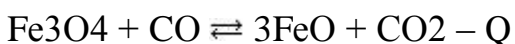
Ниже распара расположены заплечники. Они имеют обратную конусность соответствует уменьшению объема проплавляемых материалов при образовании чугуна и шлака.

В нижней части печи – горне осуществляются высокотемпературные процессы доменной плавки, горение кокса и образование доменного газа, взаимодействие между жидкими фазами, газом и раскаленным коксом, накопление жидких продуктов плавки (шлака и чугуна). Накопленные в горне жидкие продукты периодически выпускают из печи. В горне также располагаются формы для вдувания воздуха, необходимого для горения кокса.

Основные реакции доменного процесса

Главной задачей доменного процесса является восстановление окислов железа и отделение пустой породы от металла.

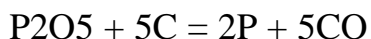
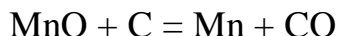
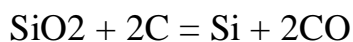
Стадия восстановления:



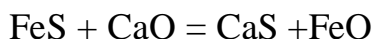
Благодаря значительному давлению диссоциации Fe_2O_3 она легко

восстанавливается до Fe_3O_4 даже при содержании CO в газовой фазе порядка сотых долей процента.

В доменной печи происходит также восстановление примесей, содержащихся в руде: Si , Mn , S , P , Cu , Ni , V , Cr , Co и др. Они, восстанавливаясь, переходят в чугун. Основные примеси:



Содержащиеся в шихте окислы CaO , Al_2O_3 , MgO , и часть SiO_2 и MnO образуют шлак. Сера распределяется между чугуном и шлаком, причём, чем больше CaO в шихте, тем меньше серы в чугуне:



Доменный процесс выпускает три вида чугуна:

1. Литейный чугун: высокое содержание Si и P ; Si до 4% и P до 0,3%.
2. Переплавные чугуны: малое содержание всех примесей (для производства стали)
3. Специальные чугуны: Si ~15-20% и/или + Mn , Ti , V , Cr , Ni

Для интенсификации доменной плавки применимы:

1. Повышенное давление газов в печи, что приводит к:
 - а) уменьшению объемов газов и скорости их движения вверх;
 - б) более полному использованию восстанавливающей способности газов;
 - в) снижению расхода кокса.
2. Применение кислорода для обогащения воздушного дутья, что приводит к:
 - а) форсированию плавки за счет уменьшения содержания азота в газе;

б) повышению температуры в горне и более полному восстановлению Si и Mn, что важно при выплавке литейных чугунов и ферросплавов.

3. Вдувание природного газа и пылевидного топлива – снижение расхода кокса.

КОНВЕРТОРНОЕ ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ

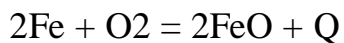
В конце XIX – начале XX века был распространен бесестеровский и томасовский процесс переработки чугуна в конверторах. В то время он был достаточно прогрессивен. Однако в обоих методах не удастся полностью избавиться от примесей фосфора и серы. По обоим способам в расплав продувают воздух, а железо с азотом дает нитриды (Fe_2N и Fe_4N), которые вызывают хрупкость смеси, плохое сваривание и т.д.

Конверторный способ

Конвертор представляет из себя опрокидывающуюся печь, в которую подаётся дутьё без раскислителей.

В 1960-е годы нашел развитие путём применения кислородного дутья – кислородно-конверторный способ получения стали. В настоящее время до 50% стали выплавляется в конверторах. Чугун заливается в конвертор при температуре 1300°C , и подается кислородное дутьё. Процесс короткий – 15-20 минут и протекает в три стадии:

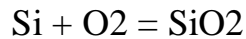
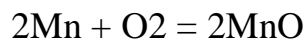
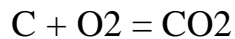
1. O_2 окисляет Fe.



При этом выделяется большое количество тепла, и температура поднимается до 1600°C .



В первую очередь окисляется углерод, затем Mn, Si.



При этом температура расплава понижается.

2. Заканчивается удалением примесей.



S и P окисляются и улетают или переходят в шлак в виде CaSiO_3 и $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Температура вновь повышается.

После удаления всех примесей из чугуна конвертор опрокидывается, и из него удаляется сталь. Полученная в конверторах сталь применяется в виде конструкционной стали и широко применяется в промышленности.

БЕЗДОМЕННЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

Способ заключается в плавке металлизированной шихты в электропечах, минуя стадию получения чугуна.

Основные стадии процесса:

1. Получение окисленных окатышей;
2. Получение металлизированных окатышей;
3. Выплавка стали;

Для получения окисленных окатышей рудный концентрат смешивают с глинистым веществом, получают в барабанах шарики диаметром 1-2 см, сушат и обжигают в печи. Окатыши содержат более 67% Fe.

Далее окатыши поступают в шихтную печь, где встречаются на своем

пути с потоком горячего восстановительного газа ($\text{CO} + \text{H}_2$, получающийся при конверсии природного газа). Получаются металлизированные окатыши (содержание железа больше 90%).

Металлизированные окатыши переплавляют в сталь в дуговых печах и затем подвергают дополнительной выпечной обработке – вакуумирование, продувка Ar и обработка рафинирующими порошками.

Схема производства экологически чистая. У нас в стране ОЭМК – производительность 1 млн. т.

Производство стали на последнем этапе этого метода осуществляется в электрических или индукционных печах.

ПРОИЗВОДСТВО СТАЛИ В МАРТЕНОВСКИХ ПЕЧАХ

Мартеновская печь представляет собой печь пламенного нагрева генеративного типа. В передней части печи имеются окна для загрузки шихты, в задней – отверстия для слива стали и шлака. В нижней части имеются регенераторы для подогрева входящих газов и воздуха.

Печь выкладывается из доломитового кирпича, свод печи – из хромо-магнезитового (он выдерживает температуру до 1800°C). Топливом для мартенов служит либо мазут, либо доменный или коксовый газы.

Сырьё для приготовления шихты:

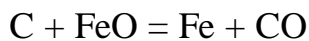
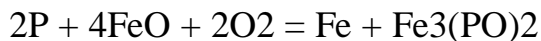
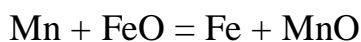
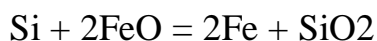
- Переплавный чугун;
- Скрап;
- Железная руда;
- Известняк

Различают следующие процессы:

1. Рудный: плавка из чугуна 60%, скрапа 20% и руды 20%.
2. Скрапный: скрапа 70%, чугуна 20%, руды 10%.
3. Рудно-скрапный: чугуна 40%, скрапа 40% и руды 20%.

Во время плавки окислы железа, входящие в состав скрапа и руды,

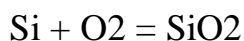
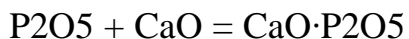
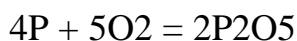
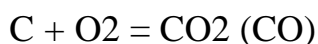
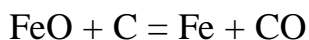
взаимодействуют с примесями чугуна, и происходит окислительная плавка:



Все эти окислы переходят в шлаки и сливаются с поверхности стали. Для окончательного удаления Р и S в печь вводят известняк. Он связывает Р и S в соединения CaSiO_3 и $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Процесс плавки проводят в течение 5-20 часов в зависимости от содержания в шихте примесей, подлежащих удалению. Ускорить плавку позволяет применение кислородного дутья, что позволяет:

1. Улучшить теплотехническую работу печи (увеличить теплоту сгорания топлива);
2. Ускорить металлургический процесс (кислородом обогащают воздух до 33% или вдувают кислород в расплав);

Так как все металлургические процессы происходят в основном на границе раздела металл-шлак, то при вдувании кислорода в расплав осуществляется значительное перемешивание и ускорение процесса варки стали. Кроме того, кислородное дутье позволяет более точно удалить примеси из расплава:



Следовательно, применение кислорода дает возможность расширить ассортимент применяемых чугунов, облегчает передел фосфоритных чугунов и дает возможность перерабатывать руды с большим содержанием фосфора.

С применением кислородного дутья в настоящее время выплавляют до 75% мартеновской стали (в капиталистических странах сталь плавят в основном таким способом). В СССР распространено и обогащение воздуха, и пламенный процесс (дутьё + обогащение воздуха), что позволяет проводить скоростные плавки.

ПЛАЗМЕННАЯ ПЛАВКА СТАЛИ

Плазменная плавка стали – это ближайшее будущее качественной электрометаллургии.

Процесс плавки заключается в следующем. В печь загружается шихта, затем включается плазмотрон ($I=10$ кА, $U=200-500$ В) и возникает плазменная дуга с температурой 15000-30000 К. Под воздействием высокой температуры компоненты шихты переходят в жидкое состояние, и происходит плавка стали. Плавка длится 2-3 часа.

Использование плазменной плавки позволяет эффективно повысить качество стали, получать прогрессивные сплавы. Окружающая атмосфера почти не загрязняется. Уровень шума – 110 Дб (в дуговой печи – 160 Дб).

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Производство алюминия

Алюминий – самый распространённый металл в природе (общее содержание в земной коре ~8,8 %). Электрохимический способ получения алюминия открыт в 1886 году, сейчас способ тот же, но аппаратное оформление – современное. Ежегодное производство ~3 млн. тонн.

Алюминий используется в авиа- и автостроении в виде сплавов с Мп,

Mg, Cu, Si, Ni, Zn, а также широко используется в электротехнической промышленности (провода). В СССР ~12 заводов по производству Al, 2 на Урале (БАЗ, УАЗ).

Сырьё для производства:

1. Бокситы Al_2O_3 – 50-60%, $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ – 5-10%, H_2O – 10-30%;

2. Нефелин $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$;

3. Алуниит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$;

4. Каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 40\%$ (также содержит SiO_2) – из них выгодно сразу получать силумин (сплав Al+Si);

Электролитом для производства Al служит расплав глинозёма с криолитом $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$.

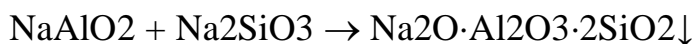
I. Получение глинозёма.

1) Метод Байера (из бокситов, $\text{Si} < 4\%$).

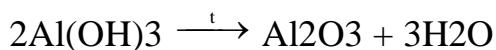
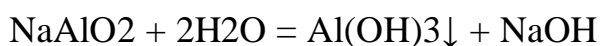
Необходимо избавиться от Fe, Si, Ti:



Часть Al уходит в осадок (побочная реакция):



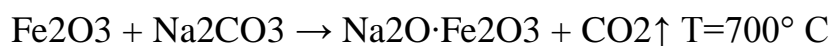
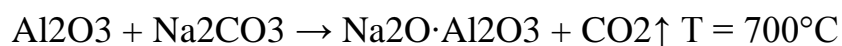
Поэтому, чтобы было меньше потерь Al, перерабатывают сырьё содержащее мало SiO_2 . Далее:



Все процессы, кроме обжига, проводят в растворе.

2) Метод Яковкина и Линеева.

Метод применим к сырью, содержащему много SiO_2 . Он основан на спекании нефелина с известняком при $T = 1000-1200^\circ\text{C}$. При этом образуются NaAlO_2 , NaFeO_2 (алюминат и феррит натрия), CaSiO_3 .



Затем

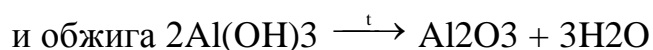
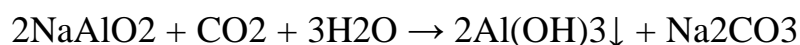


Получают смеси: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, CaSiO_3 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.

Эти смеси размалывают и выщелачивают, при этом в раствор переходят силикат и алюминат натрия, в отвал – Fe_2O_3 , CaSiO_3 .

Добавляют известковое молоко и отводят $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ в осадок.

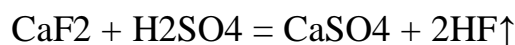
Далее идут стадии карбонизации

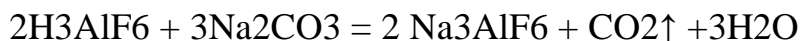
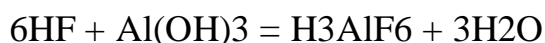


II Получение криолита.

Его получают искусственным путём из флюоритов ($\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2$)

Схема процесса:





Осадок фильтруют и сушат.

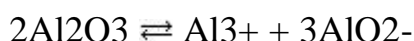
Электролит для получения алюминия.

Al_2O_3 – $T_{\text{пл}} = 2050^\circ\text{C}$, Na_3AlF_6 – $T_{\text{пл}} = 1010^\circ\text{C}$ – основные компоненты

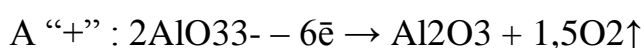
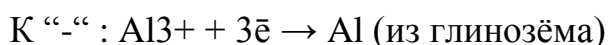
Сам глинозём не электропроводен, поэтому его необходимо растворить в криолите

Судя по этой диаграмме, в криолит добавляют 10-15% глинозёма и проводят электролиз при $950-960^\circ\text{C}$. Для улучшения электропроводности ещё добавляют AlF_3 , для улучшения смачиваемости электродов – NaF . Электролит готовят таким образом, чтобы $d\text{Al} > d\text{электролита} \sim 10\%$. Это предотвращает всплывание Al и его последующее окисление.

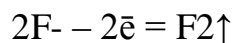
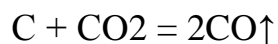
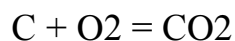
Таким образом, в расплаве имеются Na_3AlF_6 , Al_2O_3 , AlF_3 , NaF ; происходит диссоциация:



При 1000°C напряжение разложения составляет для $\text{NaF} = 4,6-4,9\text{В}$, для $\text{AlF}_3 = 3,4-3,7\text{В}$, для $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,2\text{В}$. Наименьшее напряжение разложения у Al_2O_3 , поэтому протекает следующий процесс на электродах:



Затем



В основном расходуется глинозём, поэтому его периодически добавляют. Образующийся Al отсасывают вакуум-ковшами.

Понижение выхода по току происходит вследствие побочных процессов:

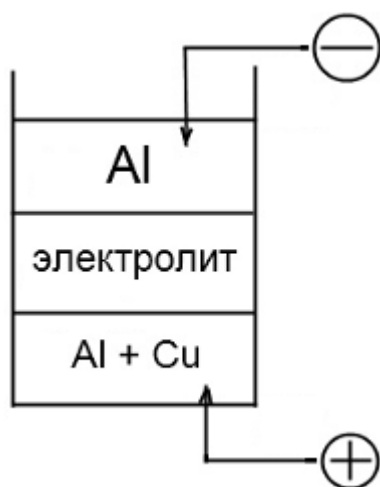
1. растворение Al в электролите: $\text{Al}^{3+} + 2\text{Al} \rightleftharpoons 3\text{Al}^+$;
2. окисление Al: $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$;
3. образование карбида: $4\text{Al} + 3\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3$;
4. выделение на катоде примесей (Si, Na, Ti, Fe и других).

На 1 тонну Al расходуется 16200 кВт·ч электроэнергии, причём ~80% на сырьё. Al извлекают из электролизёра и подвергают рафинированию.

- 1) Продувание Cl_2 через расплав.

Образуется AlCl_3 , он адсорбирует примеси и всплывает на поверхность.

- 2) Электрохимическая ячейка.



Электролит $\text{BaCl}_2 + \text{NaF} + \text{AlF}_3$

на “–” $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$

на “+” $\text{Al} - 3\bar{e} = \text{Al}^{3+}$

Более электроотрицательные Me растворяются в первую очередь и накапливаются в электролите, более электроположительные (Si, Fe, Cu) – оседают на аноде

ПРОИЗВОДСТВО МЕДИ

Медь и её сплавы (бронзы, латуни) находят своё применение в основном в электротехнической промышленности и машиностроении. Промышленности необходима медь высокой степени чистоты. Примеси ухудшают её свойства:

Fe, Bi, S – вызывают хладо- и краснотоккость;

Sb, As, P – ухудшают электропроводность;

Sb, Sn, Pb – ухудшают пластичность.

Медные руды бывают сернистые и окисленные. Пример сернистой руды – халькопирит (CuFeS_2). Это полиметаллическая руда, содержащая в своём составе ещё Au, Ag, Zn, Pb, Ni, Co, Cd, Pt* и другие металлы. Содержание Cu в такой руде до 5%.

Руды перерабатывают двумя основными методами:

- 1) пирометаллургическим (сернистые руды);
- 2) гидрометаллургическим (окисленные руды).

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ МЕТОД

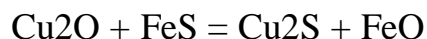
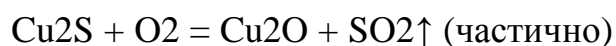
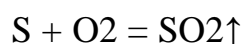
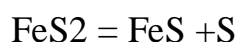
Этот метод получил наибольшее распространение (перерабатывается до 80% меди). Он основан на большом сродстве Cu к сере, а других компонентов – к кислороду.

Производство складывается из следующих операций:

1. обогащение;
2. обжиг;
3. плавка;
4. конвертирование;
5. огневое рафинирование;
6. электролитическое рафинирование.

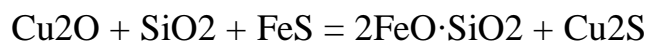
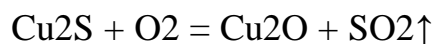
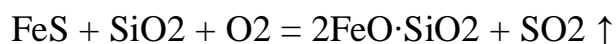
1) Флотационное обогащение приводит к возрастанию содержания меди до 20% (по сульфиду).

2) Обжиг осуществляется в печах пылевидного топлива или в печах кипящего слоя: при этом происходят реакции:



В шихту вводят SiO_2 и CaCO_3 для предотвращения спекания. В огарке получается FeO и Cu_2S (+ примеси); As, Sb, Zn, Pb частично уходят с газами.

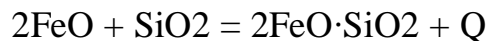
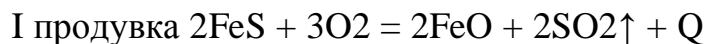
3) Плавка огарка на штейн предусматривает отделение пустой породы и окислов. Температура процесса 1500-1600°C. Плавка окислительная и проводится в отражательных печах:



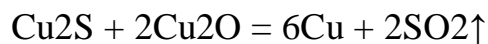
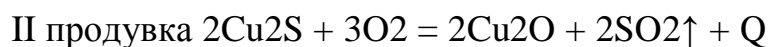
Шлак с расплава сульфидов сливают, и штейн отправляется в

конверторы на продувку.

4) Конвертирование (продувка штейна в конверторах).



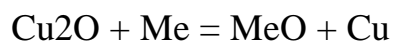
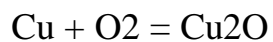
Шлак убирается.



После перехода меди в металлическую форму её разливают и рафинируют (очищают примесей).

5) Огневое рафинирование.

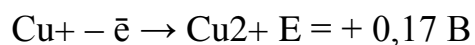
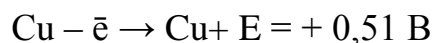
Полученную медь продувают воздухом:



То есть металлы имеющие при данной t° большее сродство к кислороду всплывают в шлак. Полученная черновая медь содержит 95-98% Cu. Если в ней содержатся Ag, Au, Se, Tc, Bi, Fe и другие металлы, то её подвергают электрохимическому рафинированию.

6) Электрохимическое рафинирование.

При этом удаляются почти все примеси

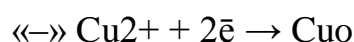


В растворе $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$

$$K_p = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]} = 10^{-6}$$

Если $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ г-ион/л}$, $[\text{Cu}^+] = \sqrt{[\text{Cu}^{2+}]} \cdot 10^{-3}$

Следовательно, рафинирование идёт в виде Cu^+ и Cu^{2+} .



В каком же случае будет равновесие

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,17 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = 0,17 + 0,059 \lg 10^{-3} \approx 0,34 \text{ В}$$

Таким образом, равновесие этой реакции соблюдается при $E = 0,34 \text{ В}$. Оно может нарушаться за счёт окисления кислородом воздуха:



Все примеси, имеющиеся в меди можно разделить на 3 группы:

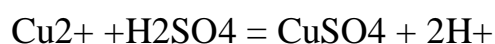
1. более электроотрицательные, например, Zn, Fe, Ni. Они переходят в электролит и накапливаются в нём;
2. более электроположительные, например Ag, Au, Pt. Они не растворяются и переходят в шлам.
3. потенциал близок к потенциалу растворения меди (As, Sb, Bi и другие). Они переходят в раствор и затем в нём гидролизуются и выпадают в шлам.

Состав электролита:

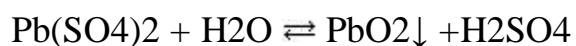
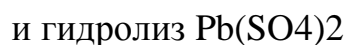
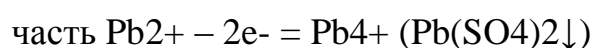
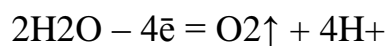
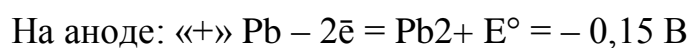
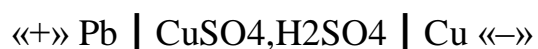
CuSO_4 120-150 г/л,
 H_2SO_4 150-180 г/л
 $T = 50^\circ\text{C}$, $i = 200 \text{ A/м}^2$

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ МЕТОД (ПЕРЕРАБОТКА ОКИСЛЕННЫХ РУД)

Медь в таких рудах находится в виде оксидов, карбоната, гидроксида. Её извлекают методом электроэкстракции, по которому сначала руду обрабатывают кислым раствором:



Далее ведут электролиз с нерастворимым анодом.



PbO_2 оседает в порах PbSO_4 , образуя прочный проводящий слой, и в дальнейшем анод не растворяется, и на нём поверхности идёт только разложение воды.



Плотность тока на катоде $I_k = 150\text{-}200 \text{ A/м}^2$.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕМЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ СОЛЕЙ И КИСЛОТ

Для данного и последующего параграфов при обсуждении возможности проведения синтеза необходимо руководствоваться значениями окислительных потенциалов химических реакций, приводящих к получению нужных неметаллов. Если при получении металлов путем применения окислительно-восстановительных реакций были рассмотрены ряды восстановителей, то при получении неметаллов существенно знание рядов окислителей, могущих привести реакцию к желаемому результату.

В табл. 8 приведены стандартные окислительные потенциалы для ряда систем. Электродом сравнения, по-прежнему, является водородный электрод, помещенный в водный раствор с активностью компонентов, равной единице при нормальном давлении. Как видно из таблицы, один из галогенидов – фтор – может быть получен только электролизом. Поскольку элементарный фтор разлагает воду с выделением кислорода, синтез его необходимо проводить в расплаве. Однако исключительно высокая химическая активность фтора накладывает ограничения и на аппаратное оформление процесса. Синтез фтора обычно путём электролиза смеси $KF-HF$ при температурах, варьирующих от $-50^{\circ}C$ до $+150^{\circ}C$ в зависимости от молекулярного соотношения компонентов смеси. В качестве анода при получении фтора в небольшом количестве применяют никелевый электрод, который в отличие от угольного анода позволяет получать газ, свободный от фторуглеродов. Следует отметить, что получение фтора электролизом никогда не является совершенно безопасным, так как может произойти взрыв образующейся смеси ($H_2 + F_2$). Кроме того, пары фтористого водорода чрезвычайно ядовиты.

Таблица 8. Стандартные окислительные потенциалы (φ^0) для ряда окислительно-восстановительных реакций

Реакция	φ^0 , В	
	pH=0	pH=14
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	+ 3.03	—
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+ 2.07	+1.24
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+ 2.05	—
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+ 1.84	—
$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Fe^{3+} + 4H_2O$	—	+ 0.9
$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	—	+ 0.58
$Ce(OH)_3^+ + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} + 3H_2O$	+1.70	—
$\left\{ \begin{array}{l} 1NHClO_4 \\ 1NHNO_3 \\ 1NH_2SO_4 \\ 1NHCl \end{array} \right.$	+ 1.62	—
	+ 1.44	—
	+ 1.82	—
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1.77	+ 0.88
$HBiO_3 + 5H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Bi^{3+} + 3H_2O$	+ 1.7	—
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+ 1.67	—
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$	+ 1.63	—
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Br_2 + 2H_2O$	+ 1.59	—
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1.52	—
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2 Br_2 + 3H_2O$	+ 1.52	—
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2 Cl_2 + 3H_2O$	+ 1.47	—
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+ 1.46	+ 0.25
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1.36	—
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1.36	— 0.12
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1.23	+ 0.40
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+ 1.23	—
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+ 1.07	—
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO + H_2O$	+ 0.98	— 0.46
$HNO_3 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	+ 0.81	—
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+ 0.62	—

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Метод заключается в электролизе водный растворов кислот или щелочей с целью получения H_2 и O_2 . Этот метод разработан в 1789 году и развит в тех странах, где дешёвая электроэнергия. Производство энергоёмкое, но сам способ самый дешёвый и простой.

Чистая вода имеет очень малую электропроводность вследствие того, что только ничтожное количество молекул воды диссоциирует на ионы

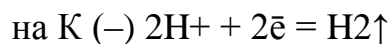
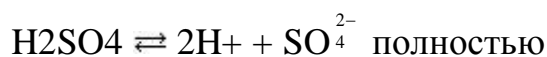


Константа диссоциации воды $K_W = 10^{-14}$ (при 25°C). Удельная электропроводность воды также мала $\kappa = 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Поэтому электролиз ведут не чистой воды, а растворов кислот или щелочей.

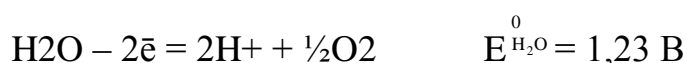
Например:

1. Раствор H_2SO_4 .

Диссоциация в растворе



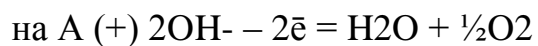
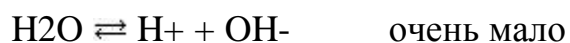
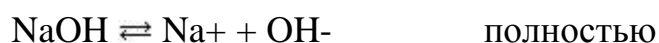
на А (+) Возможны реакции:



Отсюда должны разряжаться ионы OH^- , но их очень мало, и идёт реакция 3.

2. Раствор NaOH .

Диссоциация в растворе

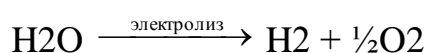


на К (-) Возможны реакции:



Также как и в случае раствора кислоты здесь идёт в основном реакция
3.

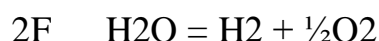
Но суммарная реакция в обоих случаях одна:



– идёт разложение воды, а ионы кислоты или щёлочи служат переносчиками электричества.

Характерной особенностью электролиза воды является также то, что разлагается только лёгкая вода – H_2O , в то время как тяжёлая вода – D_2O остаётся в растворе. В обычной воде содержание D_2O – 0,02%. В процессе электролиза происходит накопление тяжёлой воды в растворе, затем её выделяют ректификацией ($t_{\text{кип}} = 101,4^\circ\text{C}$). Электролитическая установка мощностью 1 МВт может дать до 80-100 кг D_2O в год.

Количество полученных H_2 и O_2 определяется количеством пропущенного электричества. По закону Фарадея для разложения 1 г-экв любого вещества необходимо затратить 96500 Кл электричества. По уравнению электролиза



для разложения 1 г-моля H_2O необходимо затратить

$$96500 \cdot 2 = 193000 \text{ Кл (А·сек) или } \frac{193000}{3600} = 53,6 \text{ А·ч}$$

При затрате 1 А·ч выделяется

$$V(H_2) = \frac{22400}{53,6} = 418 \text{ см}^3 \text{ и } V(O_2) = \frac{211200}{53,6} = 209 \text{ см}^3$$

Производительность ванн по водороду составляет

$$W = 418I\tau$$

I – сила тока, τ – время электролиза.

Отсюда, для получения 1 м³ (106 см³) H₂ и 0,5 м³ O₂ необходимо теоретические затратить электроэнергию

$$I\tau = \frac{10^6}{418} = 2390 \text{ А} \cdot \text{ч}$$

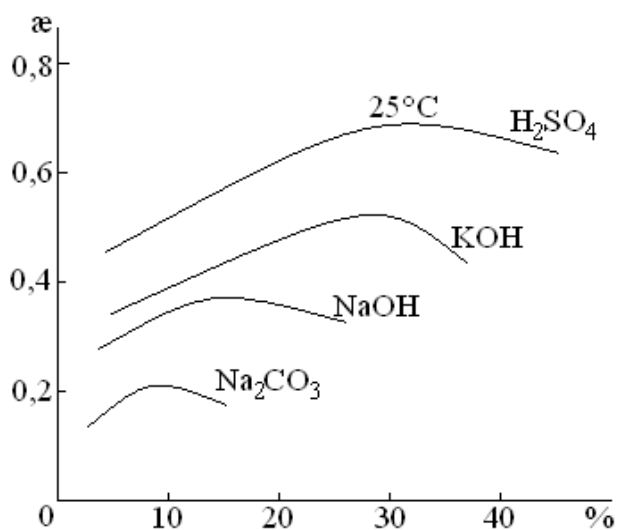
Теоретическая ЭДС ванны по уравнению Гиббса-Гельмгольца

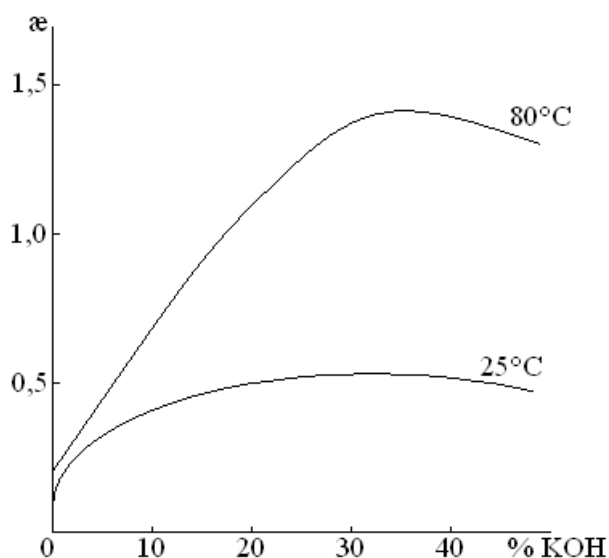
$$E = \frac{Q}{nF \cdot 0,239} + \frac{dE}{dT} T$$

Q – тепловой эффект для 1 г-моля H₂O, n – число г-экв разлагающегося вещества, 0,239 – тепловой коэффициент электрической энергии, $\frac{dE}{dT}$ – температурный коэффициент ЭДС.

Получаем $E = 1,23 \text{ В}$. На практике $E \sim 3 \text{ В}$.

Электролитами для электролиза воды могут служить H₂SO₄, NaOH, KOH, Na₂CO₃, но обычно KOH.





Выбор в качестве электролита КОН обусловлен тем, что в условиях электролиза электроды можно изготавливать из простой конструкционной стали. Концентрация электролита 29% КОН или 17% NaOH, так как у этих растворов максимальная α .

Для получения 1 м³ H₂ и 0,5 м³ O₂ необходимо затратить

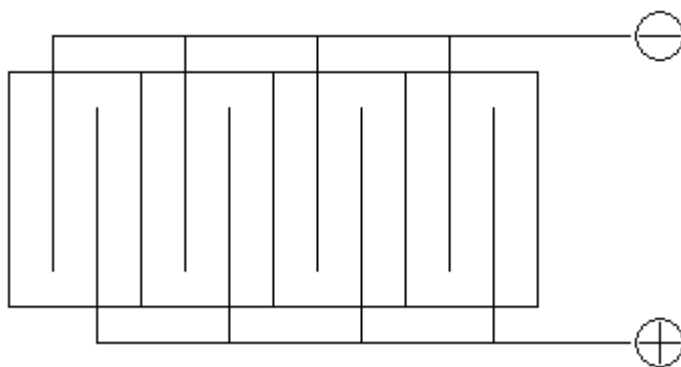
$$x = \frac{18\text{г} \cdot 1000\text{л}}{22,4\text{л}} = 805\text{г} \quad \text{H}_2\text{O}$$

Практически же расходуется больше воды, так как при высоких температурах происходит испарение и унос воды с газом.

ТИПЫ ВАНН

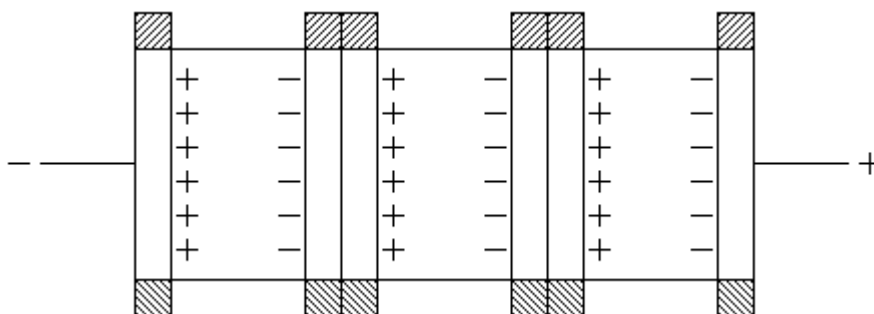
Все конструкции электролизёров можно разделить на два типа: монополярные и биполярные.

1. Монополярные электролизёры.



Напряжение невелико и подводится к каждой ячейке, сила тока велика. Ванны простые по устройству, но занимают большую площадь.

3. Биполярные электролизёры фильтрпрессового типа.



Напряжение велико и подводится к крайним электродам, и, вследствие поляризации, одна сторона становится положительно заряженной, а другая – отрицательно. Сила тока невелика. Ванны сложные по устройству, но производительность их единицы площади велика.

Наиболее производительны ванны фильтрпрессового типа. Отечественный электролизёр ФВ-500 производит 500 м³ H₂ в час. Электролит – 29% КОН, $t = 80^{\circ}\text{C}$, чистота водорода 99,8%, $V = 2,3$ В на ячейку, на электролизёр 368 В, $i = 2500$ а/м², $W = 5,6$ кВт на 1 м².

ПРОИЗВОДСТВО ХЛОРИДА КАЛИЯ

Калийные соли применяются главным образом в качестве минеральных удобрений. Основной вид продукции калийной промышленности – KCl,

около 95% которого идет на удобрения, остальное на производство КОН и других солей калия.

В настоящее время существует два основных метода получения KCl – флотационный и метод галлургии.

1. Флотационный метод

Этот метод по сравнению с химическим имеет следующие преимущества.

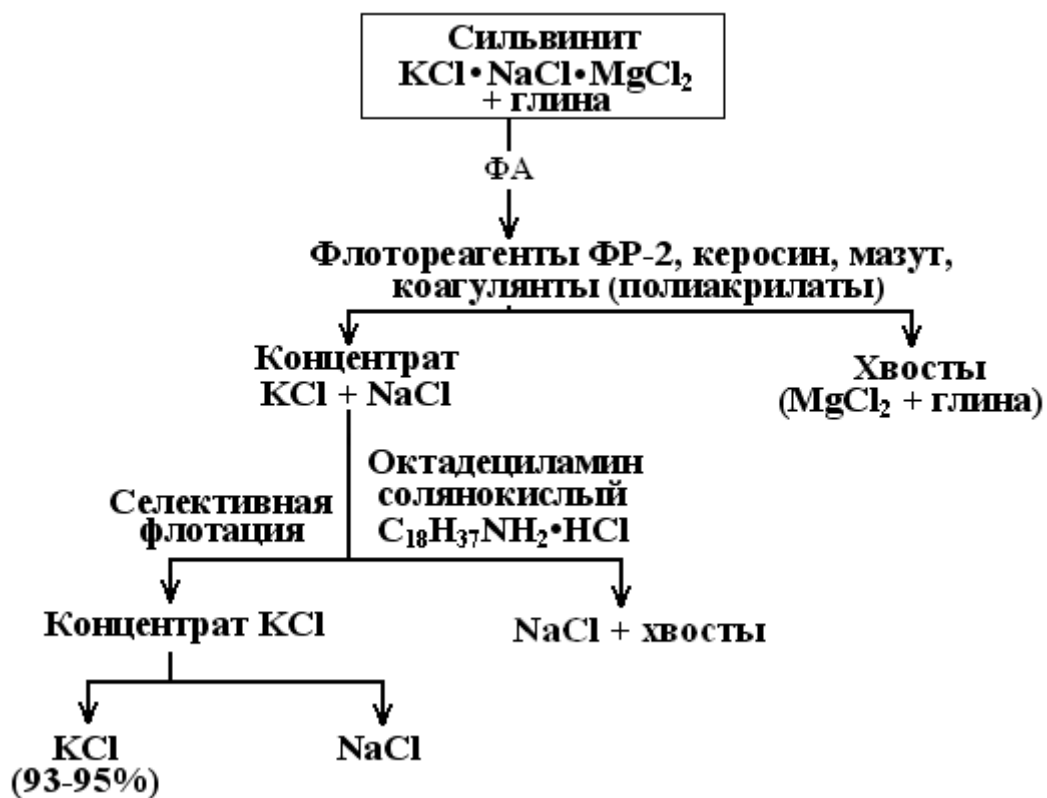
1. процесс легко поддается автоматизации
2. флотация происходит при нормальных температурах, что улучшает условия труда
3. значительно снижает расход исходных солей
4. уменьшает смешиваемость продукта
5. сокращаются капитальные затраты

Недостатки метода:

1. содержание KCl в продукте не больше 95%.
2. хвосты содержат примеси флотореагентов, что затрудняет их переработку на пищевую соль
3. высокое содержание глинистого шлама связано с перерасходом дорогостоящих флотореагентов

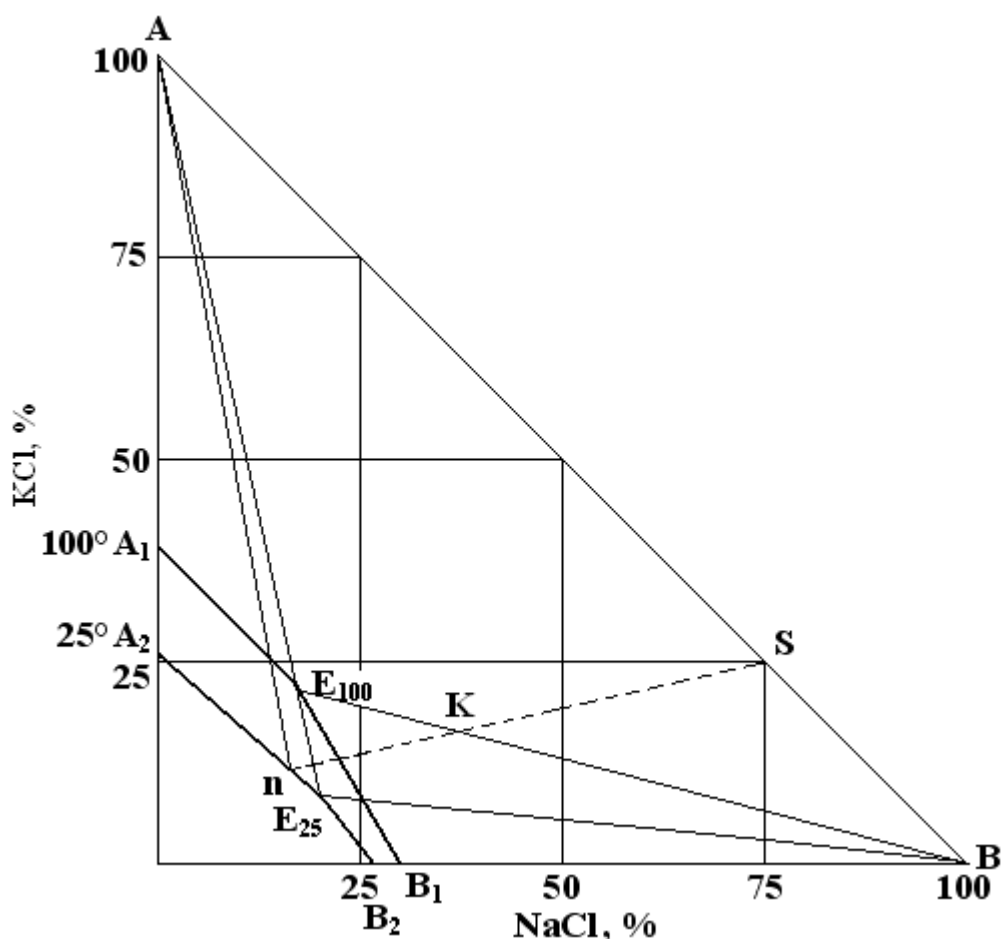
Однако этот метод широко применяют на производстве в Соликамске и Березниках.

Схема производства следующая



2. Метод галлургии (или метод растворения и кристаллизации)

В основе этого метода лежат свойства системы KCl–NaCl–H₂O.



На диаграмме изображены пропорции при 25°C ($A_2E_{25}B_2$) и 100°C ($A_1E_{100}B_1$). Точки E_{25} и E_{100} называются эвтоническими точками – точки совместного насыщения раствора обоими солями. Линии B_2E_{25} и B_1E_{100} – отвечают растворам, насыщенным NaCl, линии A_2E_{25} и A_1E_{100} – растворам, насыщенным KCl. Поле кристаллизации, KCl находится внутри треугольника $A_2E_{25}A$, поле кристаллизации NaCl – $B_2E_{25}B$.

Фигуративная точка системы, соответствующая составу E_{100} при 100°C, при охлаждении оказывается в поле кристаллизации KCl и в осадок выпадает KCl. При охлаждении до 25°C состав раствора меняется по линии Ap от E_{100} до n . Если после отделения осадка KCl раствор снова нагреть до 100°C, точки оказываются ненасыщенными по KCl, и при обработке им сильвинита из него растворяется KCl и остается NaCl. Такой путь повторяется многократно, и в результате чего сильвинит разделяется на KCl и NaCl.

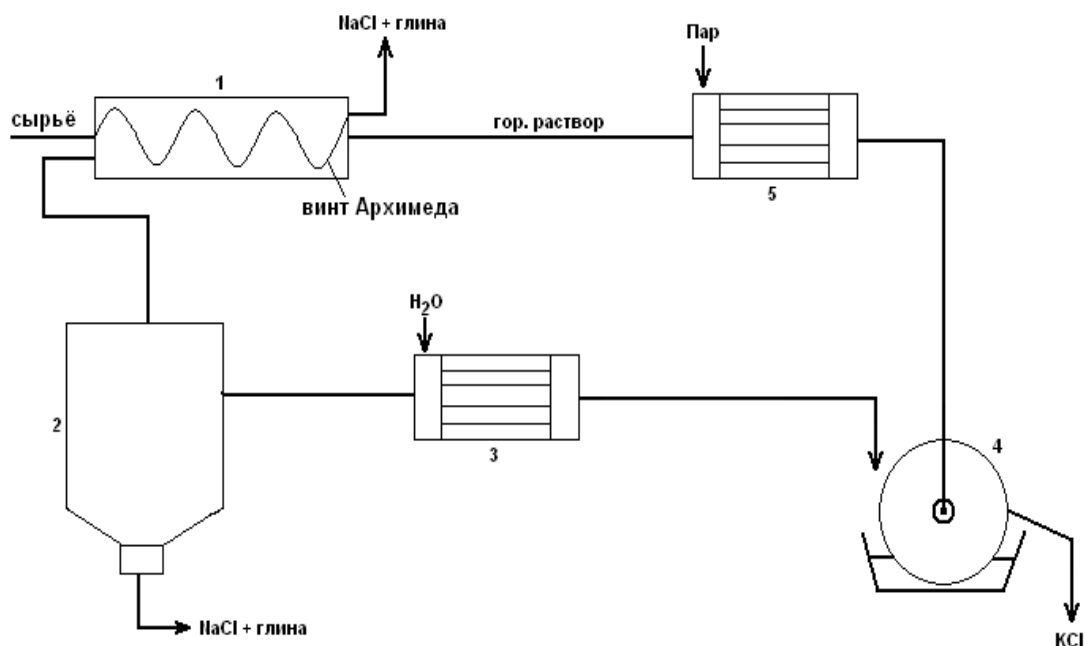
Для полного выделения KCl из сильвинита необходимо, чтобы его количество, вводимое в цикл, соответствовало количеству щелочи. Если принять состав сильвинита 25% KCl и 75% NaCl (точка S), то точки смеси его со щёлочью лежат на прямой Sn. Выбирают смесь, которая полностью разделяется при соприкосновении со щёлочью на E100 и твёрдый NaCl. Этому условию соответствует смесь K, лежащая на пересечении Sn и E100B и соотношение:

$$n(\text{количество щелочи})/S(\text{количество сильвинита}) = SK/Kn$$

Принципиальная схема состоит из следующих стадий.

1. Выщелачивание измельченного сильвинита горячим маточным раствором, полученным после кристаллизации KCl; при этом в щелочь переходит KCl, а NaCl остается в отваре.
2. Отделение горячей щелочи от отвара и его осветление.
3. Охлаждение щелочи, сопровождающееся кристаллизацией KCl
4. Отделение кристаллов KCl от маточного раствора, сушка.
5. Нагревание маточного раствора, возврат избытка на выщелачивание KCl из новых порций сильвинита.

По этой схеме из каждых 100 г раствора (состав E100) получают 9 г KCl.

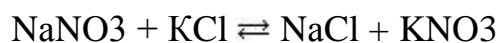


ПРОИЗВОДСТВО НИТРАТА КАЛИЯ

Нитрат калия KNO_3 (калийная селитра) используется в производстве порохов, в пиротехнике, в пищевой и стекольной промышленности и как удобрение.

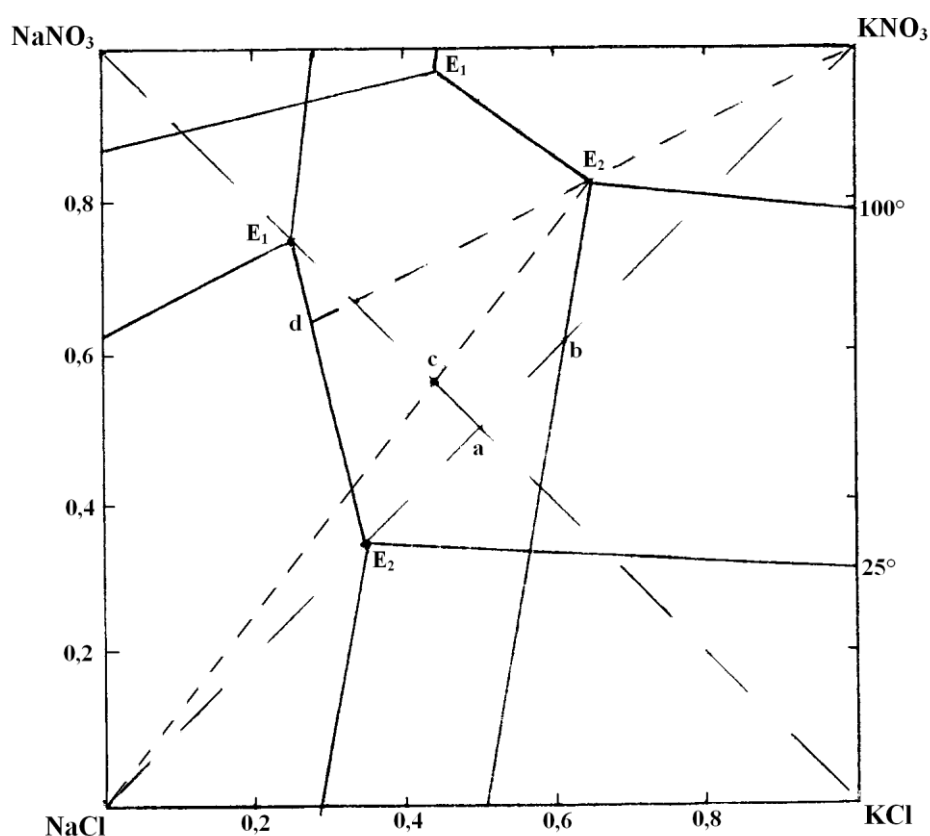
KNO_3 можно производить несколькими методами. Самые простые методы: нейтрализация KOH или K_2CO_3 азотной кислотой или абсорбция калиевыми щелочами нитрозных газов широко не распространены, вследствие дороговизны исходных калиевых соединений.

Наибольшее промышленное распространение имеет конверсионный способ получения нитрата калия. Этот способ основан на обменном разложении NaNO_3 и KCl :



NaNO_3 получают путем щелочной абсорбции выхлопных нитрозных газов, при производстве азотной кислоты, KCl из сильвинита или других калийных солей.

Диаграмма состояния солей, участвующих в реакции – это четырехугольник. В поле расположены поля кристаллизации солей – участников реакции и изотермы кристаллизации при 25 и 100°C. Из диаграммы видно, что поле кристаллизации при 25°C самое большое у KNO_3 , а при 100°C – самое маленькое (оно уменьшается примерно в 3 раза, что очень важно для технологии).



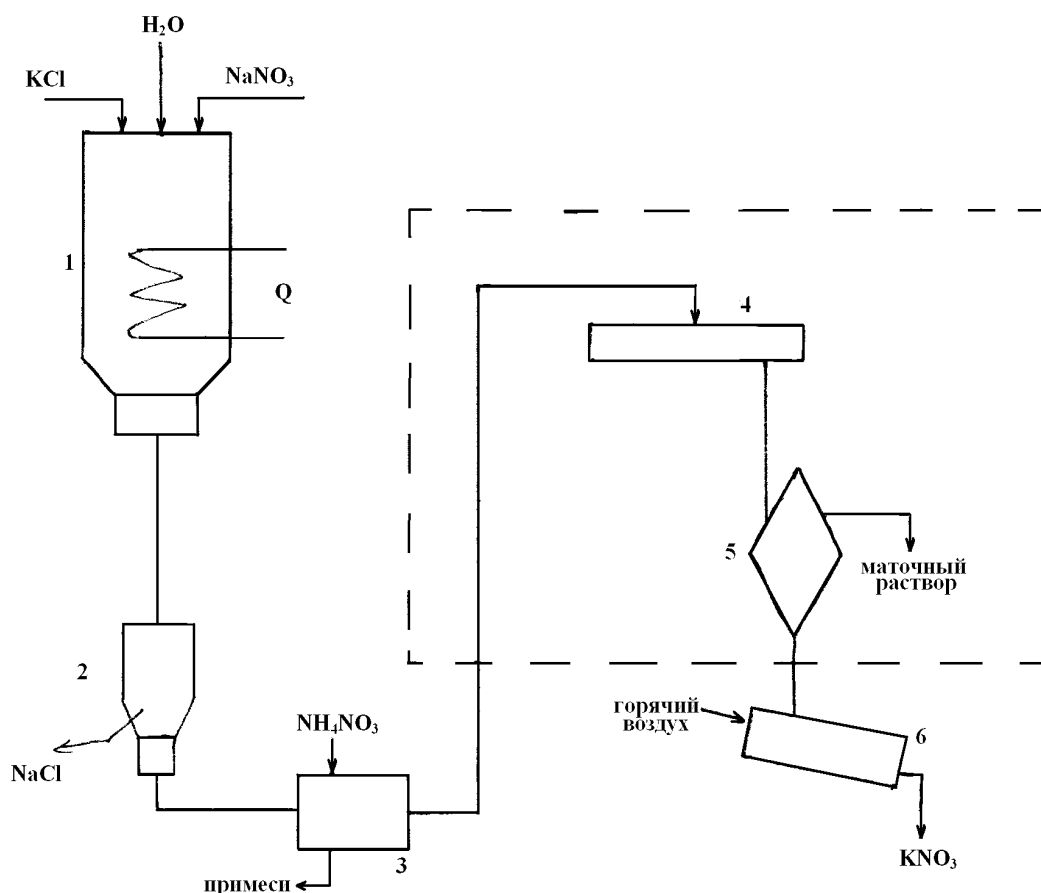
Процессы кристаллизации проходят также как и в системе NaCl – NaHCO_3 – NH_4HCO_3 – NH_4Cl , свойства диаграммы те же. В данном случае NaNO_3 – KCl – метастабильная диагональ, NaCl – KNO_3 – стабильная диагональ.

Если приготовить раствор эквимолекулярной смеси KCl и NaNO_3 при 100°C, то фигуративная точка (точка а) системы окажется в поле кристаллизации NaCl , и он начнёт выпадать из раствора при его выпаривании, состав смеси будет меняться по ав. Если выделить осадок NaCl

и охладить раствор до 25°C , то начнёт кристаллизоваться KNO_3 (точка будет лежать в его поле). Состав будет меняться по линии в E225.

Однако при таком пути кристаллизации выход KNO_3 мал. Наибольший выход получается, если к концу выделения NaCl раствор будет насыщен NaCl , KCl , KNO_3 (точка E2100). Значит необходимо взять исходную смесь солей в точке C: $\text{Na}^+ - 0,58$, $\text{K}^+ - 0,42$, $\text{Cl}^- - 0,42$, $\text{NO}_3^- - 0,58$, т.е. избыток NaNO_3 . Тогда после отделения кристаллов NaCl и охлаждения кристаллизация KNO_3 будет идти по наиболее длинному пути (E2100) и будет максимальный выход продукта.

Схема производства



1 – реактор, 2 – тканевый фильтр, 3 – приёмные баки, 4 – кристаллизатор, 5 – центрифуга, 6 – сушиллка

Обменное разложение KCl и NaNO_3 проводят в стальном реакторе (1) при $90-120^{\circ}\text{C}$ в течение 4 часов. Поваренную соль отделяют от рассола на

тканевых фильтрах (2) и после отмывки от следов KNO_3 использую в технических целях. Раствор KNO_3 и промывные воды направляют в приёмные баки (3), где разлагают примеси при $90-100^\circ\text{C}$ путём прибавления NH_4NO_3 :

$$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 = 2\text{KNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ (разлагается на } 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \text{ и } \text{H}_2\text{O})$$
$$\text{KNO}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_2 \text{ (разлагается на } \text{N}_2 \text{ и } 2\text{H}_2\text{O})$$

Горячий раствор направляют в кристаллизатор (4). В нём при охлаждении раствора до $25-30^\circ\text{C}$ отделяют кристаллы KNO_3 на центрифуге (5) и сушат в сушильном барабане (6). Чистота 94-96%.

Для получения более чистого продукта проводят повторную перекристаллизацию (пунктирная часть повторяется). Чистота 99,8%.

ПРОИЗВОДСТВО КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

В настоящее время производство Na_2CO_3 составляет примерно 6 миллионов тонн. Она находит применение в металлургической, стекольной, пищевой, целлюлозно-бумажной, текстильной, нефтяной отраслях промышленности и т.д.

Промышленность выпускает несколько типов содопродуктов:

Na_2CO_3 безводный – карбонат натрия, кальцинированная сода

NaHCO_3 – бикарбонат натрия, пищевая сода

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – кристаллическая сода

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – тяжелая сода

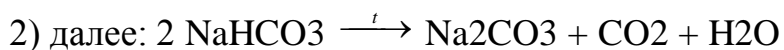
В настоящее время существуют 2 промышленных способа производства соды

1. из щелочей алюминиевого производства (около 10% Na_2CO_3 , 5% K_2CO_3 , 5% K_2SO_4 – дробная кристаллизация)

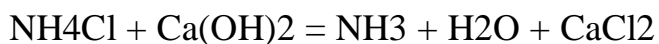
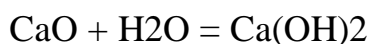
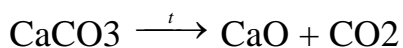
2. основной способ – аммиачный (метод Сольве) теоретические основы метода заложены русским ученым Федотьевым.

Сырье: насыщенный раствор NaCl, NH₃ и CO₂.

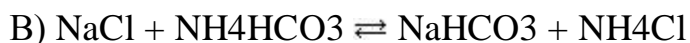
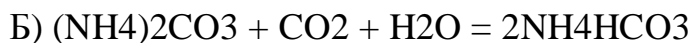
В основе процесса лежит реакция:



Исходные газы получают следующим образом:



Реакция (1) является суммарной для следующих процессов



Последняя реакция является основной, и выход продукта определяется условиями её проведения.

Насыщенный CO₂ аммиачно-солевой раствор представляет собой сложную двухфазную систему: жидкая фаза представляет собой раствор солей NaCl, NH₄Cl, NaHCO₃, NH₄HCO₃, (NH₄)₂CO₃; твердая фаза – NaHCO₃.

Степень осаждения бикарбоната натрия зависит от следующих условий:

1. от соотношения NaCl и NH₃ в растворе

– с уменьшением соотношения NaCl / NH₃ степень осаждения NaHCO₃

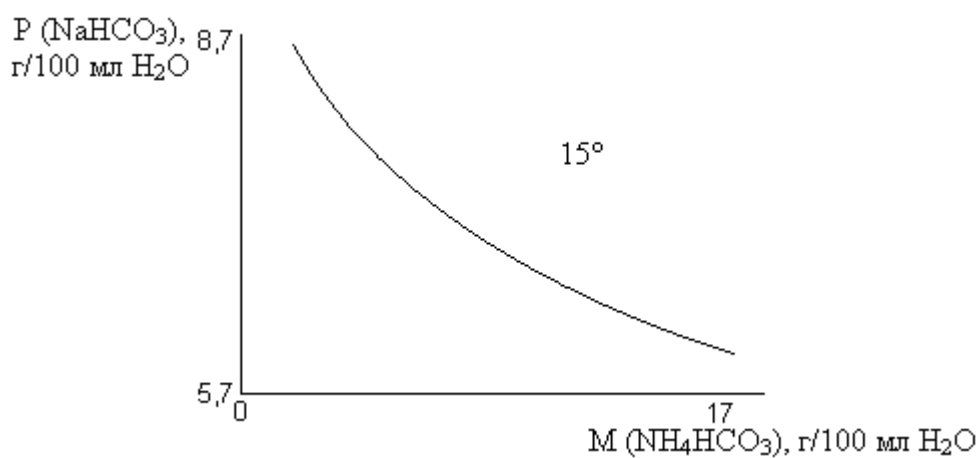
возрастает

2. количества воды в системе

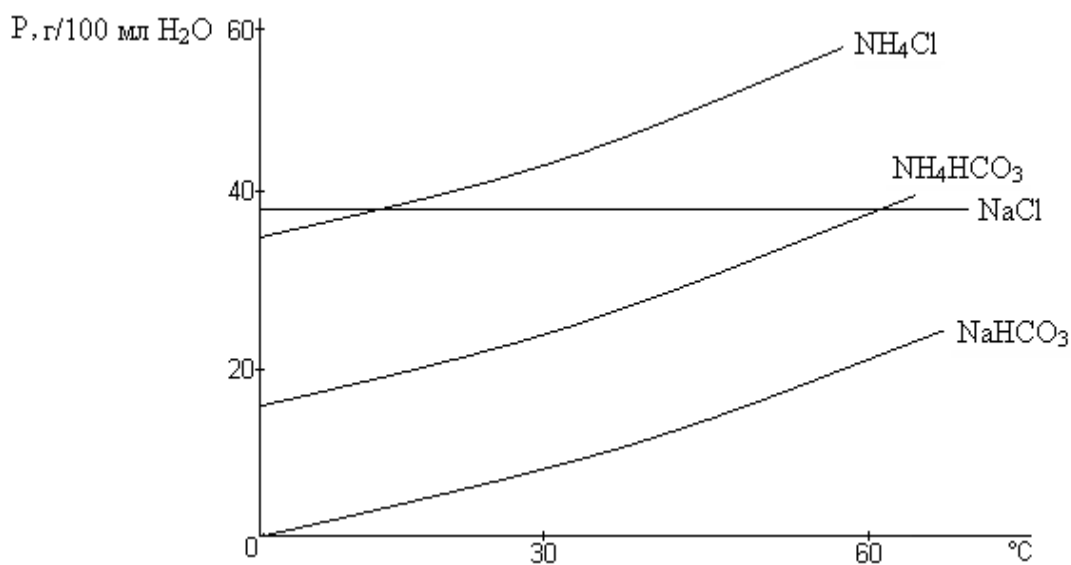
– с увеличением количества воды больше NaHCO_3 будет находиться в растворе, то есть уменьшается выход продукта.

3. степень насыщения раствора CO_2

– она должна быть ближе к соотношению $\text{CO}_2 : \text{NH}_3$ в молекуле NH_4HCO_3 , при этом больше осажается NaHCO_3 из раствора, т.к. в присутствии NH_4HCO_3 растворимость NaHCO_3 уменьшается.



Растворимость NaHCO_3 наименьшая из всех солей



Для характеристики процесса вводят коэффициент использования ионов Na^+ и NH_4^+

$$V_{\text{Na}^+} = \frac{[\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+]}{[\text{Cl}^-]} \cdot 100\%$$

V_{Na^+} характеризует степень превращения NaCl в осадок NaHCO_3

$$V_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+] - [\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot 100\%$$

$V_{\text{NH}_4^+}$ характеризует степень превращения NH_4HCO_3 в NaHCO_3

$[\text{Na}^+]$; $[\text{Cl}^-]$; $[\text{NH}_4^+]$ и $[\text{HCO}_3^-]$ – концентрации ионов в маточном растворе

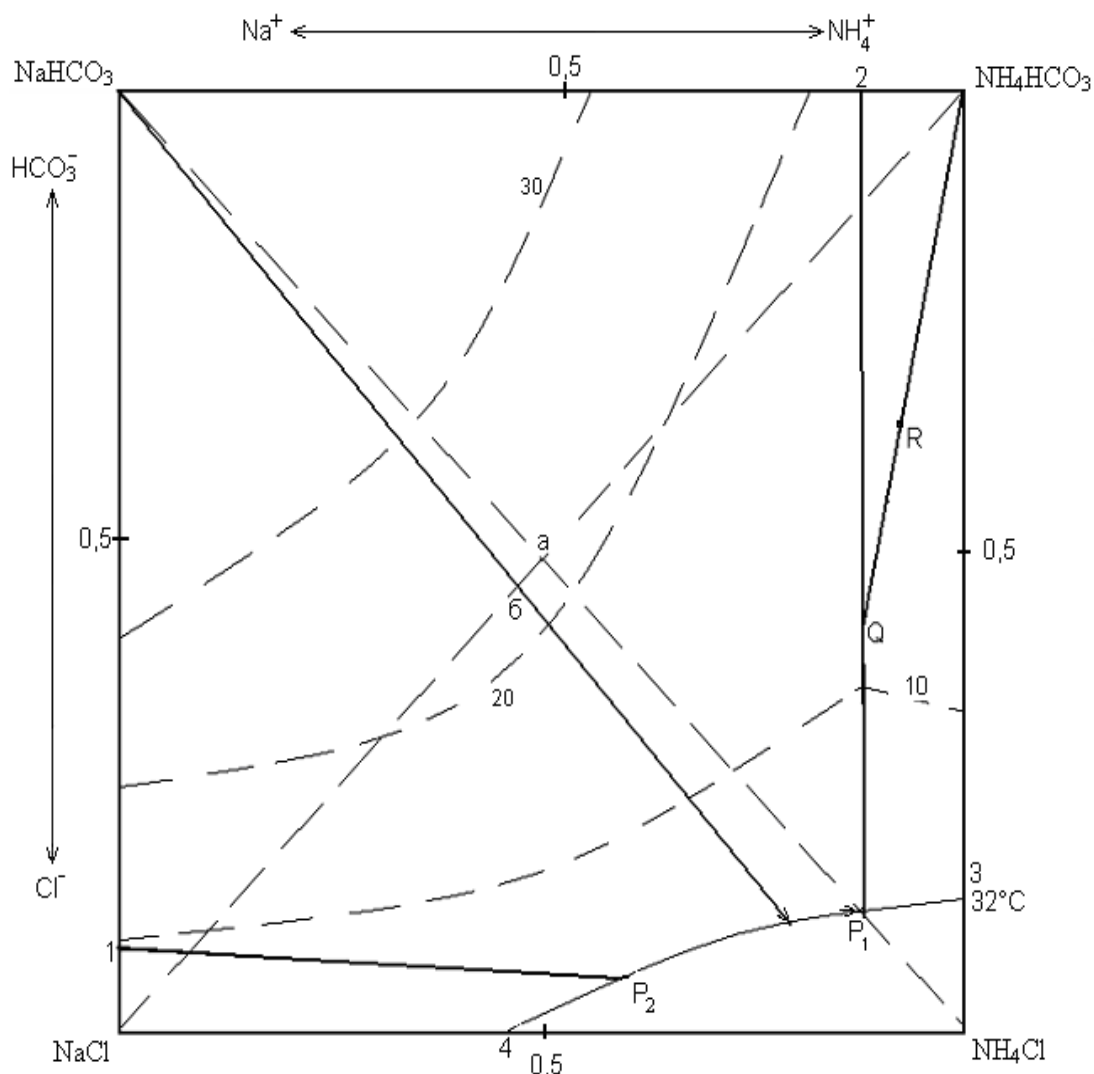
При 32°C $V_{\text{Na}^+} = V_{\text{NH}_4^+} = 84\%$

При 15°C $V_{\text{Na}^+} = 78,8\%$

$V_{\text{NH}_4^+} = 85,1\%$

Практический выход составляет примерно 70%.

Диаграмма растворимости в системе $\text{NaHCO}_3\text{--NH}_4\text{HCO}_3\text{--NH}_4\text{Cl--NaCl--H}_2\text{O}$



Свойства квадратной диаграммы

1. Точка на диагонали квадрата соответствуют растворам, содержащим две соли, указанные в вершинах углов, через проведена диагональ: NaCl , NH_4HCO_3 – исходные соли (метастабильная диагональ); NH_4Cl , NaHCO_3 – продукты (стабильная диагональ).
2. Точка а – пересечение двух диагоналей. Представляет собой смесь равных количеств всех четырех солей
3. Если составу начального раствора соответствует точка R в площади квадрата, то при упаривании состав раствора будет меняться по секущей, проведенной через R и вершину угла квадрата той области кристаллизации,

где находится R до линии изотермы (точка Q)

4. На изотерме в точке Q в осадке содержится 2 соли, поле кристаллизации которых граничат с изотермой. При дальнейшем упаривании кристаллизация идет вдоль линии изотермы до тройной точки (P1 или P2)

Линии изотермы делят весь квадрат на 4 области кристаллизации. Область, прилегающая к NaHCO_3 (NaHCO_3 –2–P1–P2–1) – это область кристаллизации NaHCO_3 , самая большая т.к. растворимость ее минимальна.

Область кристаллизации NH_4HCO_3 : NH_4HCO_3 –2– P1–3;

Область кристаллизации NH_4Cl : NH_4Cl –3–P1–P2–4;

Область кристаллизации NaCl : NaCl –1–P2–4;

У стабильной диагонали – на границе 2 тройные точки, у метастабильной – 1 точка.

Вдоль лучей 2–P1; 3–P1; 4–P2 и 1–P2 кристаллизуются 2 соли, например, вдоль 2–P1 – NaHCO_3 и NH_4HCO_3 .

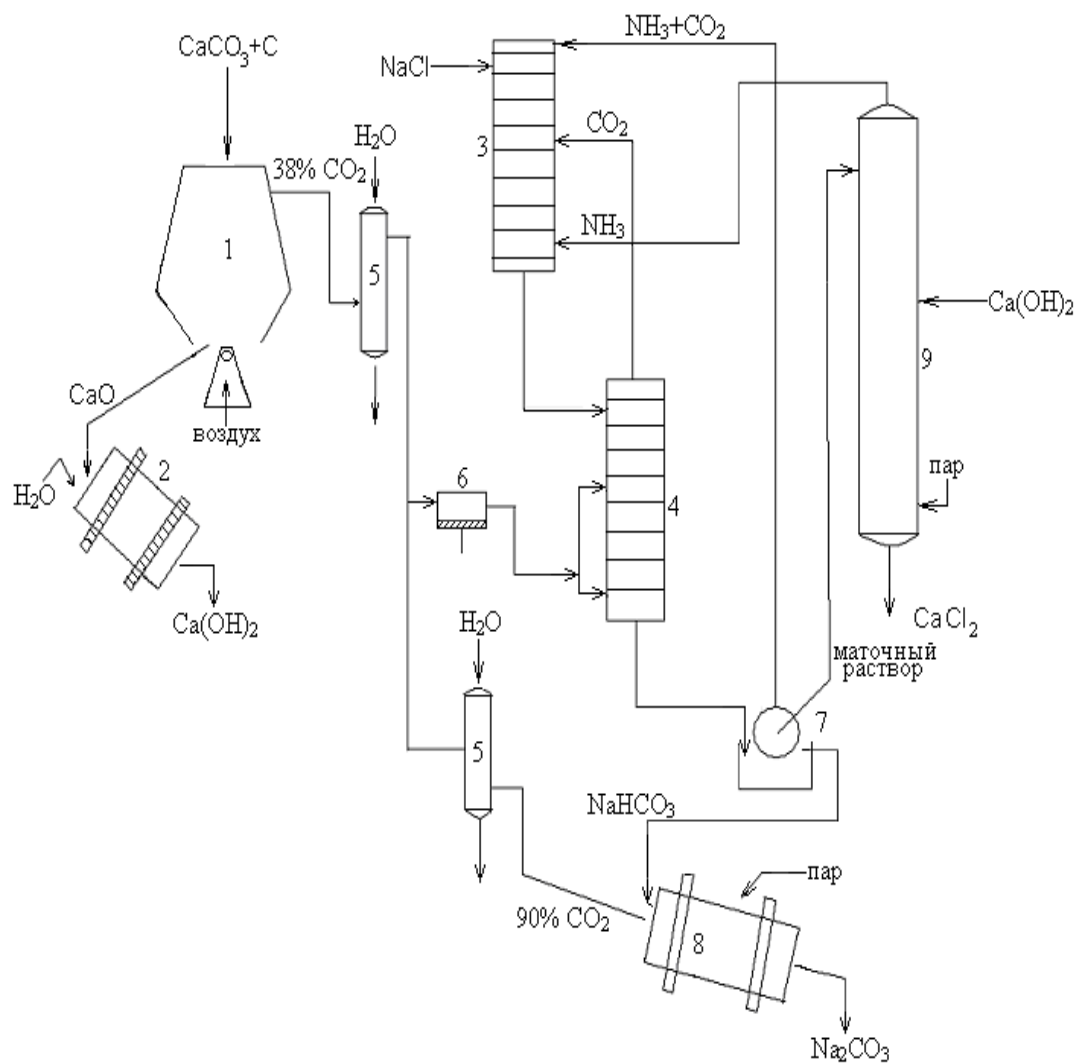
Точки, в которых сходятся 3 луча, эвтоническими

Линии со знаками 40, 30, 20, 19 – изогидры – количество молей воды на 1 моль сухой соли для полного растворения.

Максимальный выход соды будет, если взять исходный состав соли в точке а. Но чтобы повысить коэффициент использования NH_4HCO_3 берут избыток NaCl (точка б) и тогда выход меньше.

Наибольший выход получается при 32°C.

Схема производства следующая



1. печь обжига извести
2. гашение извести
3. барботажная абсорбционная колонна
4. карбонизационная колонна
5. промывка газа
6. компрессор
7. фильтр
8. печь кальцинации
9. колонна регенерации

В общем виде уравнение изотермической кристаллизации при 15°C выглядит следующим образом

$X \text{ NaCl} + Y \text{ NH}_4\text{HCO}_3 + Z \text{ H}_2\text{O} = V \text{ NaHCO}_3 + 1 \text{ моль раствора т. Р1}$

Состав т. Р1 $\text{Na}^+ = 0,186$; $\text{Cl}^- = 0,880$

$\text{NH}_4^+ = 0,814$; $\text{HCO}_3^- = 0,120$

Составляем частное уравнение по каждому иону

По Na^+ $X = V (\text{в осадке}) + 0,186 (\text{в растворе})$

По Cl^- $X = 0,88$ весь в растворе

По NH_4^+ $Y = 0,814$ весь в растворе

По HCO_3^- $Y = V + 0,12$

По H_2O $Z = 7,2$ моля на 1 моль сухого остатка

$V = X - 0,186 = 0,88 - 0,186 = 0,694$ моль

V – количество, которое перешло в осадок

Значит надо смешать 0,88 моль NaCl , 0,814 моль NH_4HCO_3 и 7,2 моль H_2O , чтобы получить 0,694 моль NaHCO_3 .

Чтобы произошла реакция необходимо взять избыток NaCl

$$\frac{\text{NaCl}}{\text{NH}_4\text{HCO}_3} = \frac{0,88}{0,814} = 1,08$$

Коэффициенты использования Na^+ и NH_4^+ равны

$$V_{\text{Na}^+} = \frac{[\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+]}{[\text{Cl}^-]} \cdot 100\% = \frac{0,88 - 0,186}{0,88} \cdot 100\% = 78,8\%$$

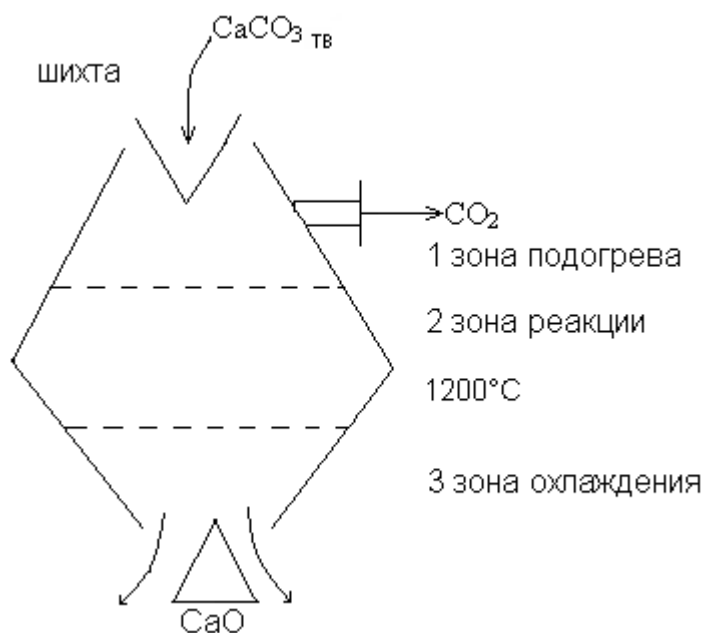
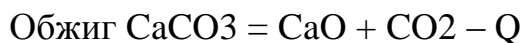
$$V_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+] - [\text{HCO}_3^-]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot 100\% = \frac{0,814 - 0,12}{0,814} \cdot 100\% = 85,1\%$$

При 32°C $V_{\text{Na}^+} = V_{\text{NH}_4^+} = 84\%$

По метастабильной диагонали рассчитывают соотношение исходных солей.

Схема производства предусматривает следующие этапы.

1. Обжиг известняка с целью получения CO_2 . Получение известкового молока.



При 700-800°C в 1 зоне начинается горение кокса и разложение CaCO_3 .

Обжиг – диффузионный процесс, на который влияют температура и поверхность материала.

При температуре выше 1200°C могут образовываться соединения типа $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{CaO} \cdot \text{Te}_2\text{O}_3$, которые имеют выход CO_2 и в дальнейшем $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Куски не должны быть меньше 40-80 мм иначе будет велико сопротивление выходящим газам. Реакция обмена чистого CaCO_3 протекает со 100% выходом уже при 900-1000°C, но присутствие примесей вынуждает проводить эту реакцию при 1200°C.

2. Очистка рассола NaCl от примесей

3. Абсорбция – насыщение рассола аммиаком и частично CO_2

Насыщение заключается в приготовлении аммонизированного рассола

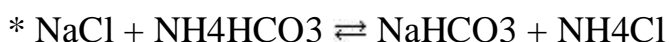
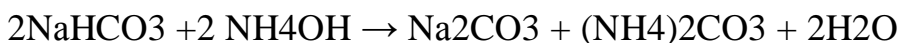
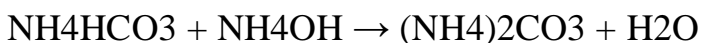
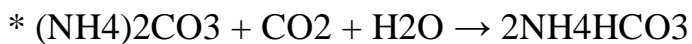
такой концентрации, которая требуется для дальнейшей карбонизации.

На абсорбцию поступает NH_3 и CO_2 . При этом происходят следующие реакции



4. Карбонизация – насыщение аммонизированного рассола CO_2

Насыщение рассола CO_2 с образованием суспензии NaHCO_3



* – основные реакции

5. Выделение NaHCO_3 от маточного раствора на фильтрах

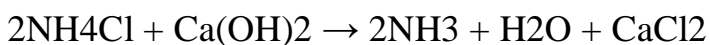
6. Регенерация NH_3

Регенерация производится из маточного раствора содержащего $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 (полусвязанный NH_3), NH_4Cl (связанный NH_3).

При температуре 72-74°C происходит регенерация полусвязанного аммиака



В колонне регенерации происходит освобождение связанного аммиака



Освобождающиеся NH_3 и CO_2 поступают в абсорбционную колонну.

В растворе остаются CaCl_2 и NaCl

7. Кальцинация – разложение NaHCO_3 .

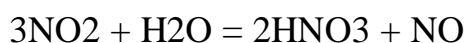
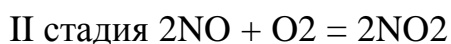
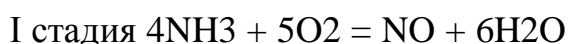
Реакцию проводят при $140-160^\circ\text{C}$ в печах.



CO_2 снова поступает в производство. Все маточные растворы также регенерируют.

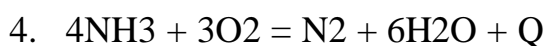
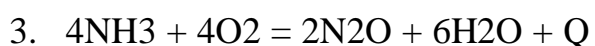
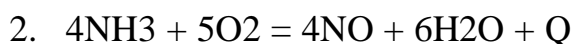
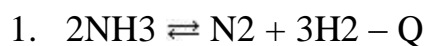
ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Технология производства HNO_3 контактным окислением NH_3 с последующим поглощением окислов азота водой.



I стадия. Окисление аммиака.

При окислении аммиака возможны реакции:



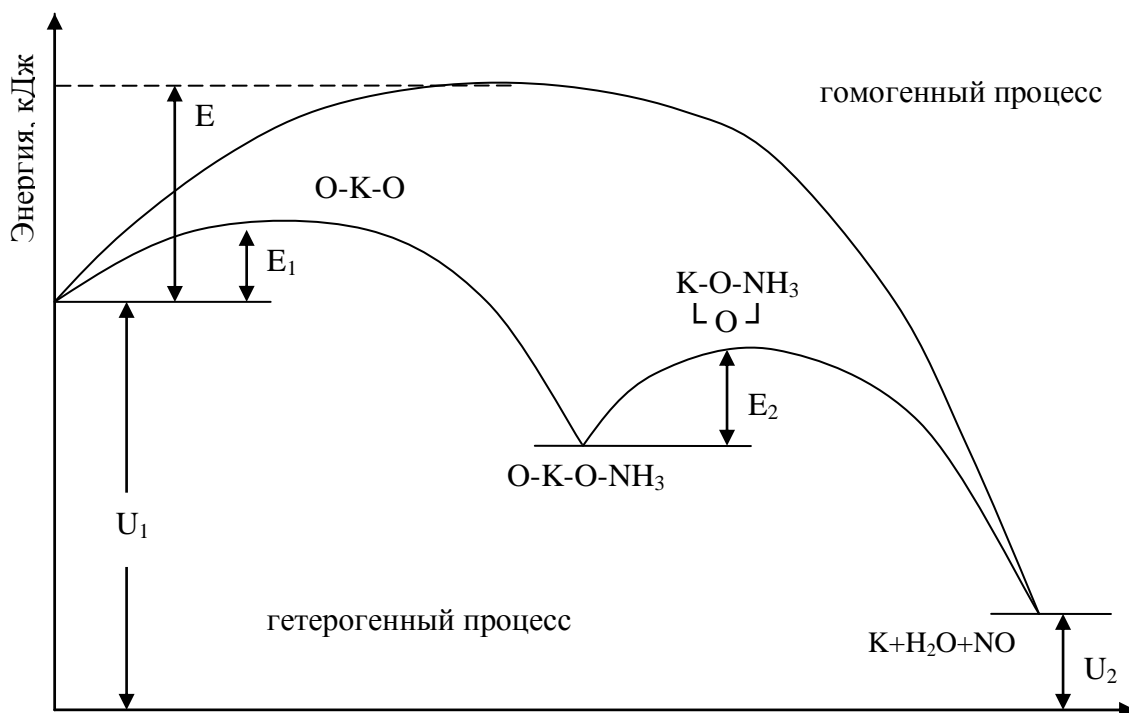
Без катализатора обычно идёт реакция (4). В присутствии катализатора и избытке O_2 происходит реакция (2). В качестве катализатора используют

Pt-Rh сетку (10% Rh) диаметром 0,01 мм (потери 0,01 г на 1 т HNO_3), при низком давлении 5-6 сеток, высоком – до 20; выход до 99%.

В качестве катализатора могут применяться и окислы Fe, Co, Mn, Bi, Al и др., однако срок их службы 1-3 месяцев.

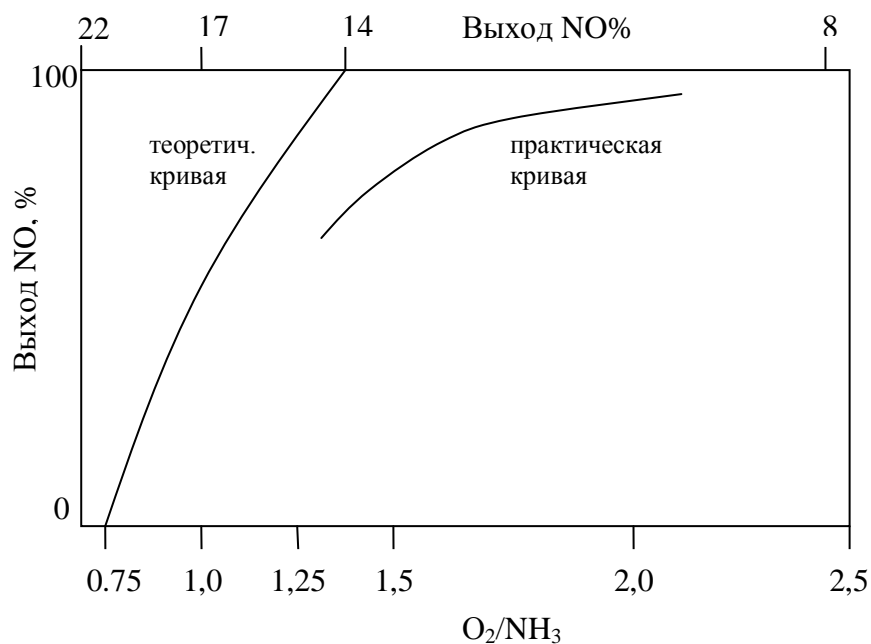
Процесс контактного окисления NH_3 начинается со стадии адсорбции катализатором кислорода и образованием промежуточного соединения $\text{O}-\text{K}-\text{O}$, затем адсорбция аммиака на промежуточном соединении $\text{O}-\text{K}-\text{O}-\text{NH}_3$ и перегруппировка комплекса, далее отщепление продуктов и их диффузия в газовую фазу: $\text{K} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$.

Это можно пояснить схемой



Если окисление идёт по (3) и (4) реакциям, то $\text{O}_2/\text{NH}_3 = 0,75 - 1$, и содержание NO в исходной смеси $\sim 20\text{-}22\%$, и образуется азот.

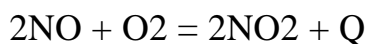
Если окисление идёт по реакции (2), то $\text{O}_2/\text{NH}_3 = 1,25$, исходное содержание NO составит $\sim 14\%$, т.е. степень окисления NH_3 в NO зависит от соотношения O_2/NH_3 .



Должен быть избыток O₂, больше O₂/NH₃ = 2,5 нельзя – взрывоопасная смесь, и окисление ведут при соотношении №2. В газовой фазе поддерживают концентрацию NH₃ примерно 10-12%, тогда получается 10-12% NO, остальное O₂ и N₂. Избыток кислорода необходим также для дальнейшего окисления NO, степень окисления максимальна при 850-900°C.

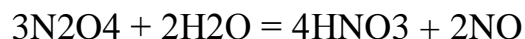
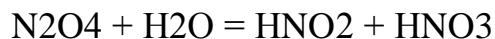
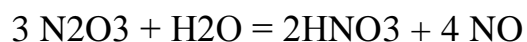
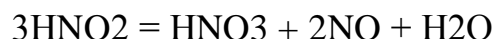
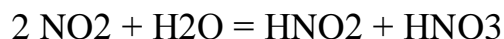
II стадия. Поглощение окислов азота.

NO не растворяется в воде, и его необходимо окислить до NO₂

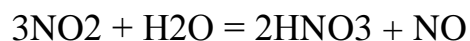


Реакция протекает при обычных температурах с высоким выходом, но скорость его не велика. Скорость этой реакции определяет скорость всего процесса получения HNO₃ (реакция – исключение из правила, $V \downarrow$ при $\uparrow T$). Образуется смесь NO + NO₂ = N₂O₃, а также N₂O₄, NO₂ и N₂O₄ хорошо растворимы в воде

Поглощение окислов происходит по следующим реакциям:



Суммарная реакция образования HNO_3 :



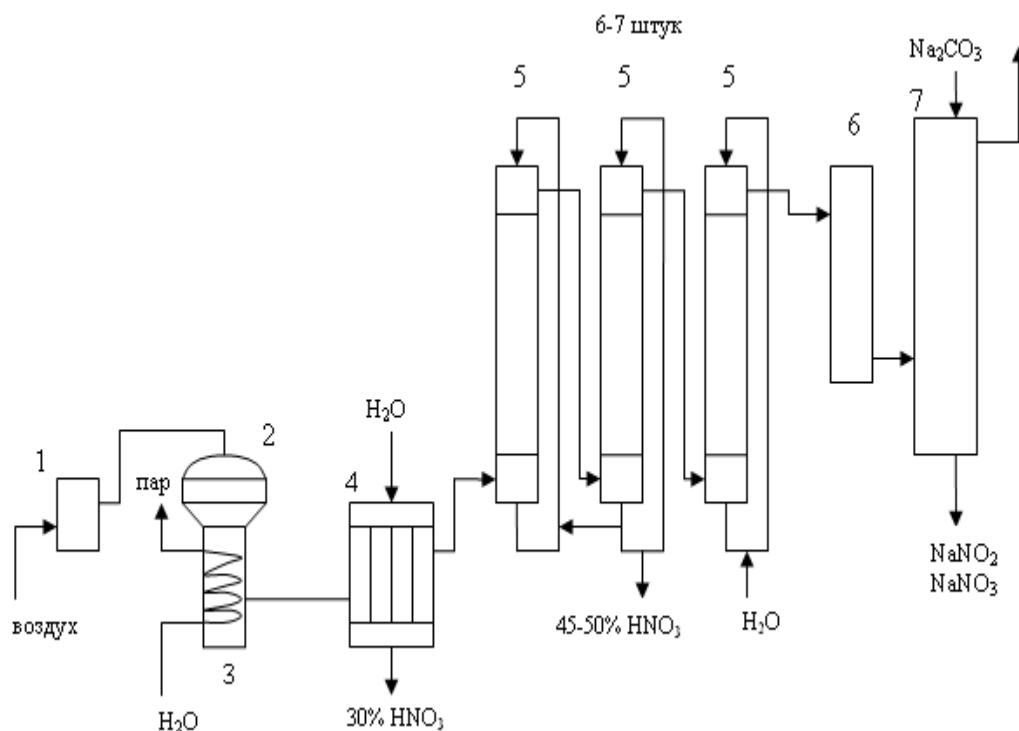
На образование HNO_3 расходуется $2/3$ NO_2 и $1/3$ восстанавливается до NO . Этот NO снова окисляют до NO_2 и поглощают с образованием кислоты. Таким образом, для наиболее полного поглощения окислов азота необходимо провести 5-6 циклов.

$$2/3 + 2/3 \cdot (1/3) + 2/3 \cdot (1/3)^2 + 2/3 \cdot (1/3)^3 + 2/3 \cdot (1/3)^4 + 2/3 \cdot (1/3)^5 + \dots \approx 99,0\%$$

$$66\% \quad 22\% \quad 8\% \quad 1,2\% \quad 1,0\% \quad 0,8\%$$

оставшийся 1% поглощают щёлочью или содой (в седьмой башне).

Схема производства разбавленной HNO_3 следующая



Воздух (O_2) проходит через фильтр (1) смешивается с NH_3 и поступает в реактор (2), в средней части которого помещены Pt-Rh сетки. Температура выходящих нитрозных газов $\sim 800^\circ\text{C}$, поэтому реактор смонтирован непосредственно над котлом-утилизатором (3). Из котла они выходят $\sim 160^\circ\text{C}$. Дальнейшее охлаждение происходит в холодильнике (4), где начинается реакция окисления NO и окисление образующегося NO_2 водой. Из этого холодильника выходит 30% HNO_3 . Охлаждённые газы поступают в абсорбционные колонны (5), где они орошаются азотной кислотой. В объёме башен завершается процесс окисления NO и одновременно абсорбируется NO_2 . Для окончательного поглощения NO_2 последнюю колонну орошают водой, из неё образующаяся HNO_3 поступает на орошение колонн. Со второй от начала колонны отбирают продукт – 45-50% HNO_3 . Нитрозный газ после абсорбционных колонн направляют в окислительную башню (6) и затем в башню щелочной абсорбции (7), орошение раствором соды. При этом происходят реакции:



Применяют для окисления NH_3 воздуха, обогащённый кислородом, и увеличение давления в системе, которые позволяют увеличить общую скорость процесса, но концентрация HNO_3 не превышает 55%.

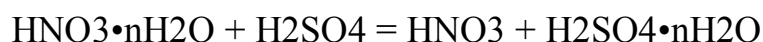
Получение концентрированной HNO_3 .

Получение 70-98% возможно 2 способами:

1) концентрированием разбавленной HNO_3

Азеотропная смесь H_2O – HNO_3 (68% HNO_3) кипит при 122°C.

Процесс концентрирования проводят методом перегонки с водоотнимающими агентами (93% H_2SO_4) по схеме:

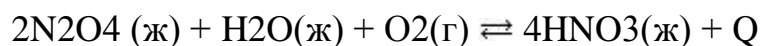


При этом гидраты H_2SO_4 кипят выше, чем 100% HNO_3 и можно её отделить и сконденсировать. Перегонку осуществляют в тарельчатых барботажных колоннах. Расход 3-4 т 93% H_2SO_4 на 1 т 98% HNO_3 .

Это процесс очень энергоёмок и дорог, т.к. происходит сильная коррозия аппаратуры. Поэтому в настоящее время в промышленность широко внедряется прямой синтез и перегонка с $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в качестве водоотнимающей соли.

2) прямым синтезом

Он осуществляется по уравнению:



Жидкий диоксид азота получают из нитрозных газов абсорбцией концентрированной азотной кислотой при низких температурах ($< -10^\circ\text{C}$) с получением нитроолеума ($\text{HNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), а затем при нагревании его до 80°

выделяется чистый NO_2 , который охлаждают до -80°C и получают жидкий N_2O_4 . Жидкий N_2O_4 (двукратный избыток) смешивают с 45% HNO_3 и подают в автоклав (900°C , 50 атм). Далее в отделочной колонне удаляют избыток NO_2 , и получается чистая 97-98% HNO_3 , часть которой используется вновь для получения N_2O_4 .

ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серная кислота – один из важнейших продуктов химической промышленности. Ежегодное производство около 30 млн. тонн

Основные области применения:

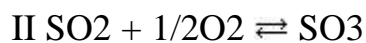
- производство удобрений ~ 40%
- очистка нефти ~ 10%
- производство и очистка синтетических волокон ~ 10%
- травление металлов ~ 4% и др.

H_2SO_4 получают двумя основными методами:

1. нитрозный (старый) ~ 10%
2. контактный ~ 90%

По следующим стадиям:

I получение SO_2 – общая стадия



I стадия – получение SO_2

1. из самородной серы ~ 35%
2. обжигом колчедана (пирита) FeS_2 ~ 30%
3. из отходящих газов цветной металлургии ~35% (содержание SO_2 2-15%)

Потенциальное сырьё:

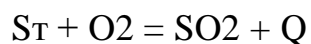
а) топочные газы от сгорания угля

Сейчас в мире выбрасывается в атмосферу в 2 раза больше SO_2 , чем используется при производстве H_2SO_4 (высокая стоимость)

б) соли серной кислоты $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

1. Получение SO_2 сжиганием серы

Процесс проходит по следующей реакции



Фактически сера перед горением плавится и испаряется ($t_{\text{кип}} = 444^\circ\text{C}$), горение происходит в газовой фазе в форсуночных или циклонных печах. Процесс ведут в избытке воздуха, и получают газ с содержанием SO_2 – 12–16%.

2. Получение SO_2 обжигом колчедана

Общая реакция



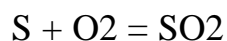
Процесс идёт через ряд стадий, протекающих в кинетической и диффузионной областях. Основные реакции при обжиге колчедана:

1. термическое разложение колчедана



Эта реакция ускоряется с увеличением температуры, т.к. протекает в кинетической области.

2. горение серы.



Реакция протекает быстро и при достаточно низкой температуре.

3. окисление сульфидной серы



Эта реакция является самой медленной, т.к. протекает в диффузионном режиме

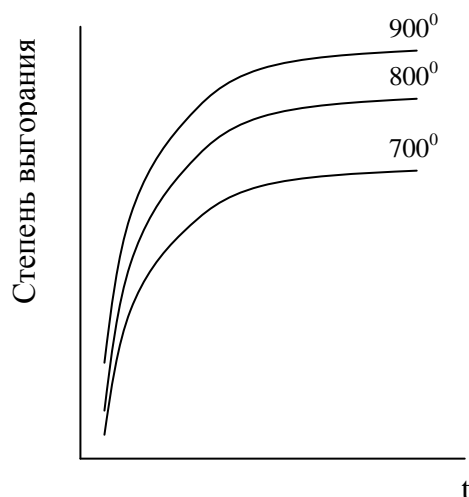


Побочные реакции:



Кинетические кривые скорости горения колчедана выглядят следующим образом и описываются уравнением

$$t = 1/k \cdot f(x, \beta)$$



k – константа скорости реакции;

x – степень обессеривания;

β – зависит от состава сырья

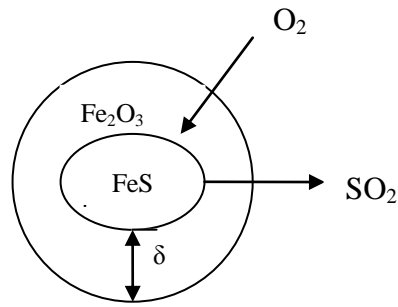
Первая стадия – обессеривание и горение серы описываются уравнением

$$1 - \sqrt[3]{1-x} = k\tau,$$

и реакция идёт с увеличением удельной поверхности (накопление продуктов с развитой поверхностью). Энергия активации этой реакции стадии $\sim 100-120$ кДж/моль, т.е. реакция идёт в кинетической области.

Вторая стадия – окисление сульфидной серы.

Стадия протекает в диффузионной области. Определяется скоростью диффузии кислорода через оксидную плёнку (x) на поверхность FeS и диффузией SO_2 в газовую фазу.



и константа скорости этой реакции зависит от концентрации O_2 в газовой фазе и поверхности раздела фаз.

$$x_1 = K_0 \cdot F^n ; x_2 = K_1 \cdot C_{O_2}^m$$

В общем случае скорость процесса можно найти из закона Фика

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{D F C_{O_2}}{\delta}$$

$$\delta = R - r$$

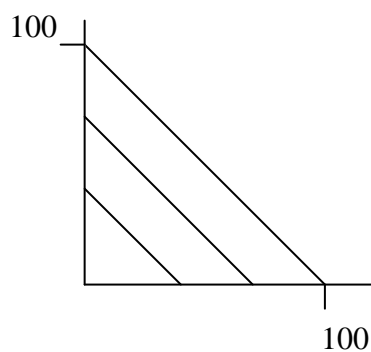
И общее уравнение можно записать в таком виде

$$\tau = \frac{D(1 - \sqrt[3]{1-x})^2}{K_0 e^{-E/RT} C_{O_2}^m F^n}$$

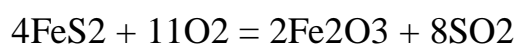
Состав образующегося газа:

а) для горения S

Какова концентрация O_2 , такова и SO_2 – объём на объём.



б) для горения колчедана



11 об. O_2 – 8 об. SO_2 $x = 21 \cdot 8 / 11 = 15,3$ объём SO_2

21 об. O_2 (воздух) – x

Если взять 100 объёмов воздуха, то получим

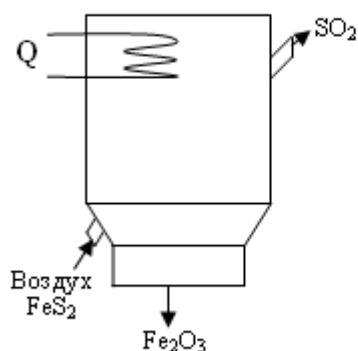
$$79(\text{N}_2) + 15,3(\text{SO}_2) = 94,3 \text{ объёма}$$

или $15,3 / 94,3 \cdot 100\% = 16,2\%$ SO_2 – теоретический выход

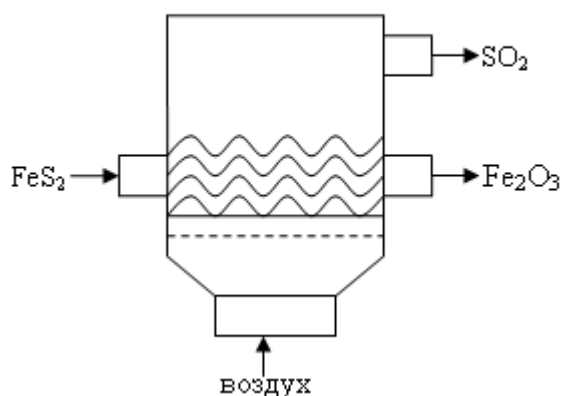
Для того чтобы происходило полное горение, необходимо избыток воздуха. При двойном избытке содержание $\text{SO}_2 \sim 8\%$. Избыток кислорода необходим также для окисления SO_2 в SO_3 .

ПЕЧИ ДЛЯ ГОРЕНИЯ КОЛЧЕДАНА

Печь пылевидного обжига



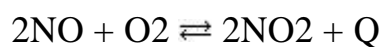
Печь кипящего слоя



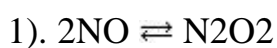
НИТРОЗНЫЙ (БАШЕННЫЙ) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА H2SO4

SO₂ в SO₃ по этому способу окисляется оксидами азота (эквимольной смесью NO+NO₂= N₂O₃). Получение H₂SO₄ нитрозным способом протекает в 3 стадии:

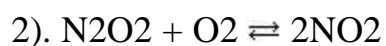
1. Окисление NO до NO₂.
 2. Поглощение окислов азота серной кислотой.
 3. Взаимодействие SO₂ с нитрозой.
1. Окисление NO до NO₂.



Реакция протекает в 2 стадии



$$K_p = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$$



учитывая, что $[\text{N}_2\text{O}_2] = K_p[\text{NO}]^2$, получаем

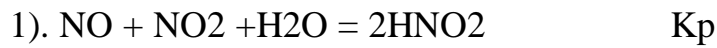
$$V = K_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = K_2K_p[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

С повышением температуры $K_2 \downarrow$, а $K_p \uparrow$

2. Поглощение окислов азота серной кислотой.

Растворимость NO в H_2SO_4 незначительна, лучше растворяется N_2O_3 ($NO + NO_2$).

В жидкой фазе протекают следующие реакции:



принимая, что $[H_2SO_4] = \text{const}$

$$V = K_2[HNO_2][H_2SO_4] = K_2'[HNO_2]$$

где $K_2' = K_2[H_2SO_4]$. Отсюда, учитывая, что $[NO] = [NO_2]$ и $[H_2O] = \text{const}$, получаем

$$K_p = \frac{[HNO_2]^2}{[NO][NO_2][H_2O]} = \frac{[HNO_2]^2}{[NO_2]^2}$$

$$[HNO_2] = \sqrt{[NO_2]^2 K_p} = [NO_2] K_p'$$

$$\text{где } K_p' = \sqrt{K_p}$$

В результате

$$V = K_p' K_2' [NO_2]$$

Скорость процесса будет определяться концентрацией NO_2 в жидкой фазе при стационарном процессе, то есть, диффузией.

Можно перевести данный процесс в кинетическую область (увеличить скорость), увеличив объёмную скорость газа. При этом процесс определяется

второй стадией:

$$V = K[\text{HNO}_2][\text{H}_2\text{SO}_4]$$

и K увеличивается с увеличением T .

3. Взаимодействие SO_2 с нитрозой.

По третьей стадии протекают следующие процессы:

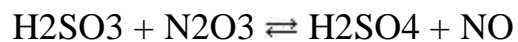
1). Поглощение SO_2



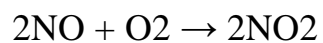
2). Гидролиз нитрозилсерной кислоты



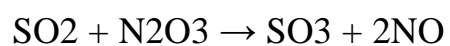
3). Окисление сернистой кислоты



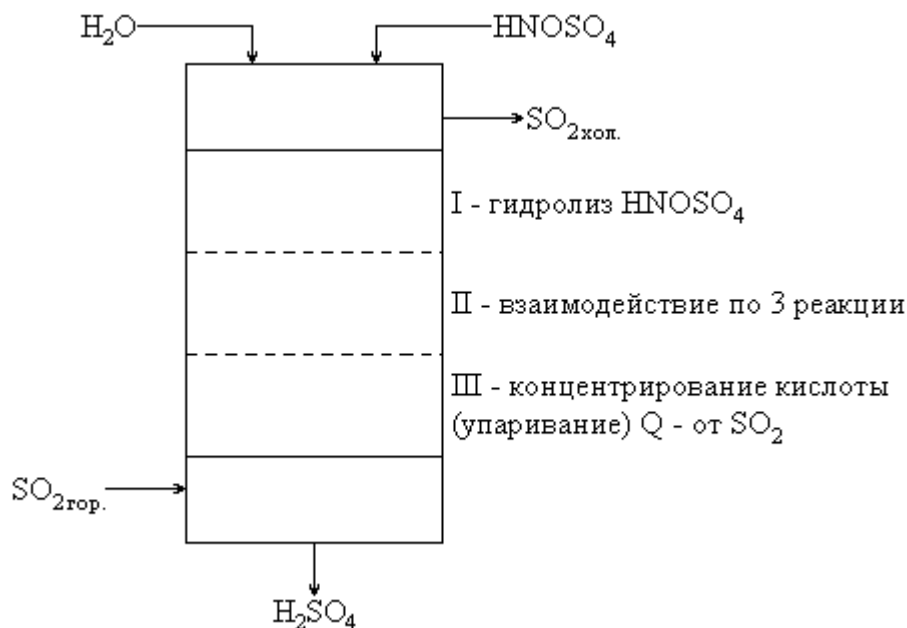
4). Десорбция NO и его окисление



5). Окисление SO_2 в газовой фазе и поглощение SO_3 водой

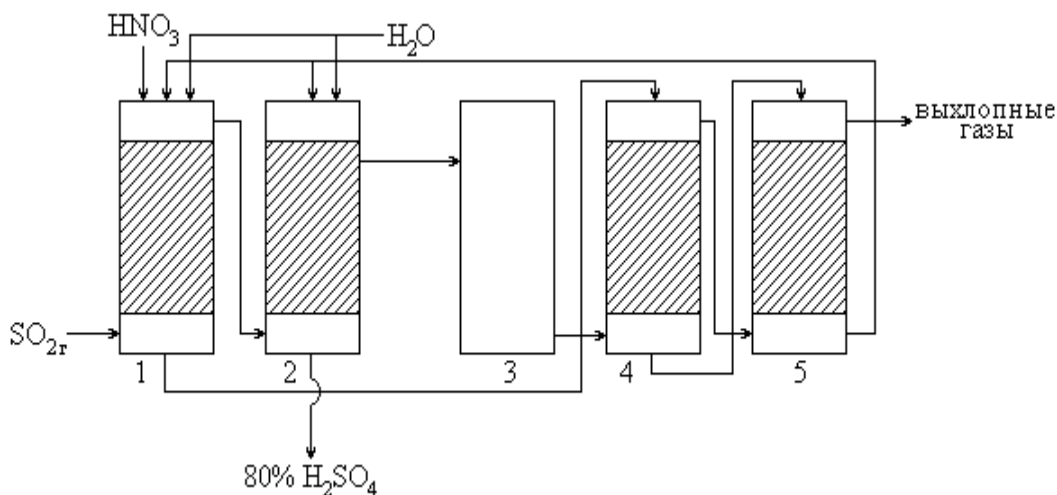


В основной продукционной башне протекают следующие процессы.



При низкой температуре лимитирующая стадия – I – гидролиз HNO_3SO_4 – кинетическая. При высокой – образование H_2SO_3 – диффузионная. Поэтому процесс ведут при $100-110^\circ\text{C}$.

Схема башенного способа



Газ, содержащий SO_2 , очищается от пыли и поступает в продукционные башни (1 и 2), где встречается со стекающей нитрозой и окисляется. Часть полученной кислоты отделяется в основной башне (2), часть идёт на образование нитрозы в поглотительные башни (4 и 5). Очищающийся в отходящих газах NO окисляется в окислительной башне (3)

и также поступает на образование нитрозы в башни 4 и 5. Образующаяся нитроза поступает на орошение продукционных башен. Вследствие потерь окислов азота они ещё подпитываются HNO_3 .

Нитрозным способом производится грязная 70-80% H_2SO_4 , которая, в основном, используется для получения удобрений.

КОНТАКТНЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА H_2SO_4

Способ наиболее прогрессивный. По этому способу производится большое количество сортов H_2SO_4 (олеум, купоросное масло (53% и т.д.), аккумуляторная кислота).

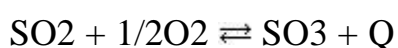
Контактный способ включает 3 стадии:

- 1) очистку газа от вредных для катализа примесей
- 2) контактное окисление диоксида серы в триоксид
- 3) абсорбцию SO_3 серной кислотой.

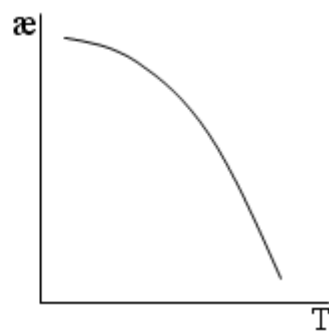
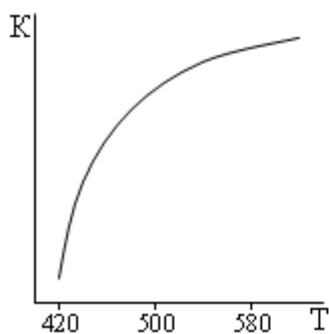
Главная стадия №2.

2) Контактное окисление – типичный гетерогенный катализ.

Реакция обратимая.



При повышении температуры реакция быстро падает. С ростом температуры падает и степень превращения. Константа скорости реакции растёт с ростом температуры.



$$\alpha = \text{PSO}_3 / (\text{PSO}_2 + \text{PO}_2)$$

Наиболее активным катализатором является Pt, но она дорога и быстро отравляется. В настоящее время применяется катализатор БАВ: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ (V_2O_5 – основа ~7%), катализатор СВД – сульфат ванадила на доломите.

Процесс катализа складывается из стадий:

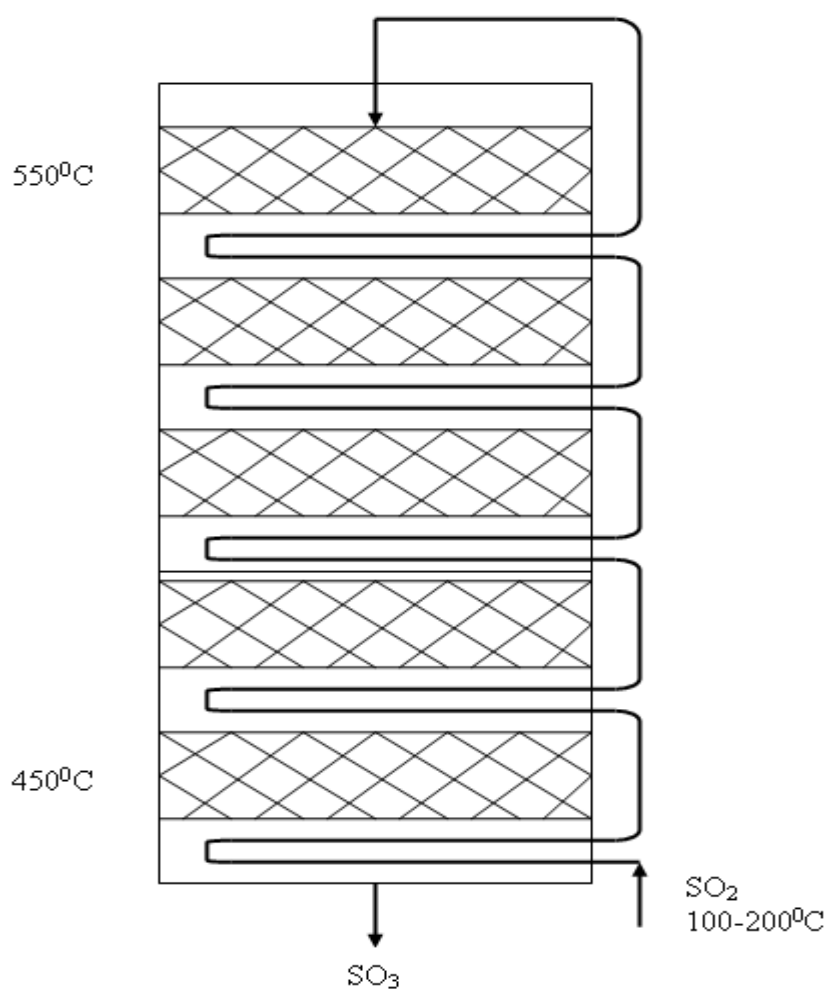
- 1) диффузия компонентов к гранулам катализатора, а затем в поры
- 2) сорбция кислорода
- 3) сорбция SO_2 и образование комплекса $\text{SO}_2 \cdot \text{O}$
- 4) перегруппировка электронов с образованием комплекса $\text{SO}_3 \cdot \text{катализатор}$
- 5) десорбция SO_3 из пор и с поверхности катализатора

Т.к. реакция экзотермическая, а при повышении температуры падает α (а значит и выход SO_3) процесс ведут следующим образом:

Сначала проводят окисление при высокой температуре 500-550°C, реакция протекает быстро со степенью окисления около 50%. Далее понижают температуру и пропускают газ снова через катализатор, затем его снова охлаждают и так несколько раз (4-5) до достижения степени превращения $\text{SO}_3 \sim 95\%$.



В настоящее время используют в основном полочные контактные аппараты, в которых отвод тепла проводится в теплообменниках между полками. Аппарат высотой до 30 м и диаметром 15 м.



Для предотвращения отравления катализатора необходима тщательная очистка газов от примесей As, Se, Te и других.

3). Абсорбцию триоксида серы проводят обычно в башнях с насадкой.

При этом поглощение ведут не водой (в этом случае образуется трудноуловимый туман серной кислоты), а концентрированной кислотой $\geq 98,3\%$ (состав азеотропа). Так как реакция сильно экзотермична, то сначала поглощают SO_3 олеумом, а остатки – $98\% \text{H}_2\text{SO}_4$, которые предварительно охлаждают в теплообменниках. В дальнейшем разбавлением олеума можно получать кислоту любой необходимой концентрации.

ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

Хлороводородная (соляная) кислота – это раствор хлороводорода в воде.

Процесс получения HCl складывается из двух стадий:

1. Получение чистого HCl .

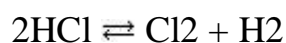
2. Поглощение HCl водой.

Получение HCl

Хлороводород в промышленности получают либо прямым синтезом из хлора и водорода, либо из побочных продуктов при хлорировании алканов (метана). Мы будем рассматривать прямой синтез из элементов.

HCl – бесцветный газ с резким, характерным запахом

$t^{\circ}_{\text{пл}} = -114,8^{\circ}\text{C}$, $t^{\circ}_{\text{кип}} = -84^{\circ}\text{C}$, $t^{\circ}_{\text{крист}} = +57^{\circ}\text{C}$, т.е. хлороводород можно получать при комнатной температуре в жидком виде, увеличивая давление до 50 – 60 атм. В газовой и жидкой фазе находится в виде отдельных молекул (отсутствие водородных связей). Прочное соединение $E_{\text{св}} = 420 \text{ кДж/моль}$. Начинает разлагаться на элементы при $t > 1500^{\circ}\text{C}$.



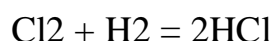
Эффективный радиус $\text{HCl} = 1,28 \text{ \AA}$, диполь – $1,22 \text{ \AA}$.

$\text{RCl}^- = 1,81 \text{ \AA}$, т.е. протон внедряется в электронное облако иона хлора на треть эффективного радиуса и при этом происходит упрочнение самого соединения, вследствие повышения положительного заряда вблизи ядра иона хлора и уравнивания отталкивающего действия электронов.

Все галогеноводороды образованы аналогично и являются прочными соединениями.

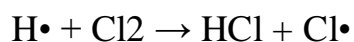
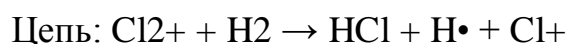
Хлороводород хорошо растворим в воде в любых соотношениях (в одном объеме H_2O растворяется до 450 объемов HCl), с водой образует несколько гидратов и дает азеотропную смесь – 20,2% HCl и $t^\circ_{\text{кип}} = 108,6^\circ\text{C}$.

Образование хлороводорода из элементов:

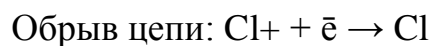


Смесь водорода и хлора при освещении взрывается, что указывает на цепной характер реакции.

В начале века Баденштейн предложил следующий механизм реакции:



.....



Но \bar{e} в сосуде обнаружен не был.

В 1918 г. Нернст предложил другой механизм:

Инициирование: $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$

Цепь: $\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\cdot$

$\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$

.....

Обрыв цепи: $\text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{HCl}$

В дальнейшем этот механизм получил дальнейшее развитие и дополнение.

1 стадия – инициирование

реакция $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$

Иницируется фотохимическим путем, т.е. путем поглощения кванта света $h\nu$. Согласно принципу эквивалентности Эйнштейна каждый квант света может вызвать превращение только одной молекулы. Количественной характеристикой принципа эквивалентности является квантовый выход реакции

$$\gamma = \frac{N}{h\nu}$$

– количество прореагировавших молекул приходящихся на 1 квант света.

γ в обычных фотохимических реакциях ≤ 1 . Однако в случае цепных реакций $\gamma \gg 1$. Например, в случае синтеза HCl $\gamma=105$, при распаде H_2O_2 $\gamma=4$.

Если молекула Cl_2 поглотила квант света, то она находится в возбужденном состоянии

10-8-10-3сек и, если полученной с квантом света энергии хватило для превращения, то происходит реакция, если нет, то молекула снова перейдет в основное состояние, либо с испусканием кванта света (флуоресценция или

фосфоресценция), либо электронное возбуждение конвертируется в энергию колебания или вращения.

Посмотрим, что происходит в нашем случае:

$$E_{\text{дис}} \text{H}_2 = 426,4 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{дис}} \text{Cl}_2 = 239,67 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{обр}} \text{HCl} = 432,82 \text{ кДж/моль} - \text{без облучения реакция не идет.}$$

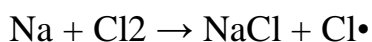
Квант света имеет энергию $E_{\text{кв}} = 41,1 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$. Энергия, необходимая для начала реакции (энергия активации) равна энергии, затраченной на диссоциацию молекулы Cl_2

$$A_{\text{Cl}_2} = \frac{239670}{6,02 \cdot 10^{23}} = 39,4 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$$

т.е. $E_{\text{Cl}_2} < E_{\text{кв}}$ и энергии кванта достаточно для преодоления потенциального барьера реакции и реакция начинается.

В отличие от катализа, при котором потенциальный барьер снижается, в случае фотохимических реакций он просто преодолевается за счет энергии кванта света.

Еще одна возможность инициирования реакции – добавление паров Na в смесь $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$. Реакция идет при 100°C в темноте:



и образуется до 1000 HCl на 1 атом Na.

2 стадия – продолжение цепи

Реакции продолжения цепи при получении HCl бывают следующих типов

1. $\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\cdot$ $E_a=2,0$ кДж/моль
2. $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$ $E_a=0,8$ кДж/моль

Это звенья цепи.

Скорость данных реакций можно представить следующим образом:

$$W_1 = K_1[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2]$$

$$W_2 = K_2[\text{H}\cdot][\text{Cl}_2]$$

Т.к. энергии активации этих реакций малы, то их скорости велики.

Цепи в данном случае неразветвленные, а по теории неразветвленных цепей:

Развитие цепи = Обрыву,

тогда, если считать, что обрыв квадратичен:



$$\text{то } W_{\text{обр}} = K[\text{Cl}\cdot]^2$$

$$\frac{\partial \text{HCl}}{\partial \tau} = K_1[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] + K_2[\text{H}\cdot][\text{Cl}_2] = 2K_1[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] = 2K_1[\text{H}_2]\sqrt{\frac{W_{\text{ид}}}{K}}$$

От реакций 1 и 2 зависит скорость получения HCl в данном случае $W_1 = W_2$, т.к. цепи достаточно длинные (из теории цепных реакций)

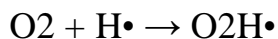
$$\frac{\partial \text{HCl}}{\partial \tau} = 2K_1[\text{H}_2]\sqrt{\frac{W_{\text{ид}}}{K}}$$

Данное кинетическое уравнение справедливо в отсутствие примесей в смеси $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$. Если в систему попадет воздух, то кинетическое уравнение будет иное. В частности

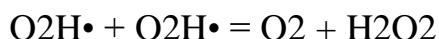
$W_{\text{обр}} = K[\text{Cl}\cdot]$, т.е. не квадратичный обрыв и ход процесса полностью меняется.

Т.к. есть вещества, являющиеся ингибиторами цепных реакций.

Ингибитором реакции образования HCl является кислород:

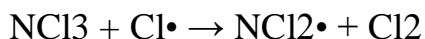


Этот радикал малоактивен и может реагировать только с таким же радикалом, регенерируя кислород



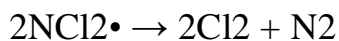
Расчеты показывают, что в присутствии 1% O₂ реакция замедляется в 1000 раз. Еще более сильно замедляет скорость процесса присутствие NCl₃, который замедляет реакцию в 10⁵ раз сильнее, чем кислород. Т.к. хлорид азота может присутствовать в хлоре в процессе его получения в промышленности, необходима тщательная очистка исходного хлора перед синтезом HCl.

Механизм действия NCl₃:



малоакт. радикал

и восстановление Cl[•] идет чрезвычайно медленно и идет процесс



3 стадии – обрыв цепи

Представление Нернста о механизме обрыва цепи при тщательном исследовании не подтвердилось.

В данном случае возможно 3 способа рекомбинации радикалов:

1. $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$
2. $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$
3. $\text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{HCl} + \text{M}$

Используя реакции развития цепи 1 и 2 и то, что при длинных цепях $W_1 = W_2$ можно показать, что

$$5 \cdot 10^{-12} [\text{H}_2] [\text{Cl}\cdot] * e^{-\frac{2800}{RT}} = 10^{-10} [\text{Cl}_2] [\text{H}\cdot] * e^{-\frac{2800}{RT}}$$

- стерический фактор

$$\frac{[\text{Cl}]}{[\text{H}]} = \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{H}_2]} * e^{\frac{1200}{RT * 0.05}}$$

Отсюда, что при $t \sim 600^\circ\text{C}$ и $[\text{Cl}_2] \approx [\text{H}_2]$ (условия синтеза HCl), дает

$$\frac{[\text{Cl}]}{[\text{H}]} \approx 25$$

Следовательно, скорость рекомбинации по 1 будет в 25 раз выше, чем по 3 и в 625 раз, чем по 2, т.е. процессами 2 и 3 можно практически пренебречь.

ФТОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

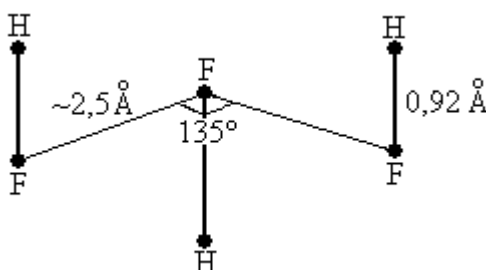
Фтороводородная (плавиковая) кислота представляет собой раствор фтороводорода в воде.

HF — бесцветный газ с резким, удушающим запахом. Температура плавления и кипения для HF выпадают из ряда соответствующих величин

для галогеноводородов и составляют: $t_{пл} = -83^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = +19,5^{\circ}\text{C}$ (на 100° выше рассчитанных). Это объясняется резким увеличением сил ориентационного взаимодействия между молекулами HF.

Молекула фтороводорода чрезвычайно прочна, гораздо прочнее, чем молекулы других галогеноводородов $E_{св} = 560$ кДж/моль.

Высокая полярность молекулы и образование прочных водородных связей приводят к значительной ассоциации как газообразного, так и жидкого HF вплоть до $(\text{HF})_6$. Причём цепочка $\text{HF}\dots\text{HF}\dots$ построена следующим образом



В твёрдом состоянии кристаллы HF содержат подобные бесконечные цепи.

Хотя вода и фтороводород обладают близкими плотностями и диэлектрическими постоянными, их свойства как растворителей различаются чрезвычайно резко. Это является превосходным доказательством ошибочности физической теории растворения и подтверждает правильность гидратной теории растворов Д.И. Менделеева и представлений о роли сольватации в процессах электролитической диссоциации. Последняя связана не только с диэлектрической постоянной растворителя, но и с энергией сольватации образующихся ионов.

Так, например, растворимость фторидов щелочных металлов в HF существенно превосходит их растворимость в воде, а превосходно растворимые в воде галогеноводороды практически нерастворимы в HF.

Диссоциация чистого фтороводорода по схеме



протекает незначительно вследствие непрочности образующегося иона гидрофторония H_2F^+ . В присутствии воды диссоциация усиливается, так как образуется более прочный ион гидроксония:

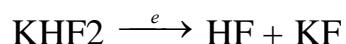


Фтороводородная кислота получается при растворении HF в воде. Они смешиваются в любых соотношениях. В системе H_2O –HF образуются три гидрата: $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$, $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HF}$ и $\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{HF}$. Азеотропная смесь содержит ~35% HF и кипящую при 111°C.

HF – слабая кислота $K_1 = 4 \cdot 10^{-4}$

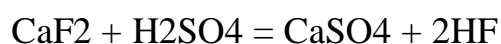
ПОЛУЧЕНИЕ HF

Лабораторный способ получения HF заключается в разложении гидрофторида калия:

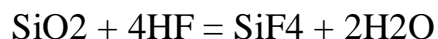


Высушенный гидрофторид калия начинает разлагаться при 300°C, для полного разложения необходимо поднять температуру до 600-670°C. Реторта для получения кислоты изготавливается из меди или никеля.

Все промышленные методы получения плавиковой кислоты основаны на реакции плавикового шпата (флюорита) с концентрированной серной кислотой:

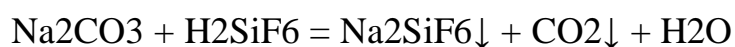


Природный флюорит Природный флюорит должен содержать как можно меньше кремнезёма, чтобы получающаяся кислота не загрязнялась образующейся кремнефтористоводородной кислотой:



С этой целью флюорит подвергают обогащению.

Производство ведётся по следующей схеме. Размолотый флюорит непрерывно смешивается с купоросным маслом, взятым с 10% избытком, в механическом смесителе, а затем поступает во вращающуюся барабанную печь, нагреваемую до 100-130°C. Очищенный от примесей серной кислоты фтороводород поглощается водой в свинцовых башнях. Образующиеся ионы SiF_6^{2-} удаляются путём прибавления соды:



Для получения небольших количеств очень чистой плавиковой кислоты концентрации 40-45% используется следующий способ. Исходную кислоту наливают в медную или парафиновую чашку и прибавляют небольшое количество KHF_2 . Внутри этой чашки помещают платиновую чашку с дистиллированной водой, большую чашку закрывают листом опарафиненной бумаги. Вследствие значительного давления пара HF над концентрированной кислотой происходит изотермическая перегонка HF во внутреннюю чашку.

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА

Хлорная кислота HClO_4 является типичным представителем сильным минеральных кислородсодержащих кислот (неорганических) наряду с HNO_3 ,

H₂SO₄ и H₃PO₄, однако, до сих пор считается достаточно экзотическим веществом.

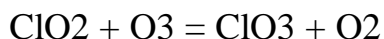
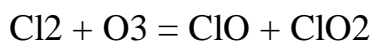
HClO₄ – бесцветная жидкость с резким запахом. t_{пл} = –102°C, плотность близка к плотности H₂SO₄ d₂₀ = 1,77 г/см³. Температура кипения трудно определима, так как при кипении кислота разлагается.

В 100% HClO₄ имеет место равновесие

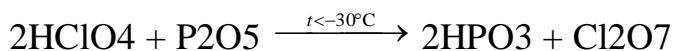


Структура хлорной кислоты – искажённый тетраэдр с вытянутой одной связью Cl–O. В жидком состоянии молекулы кислоты ассоциированы за счёт водородных связей, но эта связь наименее прочная из всех минеральных кислот.

Ангидрид хлорной кислоты – Cl₂O₇, единственный высший оксид среди галогенов, может быть получен при окислении хлора озоном:



либо действием водоотнимающих агентов на хлорную кислоту:

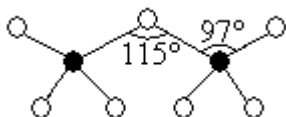


Cl₂O₇ – бесцветная, легко летучая жидкость с сильным удушающим запахом, t_{пл} = –90°C. Разлагается на элементы при 100°C:



Медленно реагирует с водой с образованием хлорной кислоты и выделением большого количества тепла.

Структура:



Хлорная кислота образует 6 гидратов от $\text{HClO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ до $\text{HClO}_4 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$. Из них моногидрат проявляет особые аномальные свойства. Его $t_{\text{пл}} = 50^\circ\text{C}$ на $100\text{--}130^\circ\text{C}$ выше температуры плавления остальных гидратов. Это объясняется тем, что это – ионное соединение – перхлорат оксония $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-$.

С химической точки зрения хлорная кислота проявляет и окислительные, и кислые свойства. Является сильным окислителем, причём продукты восстановления – низкие окислы хлора, являются ещё более сильными окислителями, чем сама кислота. Ох-Red реакции с участием HClO_4 проходят до конца и необратимы:



Обменные реакции с участием HClO_4 идут с трудом.

Термическое разложение HClO_4 начинается при комнатной температуре и заметно ускоряется при повышении температуры до 100°C . При 100°C , если не произошло взрыва, начинает перегонка. Среди продуктов разложения можно обнаружить все окислы хлора, Cl_2 , HCl и кислород, а также обязательно моногидрат. Брутто-реакция:



Получение безводной HClO_4 .

Современные методы промышленного способа получения хлорной кислоты основаны главным образом на электрохимическом окислении хлорид-иона либо хлора до иона ClO_4^- . Описан способ получения хлорной кислоты при облучении УФ светом смеси H_2O , O_3 и Cl_2 . Этими способами удаётся получить кислоту концентрации до 60%.

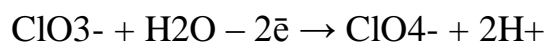
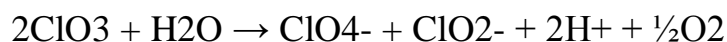
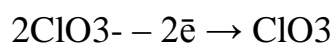
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ HClO_4

Процесс состоит из следующих стадий (процесс Пенета):

1. Получение NaClO_4 анодным окислением хлората натрия.
2. Обработка раствора концентрированной HCl .
3. Очистка (концентрирование) полученного раствора HClO_4 .
4. Получение безводной HClO_4 .

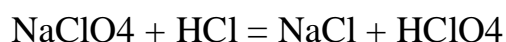
1. Наиболее разработан и эффективен электрохимический способ получения перхлората натрия.

Исходный раствор содержит до 800 г/л NaClO_3 . Процесс ведут в ваннах из мягкой стали со стальными катодами и платиновыми анодами при $t = 40-60^\circ\text{C}$. Плотность тока до 3600 А/м². Выход по току 86-93%. Для предотвращения окисления ванны и образования на катодах хлоридов и других соединений хлора низших степеней окисления в электролит добавляют $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до 5 г/л. Механизм окисления следующий:



Состав после электролиза (непрерывный процесс): NaClO_4 – 400 г/л, NaClO_3 – 400 г/л, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 5 г/л. NaClO_4 выделяют дробной кристаллизацией.

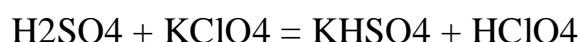
2. При обработке раствора NaClO_4 концентрированной хлороводородной кислотой в осадок выпадает NaCl :



Его отфильтровывают и получают фильтрат, содержащий до 32% HClO_4 . Жидкость концентрируют до содержания HClO_4 57%. Избыток HCl отгоняют с водяным паром.

3. Безводную кислоту получают из дигидрата (73,6% HClO_4). Это – азеотропная смесь. Её получают перегонкой менее концентрированной кислоты при пониженном давлении. Дигидрат перегоняют с олеумом при 25°C и 1 мм Hg и получают бесцветную чистую HClO_4 .

По другой методике кислоту отгоняют после её вытеснения из солей нелетучими кислотами H_2SO_4 , H_2SiF_6 :

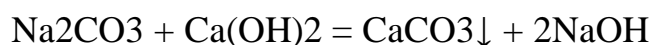


ПРОИЗВОДСТВО ЩЁЛОЧИ И ХЛОРА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСТВОРА ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

Щёлочь NaOH наряду с серной и азотной кислотами является основным продуктом химической промышленности. Ежегодное производство составляет более 3 млн. тонн. Она находит применение практически во всех отраслях промышленности.

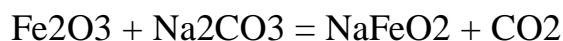
NaOH можно получать тремя способами:

1. Известковый способ.

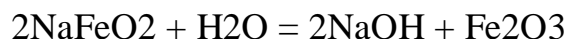


$t = 80\text{--}100^\circ\text{C}$, концентрация щёлочи 100-120 г/л

2. Ферритный способ.



$$t = 800\text{--}1000^\circ\text{C}$$



3. Электролитический способ (основной)

Метод электролиза раствора поваренной соли. В этом случае совместно с NaOH получаются Cl₂ и H₂. Области применения Cl₂ также велики:

- химическая промышленность – получение солей, HCl кислота
- органический синтез – получение органических соединений
- металлургия – хлорирование руд
- текстильная промышленность – отбеливатели и т.д.

Существуют два основных способа осуществления электрохимического метода:

1. Электролиз с твёрдым катодом
2. Электролиз с жидким катодом (при этом способе получается щёлочь более высокой чистоты)

Каждый из перечисленных методов имеет свои достоинства и недостатки, и выбор метода определяется, в основном, его экономичностью. В настоящее время вся щёлочь получается электрохимическим методом, так как наряду с ней получают ещё и Cl₂ и H₂.

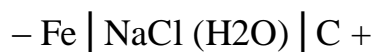
СЫРЬЁ

Сырьём для производства NaOH является поваренная соль, которая встречается в природе в виде каменной соли и осадочной соли (соляные озёра). Основные месторождения: Артёмовское, Илецкое, Соликамское, Березняки. Содержание NaCl ~97-99%. Примеси – ионы Ca²⁺ и Mg²⁺. Соли Ca и Mg – вредные примеси, они забивают диафрагмы, и от них избавляются

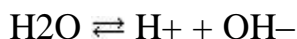
обработкой содой и щёлочью, получая CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. После фильтрования расколы поступают на производство.

1. Электролиз с твёрдым катодом.

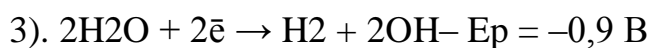
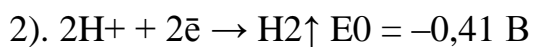
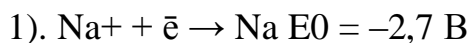
При этом способе реализуется ячейка



В растворе диссоциируют:

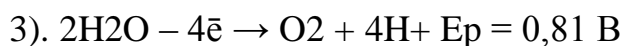
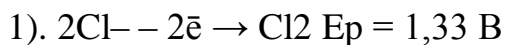


На катоде \ominus



Так как в данном случае ионов H^+ в растворе очень мало, то идёт, в основном, реакция 3.

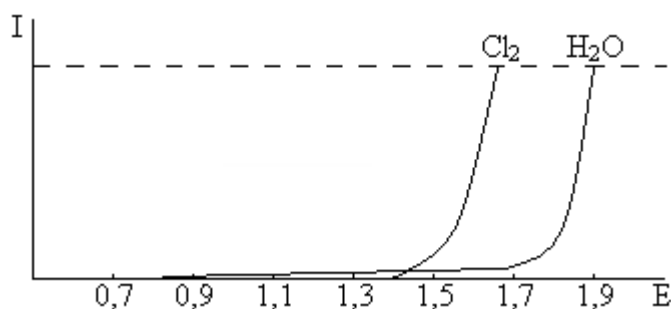
На аноде \oplus



На аноде слабокислая среда, и поэтому ионов OH^- практически нет. Если судить о равновесных потенциалах, то будет идти реакция 3, но с учётом перенапряжения

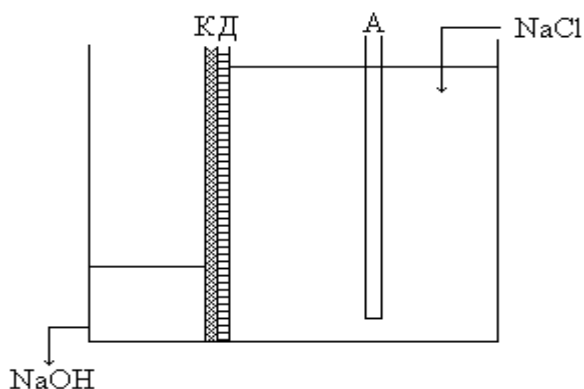
$$E_{\text{выд}} = E_p + \eta$$

$\eta(\text{Cl}_2) = 0,25 \text{ В}$ на графите при $i = 1000 \text{ А/м}^2$, $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 1,09 \text{ В}$, $C = 310 \text{ г/л}$. Тогда E выделения Cl_2 и H_2O – $1,58 \text{ В}$ и $1,90 \text{ В}$ соответственно. Значит, на аноде будет выделяться Cl_2 .



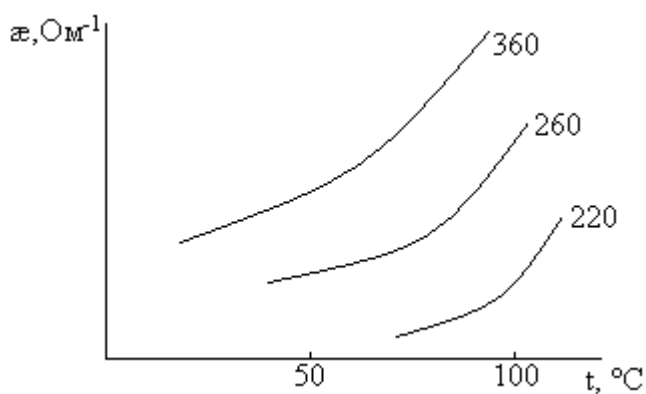
ДИАФРАГМЫ

Диафрагма – это пористая перегородка, отделяющая анодное пространство от катодного. От качества диафрагмы зависит выход по току и расход электроэнергии. Диафрагма должна быть устойчива к действию щёлочи, кислоты, Cl_2 . Она не должна оказывать большого сопротивления электрическому току и обеспечивать равномерность фильтрации электролита через неё. В качестве диафрагмы применяют асбест. Листы асбеста накладывают на сетчатые катоды со стороны анода.

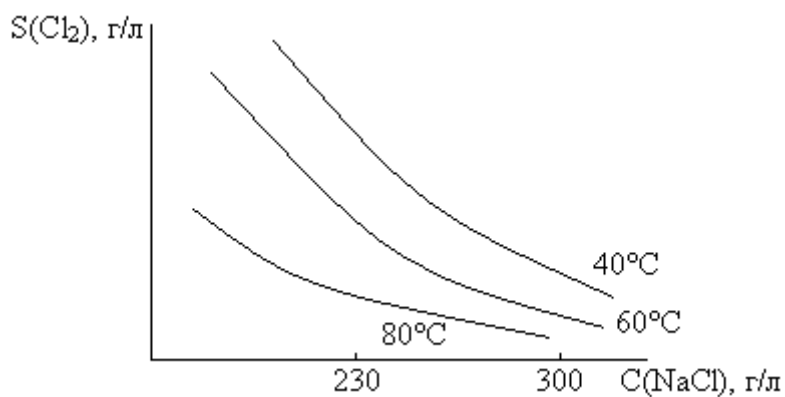


Электролиз раствора ведут при концентрации NaCl $\sim 300\text{--}310$ г/л (насыщение), так как:

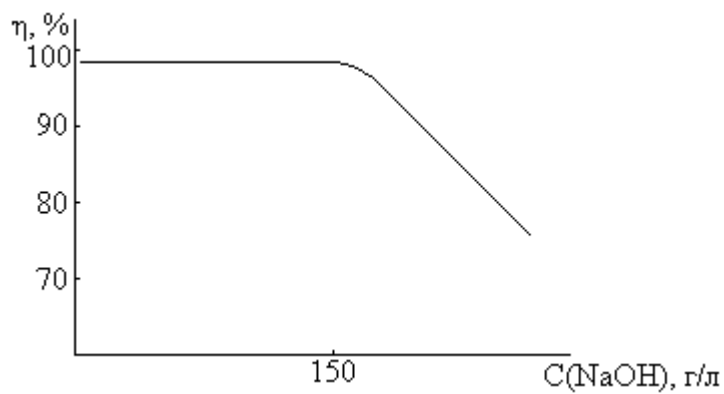
1). Увеличение концентрации и температуры приводит к увеличению электропроводности



2). Растворимость Cl_2 в воде значительно уменьшается с увеличением температуры и концентрации

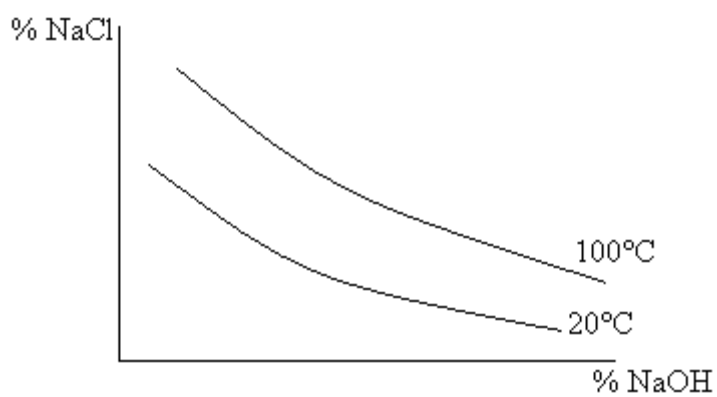


Выход по току NaOH сильно зависит от концентрации щёлочи



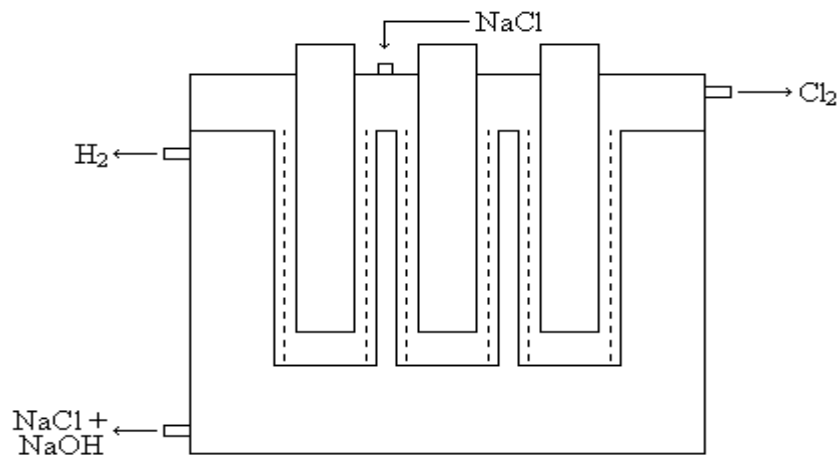
При нарушении $V_{\text{NaCl}} > V_{\text{OH}}$ диафрагмы заменяют

Для извлечения NaOH из раствора NaCl его упаривают и фильтруют NaCl



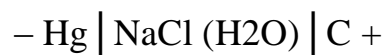
Сырой хлор очень агрессивен, поэтому его вначале осушают (H_2SO_4), потом транспортируют в стальным баллонах.

Схема ванны:



2. Электролиз с жидким катодом.

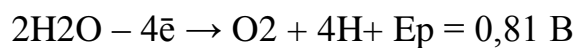
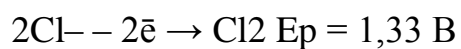
Жидким катодом при электролизе является ртуть. Тогда схема ячейки будет следующая



На ртути разлагается не водород, а натрий, и образуется амальгама.

Процессы на электродах:

На аноде \oplus возможны реакции



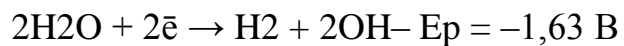
Должен выделяться O_2 . Перенапряжение выделения этих веществ при $i = 1000 \text{ А/м}^2$ равны 0,25 В и 1,09 В для хлора и кислорода соответственно ($\eta(\text{Cl}_2) = 0,25 \text{ В}$, $\eta(\text{O}_2) = 1,09 \text{ В}$). Тогда потенциалы выделения составят

$$E_p(\text{Cl}_2) + \eta(\text{Cl}_2) = 1,33 + 0,25 = 1,58 \text{ В}$$

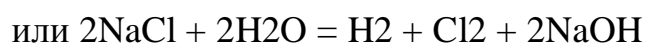
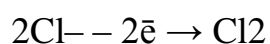
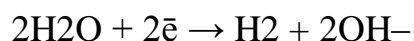
$$E_p(\text{O}_2) + \eta(\text{O}_2) = 0,81 + 1,09 = 1,90 \text{ В}$$

Так как потенциал выделения для ионов хлора будет более электроотрицателен, то он будет выделяться на аноде в первую очередь.

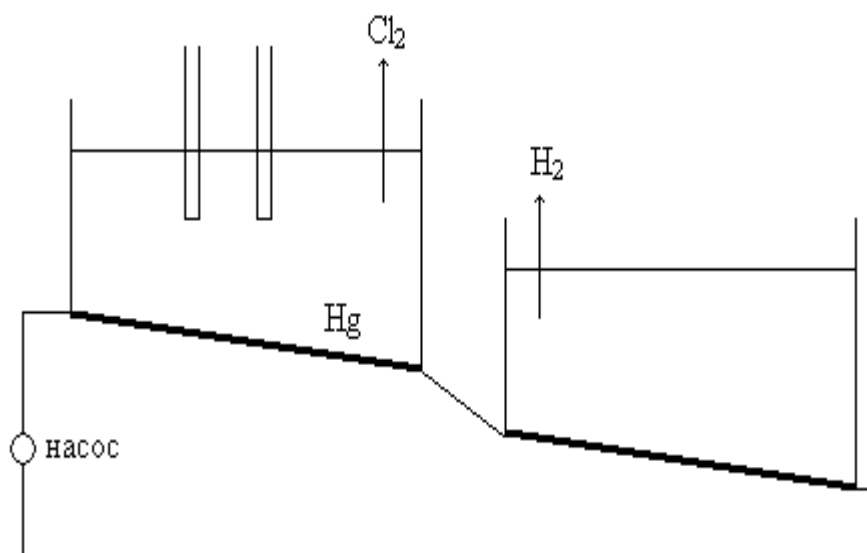
На катоде \ominus возможны реакции



Потенциалы приблизительно одинаковы. Таким образом, суммарный процесс:

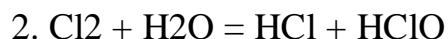
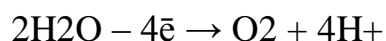


Для поддержания концентрации натрия в ртути меньше 0,25% электролизные ванны имеют следующий вид



Побочные процессы

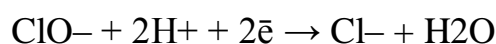
1. Выделение O_2



На аноде гипохлорит-ион окисляется до хлорат-иона



На катоде гипохлорит и хлорат-ионы восстанавливаются до хлорид-ионов



На эти процессы расходуется значительная часть тока, и выход по току падает.

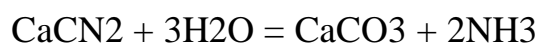
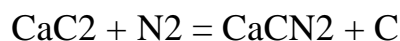
АНОДЫ

Наилучшим анодом является Pt, но она дорогая, хотя на ней максимальное перенапряжение O_2 и максимальное перенапряжение Cl_2 . Поэтому применяется графит. Для предотвращения его разрушения выделяющимися газами, его пропаривают в льняном масле и затем обрабатывают водяным паром. За счёт полимеризации масла в порах стойкость графита возрастает.

СИНТЕЗ АММИАКА

В конце XIX – начале XX века аммиак получали цианамидным методом и из коксового газа.

1. Цианамидный метод открыл в 1878 году Мейер. По этому методу



кроме того, CaCN_2 – хороший гербицид

2. Из 1 тонны шихты после получения кокса можно получить до 3, % кг аммиака

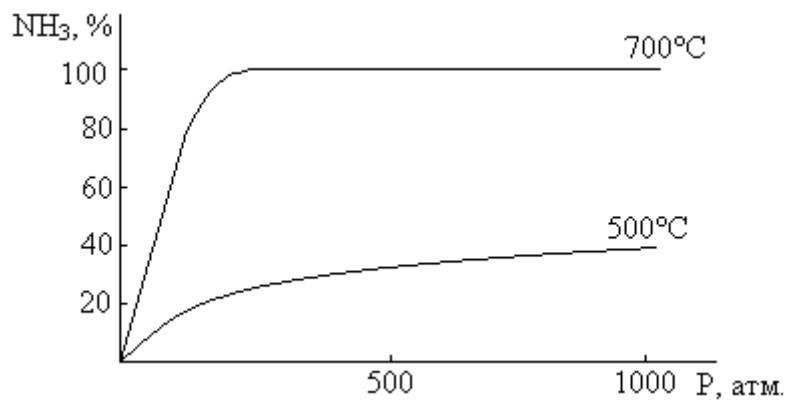
Но оба эти метода не давали достаточного количества аммиака. В связи с возможностью получения HNO_3 и её солей из NH_3 необходимо было многотонажное производство.

В начале XX века были установлены равновесия в системе $\text{H}_2 - \text{N}_2 - \text{NH}_3$ и показано, что реакция синтеза аммиака должна протекать при высоких температурах и давлении. В связи с этим было положено начало изучению методов глубокого охлаждения воздуха и получения чистого N_2 и H_2 . В начале века был построен первый завод по производству синтетического аммиака (Германия). В России первый завод и лучший по тем временам в мире был построен в Юзовке (Донбасс).

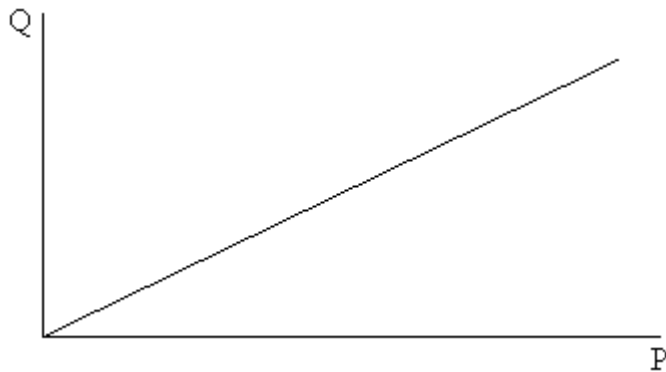
Синтез NH_3 проводится по реакции:



Равновесный выход NH_3 зависит от температуры и давления следующим образом.



$\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$, но при высоких температурах скорость реакции выше
Тепловой эффект реакции также зависит от давления

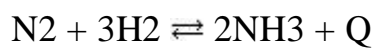


$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

при $\Delta G = 0$ (равновесие) $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

при $P \uparrow \Rightarrow \Delta H \uparrow, \Delta S \downarrow \Rightarrow T \uparrow$, скорость реакции увеличивается

Однако при повышении давления равновесие реакции смещается вправо, а при повышении температуры – влево:



$\rightarrow P \uparrow$

$T \uparrow \leftarrow$

Из всего этого следует, что полное превращение элементов в NH_3 невозможно. Поэтому процесс ведут циклически, после каждого цикла конденсацией отделяется образующийся аммиак, а газовую смесь возвращают в колонну синтеза.

Превращение H_2 и N_2 в NH_3 проводят на катализаторе – железе, активированных K_2O , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 при $450\text{--}500^\circ\text{C}$. Срок службы катализатора высок, выход составляет половину от равновесного. Это позволяет сократить время пребывания газа над катализатором и увеличить объемную скорость газа (уменьшает количество NH_3 в газе, но увеличивается производительность за счёт цикличности процесса).

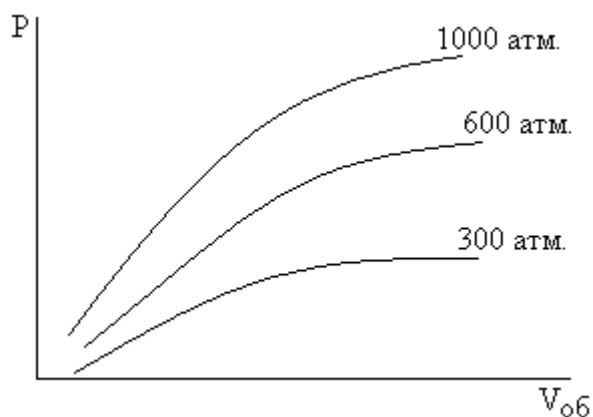


Если соединим максимумы неравновесных кривых, получим оптимальные условия.

$$[\text{V}_{\text{об}}] = 1 \text{ м}^3 \text{ газа}/(\text{м}^3 \text{ kat} \cdot \text{час})$$

$\text{V}_{\text{об}} = 90000$ – выход 15%, $\text{V}_{\text{об}} = 15000$ – выход 20% – максимальные выходы при $450\text{--}550^\circ\text{C}$. Но, увеличивая $\text{V}_{\text{об}}$, увеличивают производительность процесса.

На увеличении производительности сказывается и давление

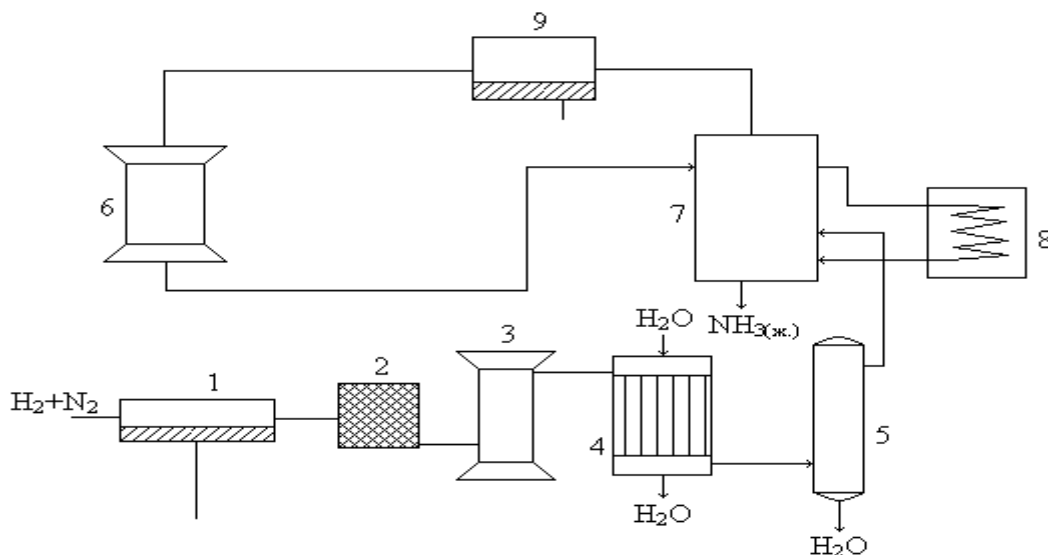


При охлаждении газовой смеси до комнатной температуры при повышенном давлении и переходе аммиака в жидкое состояние, его отделяют и повторяют процесс.

Схема синтеза NH_3 в зависимости от давления делится на 3 типа:

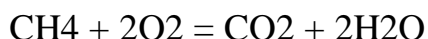
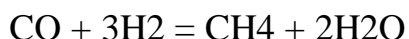
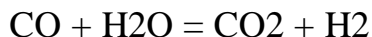
1. Синтез низкого давления, до 100 атм. – 5%
2. Синтез среднего давления, до 600 атм. – 70%
3. Синтез высокого давления, до 1000 атм. – 25%

Схема синтеза следующая



1 – компрессор, 2 – маслоотделитель, 3 – колонна предкатализа, 4 – холодильник, 5 – отделитель воды, 6 – колонна синтеза, 7 – отделитель NH_3 , 8 – испаритель, 9 – компрессор

В колонне предкатализа происходит очистка от каталитических ядов CO, O₂. Колонна заполнена отработанным катализатором и при 450-500°C происходят реакции:



Остатки CO₂ + H₂O отделяют.

В самой циркуляционной установке происходит отделение NH₃ и подпитка газовой смеси H₂ и N₂, а компрессор (9) выравнивает давление в системе, так как по реакции давление всё время снижается.

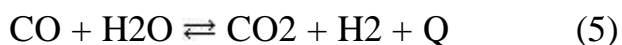
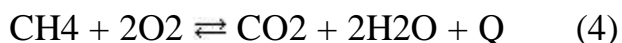
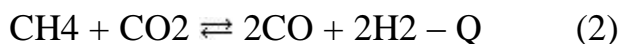
ПРОИЗВОДСТВО ГАЗОВ ДЛЯ СИНТЕЗА АММИАКА

Исходными продуктами для синтеза аммиака являются чистый водород и азот. Все применяемые методы можно разделить на 3 группы:

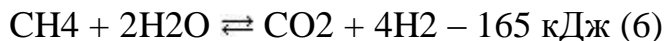
1. Химические.
2. Физические.
3. Электрохимические

Конверсия метана с целью получения водорода.

Метод конверсии состоит в окислении метана водяным паром или кислородом по следующим основным реакциям:



Выбор окислителей определяется экономичностью процесса. Полное превращение метана практически достигается при температуре выше 1200°C. В избытке водяного пара протекает следующая реакция:



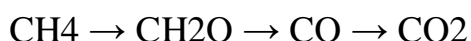
При низких температурах реакция (1) смещается влево, а (5) – вправо. Значит, в конечной газовой фазе будет находиться большое количество CH_4 . При высоких температурах наоборот – большое количество CO . Отсюда одноступенчатый процесс (6) невыгоден, и процесс проводят в 2 стадии: (1) + (5).

I стадия – окисление CH_4 .

Эта стадия может протекать гомогенно и гетерогенно (в присутствии катализатора). Механизм гомогенной конверсии метана может заключаться во взаимодействии пара как с метаном, так и с продуктами его разложения.

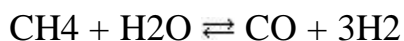
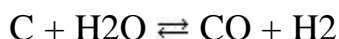
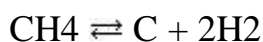
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}$ с получением в газовой фазе H_2 , CO и CO_2

В присутствии кислорода

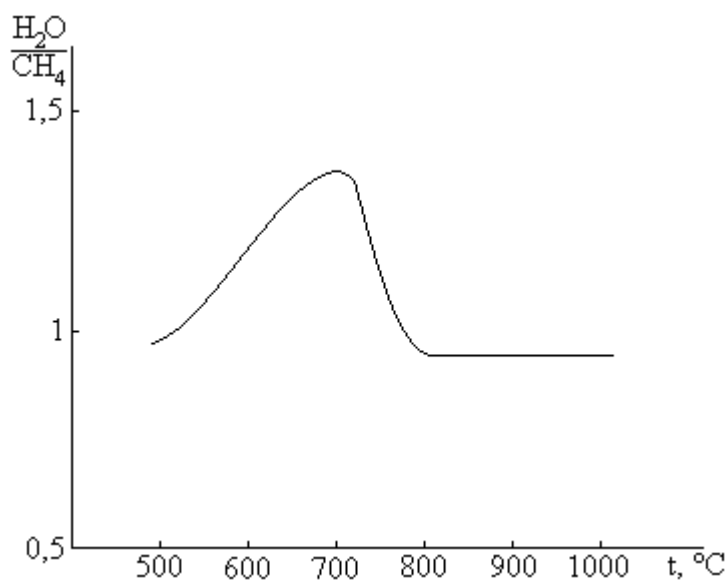


Эти реакции протекают при $t > 1000^\circ\text{C}$.

В условиях гетерогенно-каталитического процесса значительно снижается температура процесса. В этом случае механизм следующий:

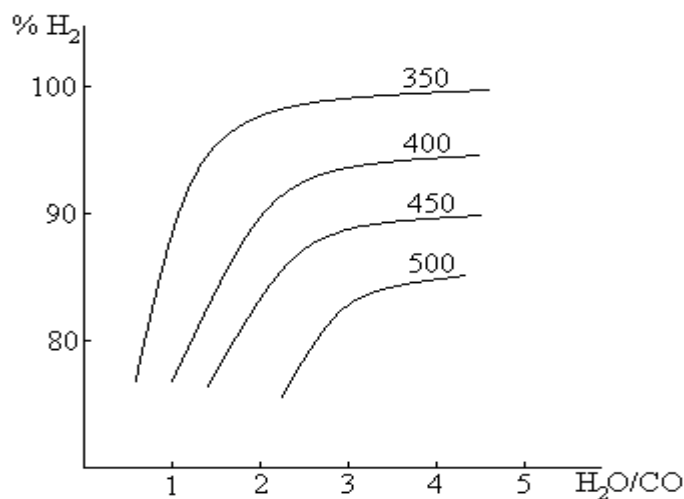


Лучшими катализаторами для реакции конверсии является никелевый катализатор, нанесённый на оксид алюминия и промотированный MgO и Cr₂O₃. Однако этот катализатор чувствителен к соединениям серы. Расход пара в присутствии катализатора происходит по стехиометрии, и не происходит выделение углерода.

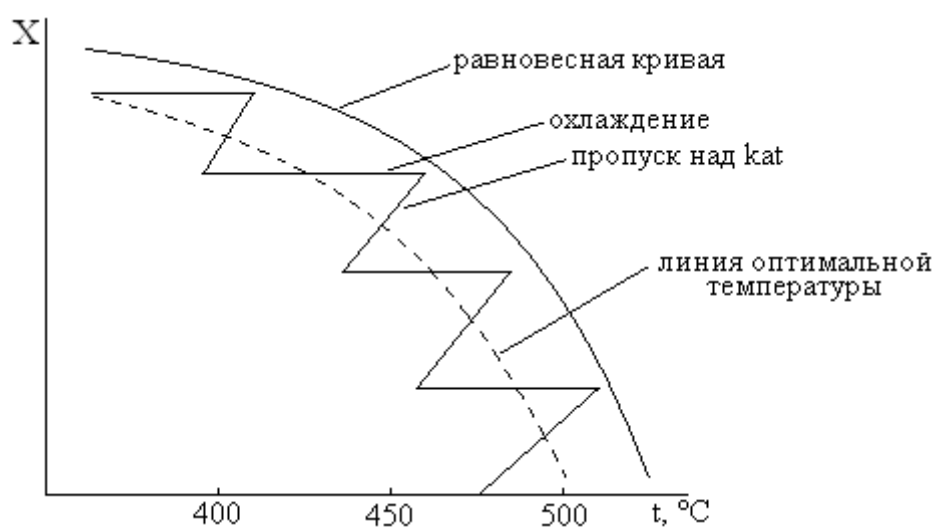


II стадия – окисление окиси углерода.

Реакция (5) – равновесная и с увеличением температуры смещается влево. Однако, увеличивая концентрацию водяного пара, смещают реакцию вправо. Зависимость % выхода H₂ от соотношения H₂O/CO доказывает это



Эта реакция не зависит от давления, и этот метод увеличения скорости реакции здесь неприменим. Более того, реакция (5) протекает с выделением тепла, и проведение реакции в 1 ступени приводит к повышению температуры и смещению равновесия влево. Поэтому реакцию проводят в несколько ступеней, при которых происходит следующая последовательность: пропускание реакционной смеси над катализатором – охлаждение для смещения равновесия вправо и закаливания смеси, и цикл повторяют.



На данной стадии для быстрого установления равновесия смесь пропускают над катализатором.

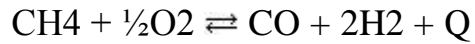
Железохромовый катализатор, промотированный оксидами Al, K, Ca, обеспечивает достаточную степень конверсии CO при 450-500 $^\circ\text{C}$ – 96-98%. Цинк-хром-медный катализатор обеспечивает конверсию остаточного содержащего CO 0,2-0,4%, работает при 200-300 $^\circ\text{C}$, но очень чувствителен к ядам.

Схема процесса конверсии метана следующая

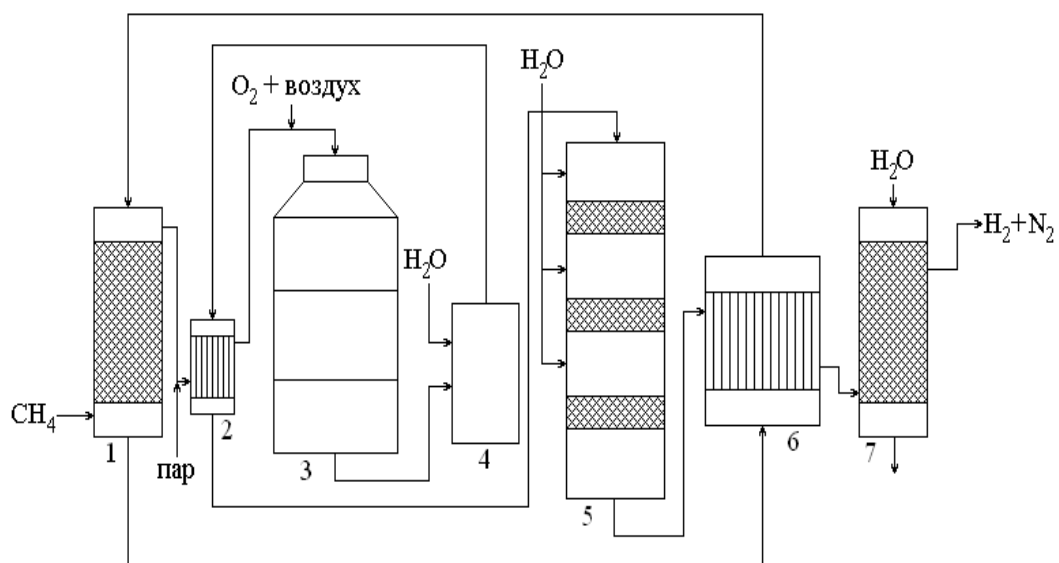
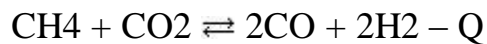
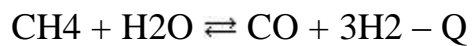
1. Природный газ с содержанием CH_4 – 97% поступает в сатуратор (1), где нагревается до 80 $^\circ\text{C}$ и насыщается водяным паром, затем поступает в теплообменник (2).
2. В теплообменнике (2) газ нагревается до 500 $^\circ\text{C}$ отходящими

конверторными газами, смешивается с кислородом или воздухом и подаётся в конвертор (3).

3. В конверторе (3) сначала идут экзотермические реакции:



и температура повышается до 1000°C . Затем протекают эндотермические реакции:



Конвертированный газ содержит H_2 – 51-54%, N_2 (если подавали воздух) – 20%, CO – 20%, CO_2 – 7%, CH_4 – 0,5%.

4. Затем газ увлажняется в увлажнителе (4), охлаждается до $400\text{-}500^\circ\text{C}$ в теплообменнике (2) и поступает в конвертор CO (5).

5. В конверторе CO (5) газ проходит ряд тарелок с катализатором, охлаждаясь между ними конденсатом.

6. Далее проходит через теплообменник (6).

7. И в промывной башне (7) очищается от твёрдой части и от CO , CO_2 , O_2 методом последовательной конденсации.

В итоге получается либо чистый водород в случае использования для конверсии метана чистого кислорода, либо азото-водородная смесь, если используют в качестве окислителя воздух.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В основе физического метода получения газов для синтеза аммиака лежит метод ректификации воздуха, как самого дешевого источника азота, и метод последовательной конденсации коксового газа и газов конверсии метана. Для ректификации воздуха его сначала необходимо перевести в жидкое состояние, которое можно осуществить определёнными методами.

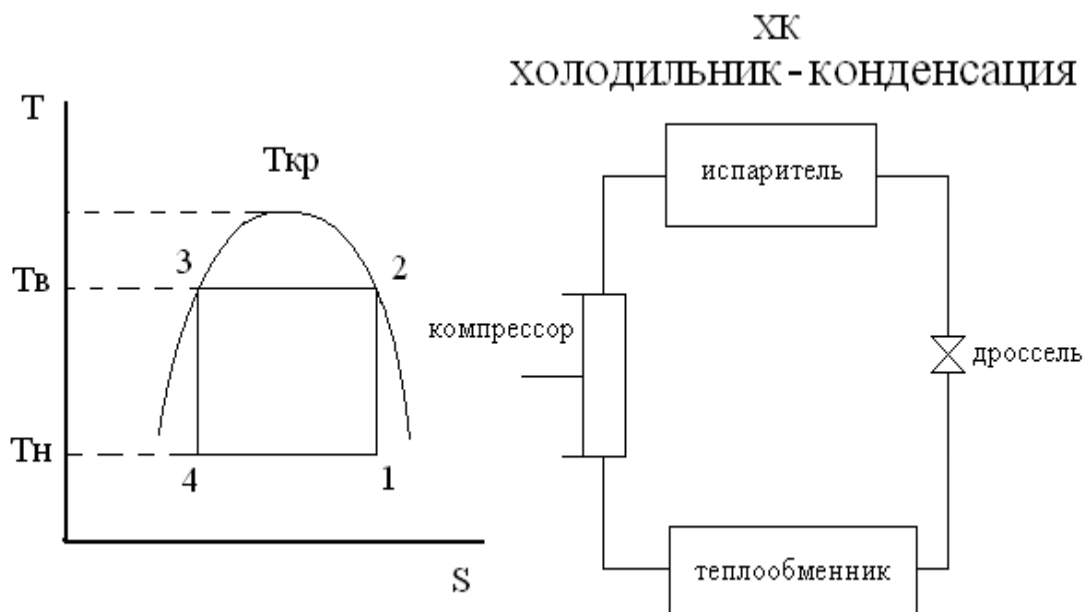
МЕТОД ОХЛАЖДЕНИЯ ГАЗОВ

Различают методы умеренного охлаждения и глубокого охлаждения.

Умеренный холод может быть получен применением хладореагентов и охлаждающих смесей. Например, фреоны (-30°C), смеси $\text{NaCl} + \text{лёд}$ (-10°C), $\text{CaCl}_2 \text{ БВ} + \text{лёд}$ (-50°C).

Глубокое охлаждение достигается каскадным методом и методом дросселирования.

Умеренный холод.



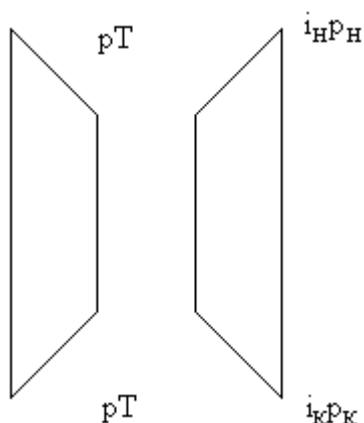
1-2 – адиабатическое сжатие рабочего тела, $S=\text{const}$

2-3 – изотермическая и изобарическая конденсация паров рабочего тела в конденсаторе, T_B и $P_B = \text{const}$

3-4 – адиабатическое расширение РТ в расширителе, $S=\text{const}$

4-1 – изотермическое и изобарическое испарение РТ в расширителе, T_H и $P_H = \text{const}$

Вместо расширения дроссельный вентиль



$\Delta P = P_H - P_K$ – гидравлическое сопротивление котла (трение потока о его стенки).

Энтальпия потока должна $i_H \rightarrow i_K$, но ΔI переходят в тепло, а последняя

целиком возвращается потоку, а значит $i_n = i_k$. Эффект дросселирования.

В данном случае происходит изохнтальпийный процесс.

КАСКАДНЫЙ МЕТОД

Он заключается в том, что от тел с более низкой температурой кипения отнимается тепло, передаётся телам с более высокой температурой кипения. Для этого существуют холодильные агенты, т.е. вещества, при испарении которых поддерживается определённая температура.

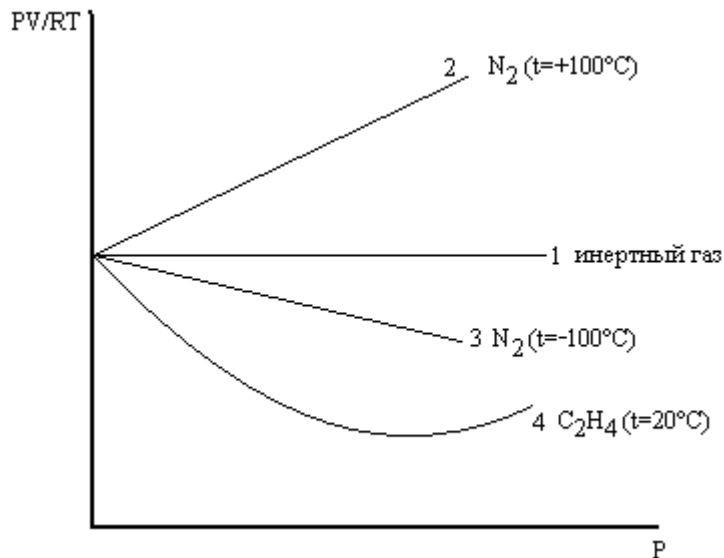
При каскадном методе устанавливаются последовательно компрессорные холодильные машины т.о., что испаритель каждой предыдущей холодильной машины является конденсатором последующей, создавая возможность сжижения хладореагента с более низкой критической температурой. Холодильная установка для разделения конверторного газа и сжижения воздуха состоит из четырёх циклов – аммиачного, этиленового, метанового и азотного. У этого цикла каждый последующий агент может быть сконденсирован предыдущим, но нельзя например этилен сконденсировать водой, метан – аммиаком и азот – этиленом. Причём конденсация проходит под повышенным давлением (в каждом цикле своё давление) и после дросселирования испарение с охлаждением. С помощью этого метода из газов конверсии метана, коксового газа выделяют водород или готовую азотно-водородную смесь или сжижают воздух.

МЕТОД ДРОССЕЛИРОВАНИЯ

Он основан на свойствах реальных газов и заключается в понижении температуры газа в определённых условиях при его расширении (дросселировании). Такие газы как O_2 , N_2 , H_2 , He не могут быть переведены в жидкое состояние при обычных температурах действием больших давлений (как например пропан) поскольку их критическая температура ниже $-100^\circ C$ и

они сжижаются только методом дросселирования.

Для идеальных газов их сжимаемость не зависит от давления (прямая 1), для реальных – наоборот, причём $PV \approx RT$ может быть (прямая 2, 3, 4).



Для реальных газов используют уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$\frac{a}{V^2}$ – молекулярное давление

b – несжимаемый объём.

Дроссельный эффект заключается в том, что при расширении сжатого газа до более низкого давления без совершения внешней работы и без обмена теплотой с окружающей средой происходит изменение температуры газа.

Существуют дифференциальный и интегральный дроссельный эффекты.

$\alpha_d = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ – изменение температуры газа происходит под действием бесконечно малого изменения P при постоянной энтальпии. В практике

принимают $\delta P = 1$ атм. и, например, для воздуха $\alpha_d = 0,25^\circ$.

$$\alpha_i = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H dP \quad - \text{изменение температуры газа при изменении давления } P_1 \rightarrow P_2.$$

Для выяснения физического смысла циклов рассмотрим термодинамику дросселирования.

H – энтальпия – const

$$H = U + PV$$

U – удельная внутренняя энергия

PV – удельная потенциальная энергия давления

V – удельный объём

При $H = \text{const}$

$U_H + P_H V_H = U_K + P_K V_K$, из этого следует, что изменение PV приводит к изменению U , а значит и T .

Для идеального газа

Если $P_H V_H = P_K V_K$ и $U_H = U_K$ $\Delta T = 0$ – нет эффекта.

Если $P_H V_H < P_K V_K$, то $U_H > U_K$, то с падением давления U – падает и T падает – ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ДРОССЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ, $\alpha_s > 0$ – охлаждение

Если $P_H V_H > P_K V_K$, то $U_H < U_K$, $T \uparrow$, и $\alpha_d < 0$ – ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ДРОССЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ.

Но кроме дроссельного эффекта используется и адиабатическое расширение с отдачей внешней работы.

Первый закон термодинамики

$$dQ = dU + dl$$

dQ – тепло, dl – удельная работа, производимая рабочим телом

при адиабатическом процессе $dQ=0$ и $dU=-dl$, отсюда следует, что адиабатическое расширение с отдачей внешней работы всегда приводит к охлаждению.

Для реального газа $P_1V_1 \neq P_2V_2$ и значит $U_1 \neq U_2$ и дросселирование приводит к изменению температуры. Физическую сущность эффекта дросселирования можно уяснить из следующих рассуждений.

Пусть H_1, H_2 – энтальпии сжатого и расширенного газа. Поскольку у нас в процессе изменяются и объём, и температура, и давление, то можно записать для энтальпии следующие выражения:

$$H_1 = U_1 + C_p T_1 + P_1 V_1$$

$$H_2 = U_2 + C_p T_2 + P_2 V_2$$

Где U_i – внутренняя потенциальная энергия газа (работа, затраченная на удаление молекул друг от друга), $P_i V_i$ – работа перемещения газа, $C_p T_i$ – кинетическая энергия движения молекул при $dH=0$, т.е. $H_1 = H_2$. Для $P, T = \text{const}$ $H = U + PT$.

$$U_1 + C_p T_1 + P_1 V_1 = U_2 + C_p T_2 + P_2 V_2$$

$$\text{отсюда } C_p(T_1 - T_2) = (U_2 - U_1) - (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

$(P_1 V_1 - P_2 V_2)$ является мерой работы, совершённой газом при дросселировании. Она может быть $>0, <0, =0$.

Рассмотрим 3 случая:

1. $dU > 0$, то $U_2 > U_1$

A) $P_1 V_1 < P_2 V_2$, $\Delta < 0$ $P_H > 0 \Rightarrow L_H > 0$ $T_1 > T_2$

Большой положительный дроссельный эффект, газ охлаждается.

Б) $P_1 V_1 = P_2 V_2$, $\Delta = 0$ $P_H > 0 \Rightarrow L_H > 0$ $T_1 > T_2$

Меньший дроссельный эффект.

В) $P_1 V_1 > P_2 V_2$, $\Delta > 0$ $dU > \Delta$ $P_H > 0 \Rightarrow L_H > 0$ $T_1 > T_2$

Очень малый дроссельный эффект.

2. $P_1 V_1 > P_2 V_2$, $dU = (P_1 V_1 - P_2 V_2)$

$P_H = 0$ $L_H = 0$ $dT = 0$ $T_1 = T_2$

дроссельный эффект = 0.

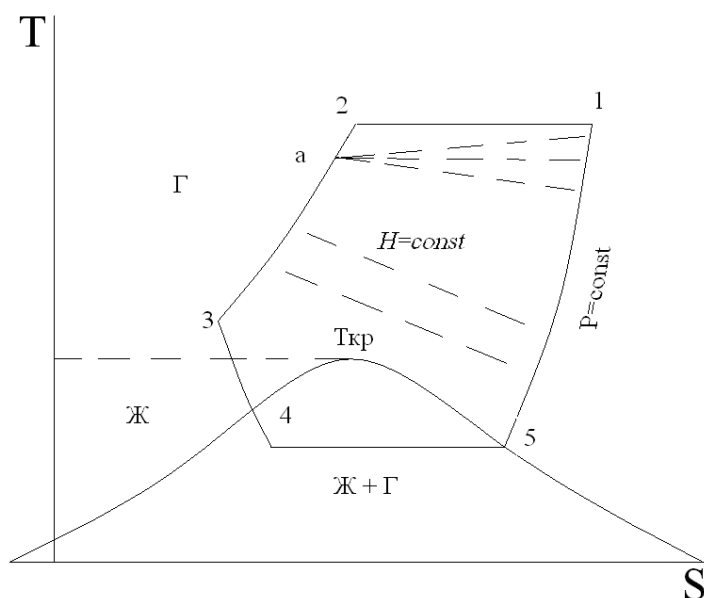
3. $P_1 V_1 > P_2 V_2$, $dU < (P_1 V_1 - P_2 V_2)$

$P_H < 0$ $L_H < 0$ $T_1 < T_2$

Отрицательный дроссельный эффект.

ЦИКЛЫ ГЛУБОКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

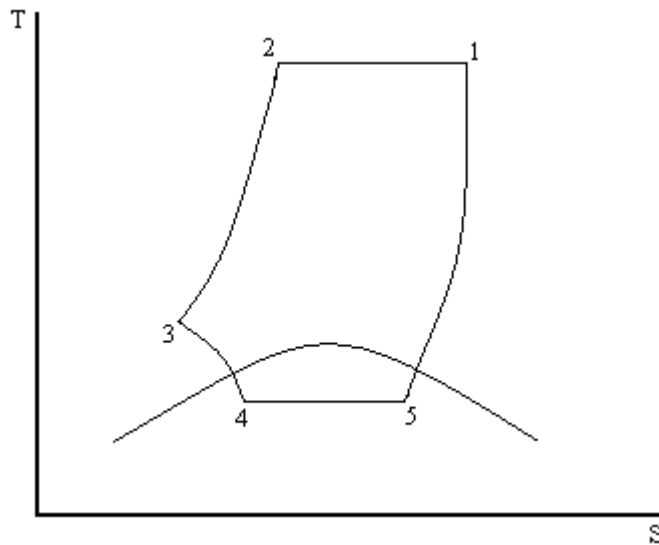
Все циклы глубокого охлаждения можно изобразить с помощью T-S диаграммы (температура - энтропия). $Q = T \Delta S$



1-2 изотермическое сжатие, 2-3 изобарическое охлаждение, 3-4 изоэнтальпийное дросселирование, 4-5 изотермическое испарение, 5-1 образование перегретого пара атмосферном давлении, а – точка инверсии (где меняется знак дроссельного эффекта), ниже а - охлаждение, выше а – нагревание, $T_{кр}$ – критическая температура газа

Непосредственное охлаждение газов сопровождается сжижением, может быть получено разными способами, характеризуется соответствующим ТД циклом, по которому протекает процесс. Если мы проводим дросселирование так, что температура понижается ниже $T_{кр}$, то часть газа сжижается – целевой продукт.

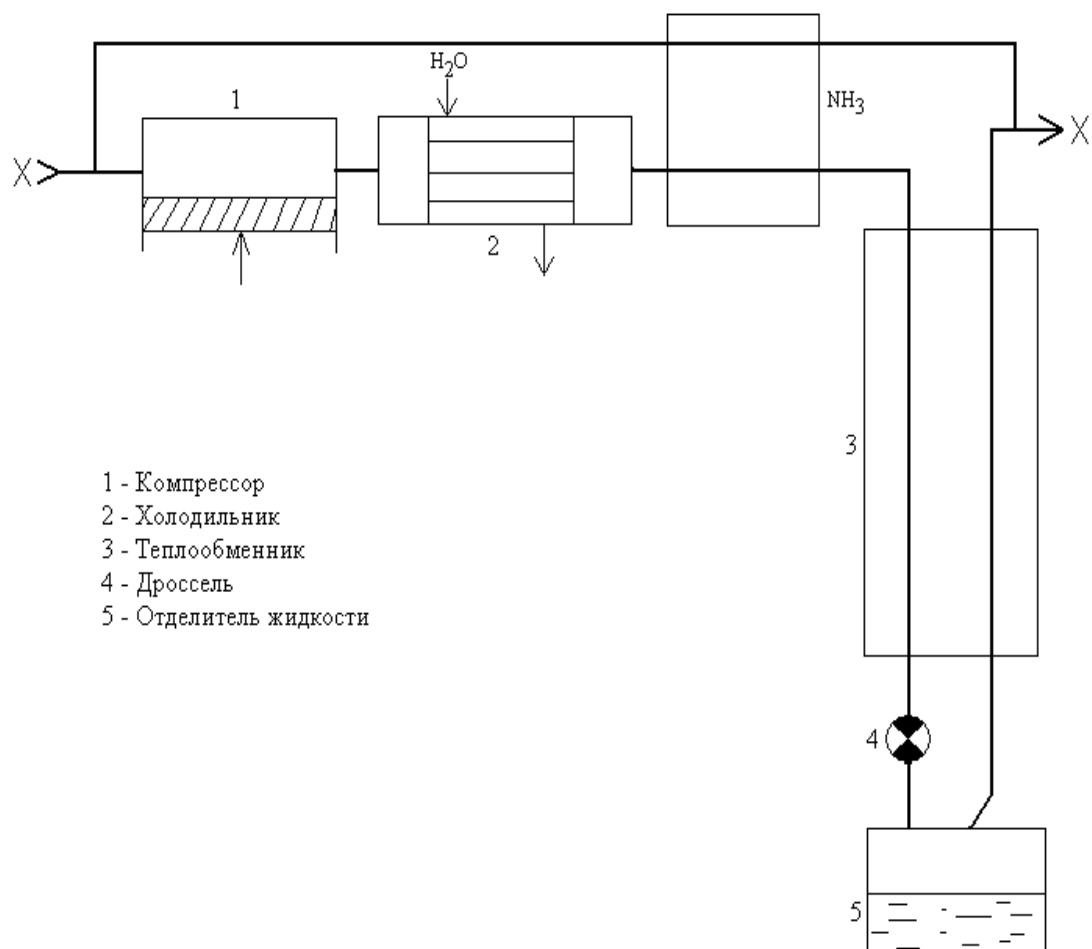
ЦИКЛ С ОДНОКРАТНЫМ ДРОССЕЛИРОВАНИЕМ (ЦИКЛ ЛИНДЕ)



Воздух сжимается в компрессоре до 200 атм. (1-2), охлаждается водой в холодильнике, после чего поступает в теплообменник, где охлаждается обратным потоком несконденсировавшегося воздуха (2-3). Далее дросселирует (3-4) и поступает в отделитель жидкости. При таком цикле протекают следующие физические процессы.

При изотермическом сжатии мы отводим тепло с охлаждающей водой эквивалентное: 1. внешней работе сжатия; 2. возникающее за счёт работы молекулярных сил притяжения. При расширении второе тепло мы должны компенсировать. Поэтому часть внутренней энергии газа расходуется на внутреннюю работу, направленную против сил притяжения между молекулами. При этом температура газа понижается.

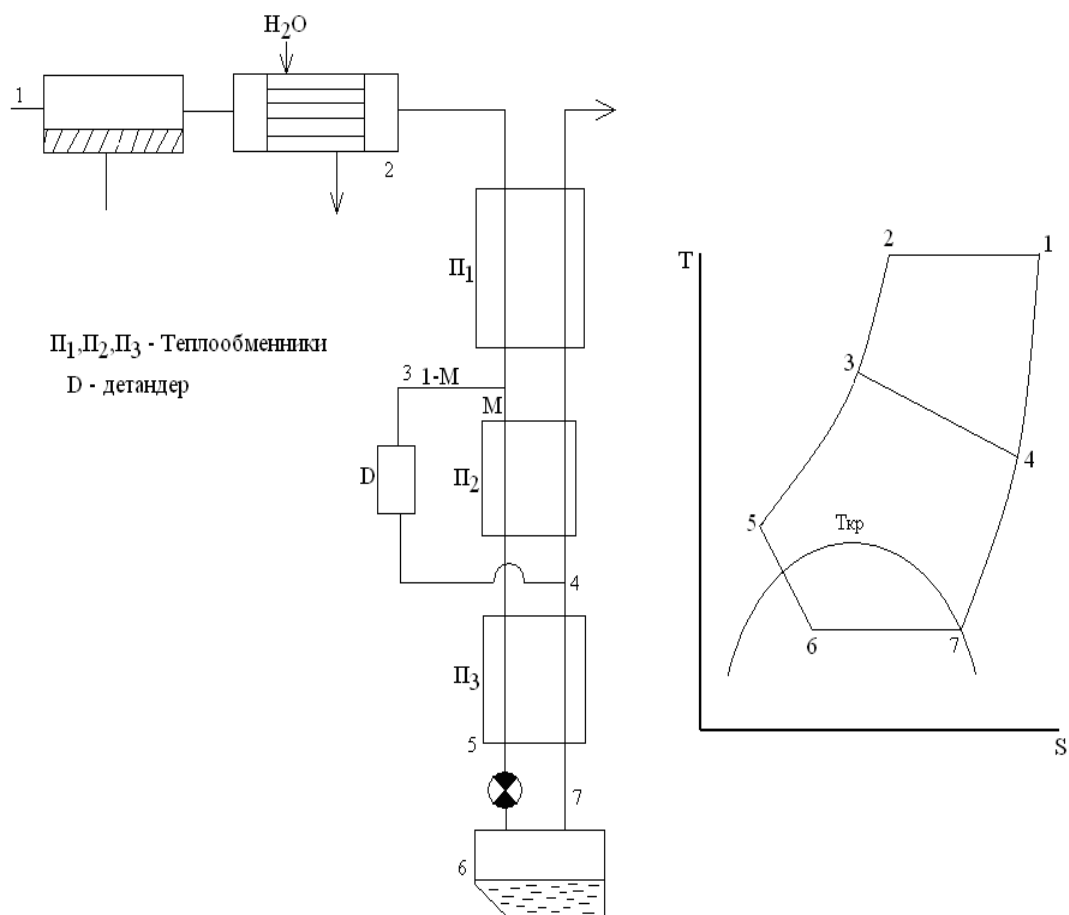
Если проводить процесс по такому циклу, то вследствие перехода большей части газа в жидкое состояние, либо получающегося холода не хватит для охлаждения последующих порций газа, либо расход энергии будет слишком велик, этот цикл станет неэкономичным.



В случае предварительного охлаждения воздуха до -45°C при поглощении аммиачной холодильной установки цикл становится более экономичным.

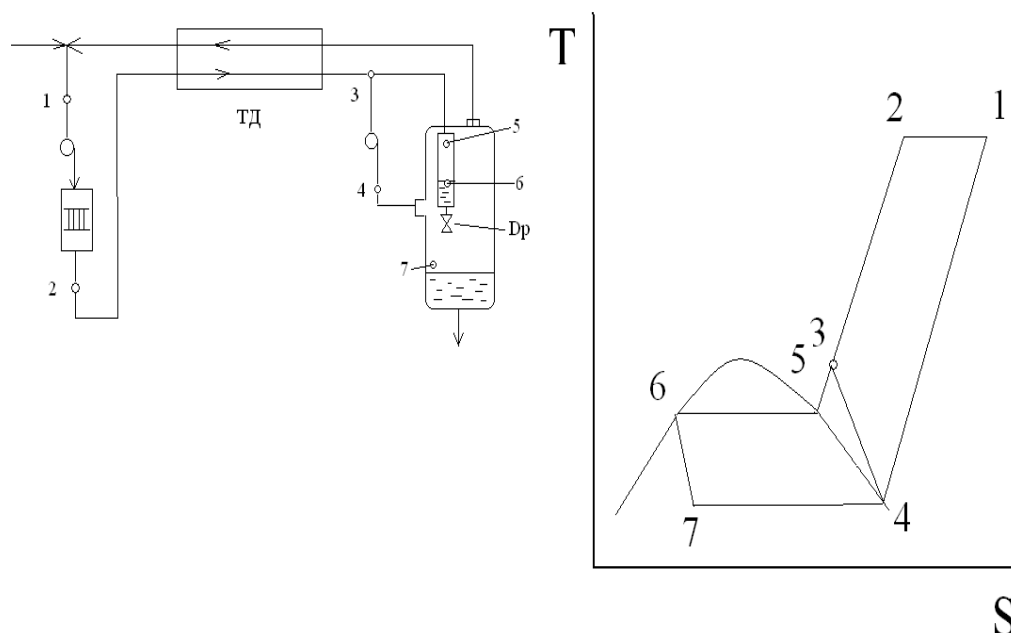
ЦИКЛ СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЯ С ДЕТАНДЕРОМ (ЦИКЛ КЛОДА)

Ещё более экономичный цикл получается при расширении части газа с отдачей внешней работы и использовании этого холода для охлаждения сжатого газа.



Воздух сжимается в компрессоре до 40-60 ат, охлаждается в холодильнике и теплообменнике Π_1 . Выходящий из Π_1 воздух делится на 2 части. Одна часть (1-M) поступает в детандер, расширяется до атмосферного давления (3-4). Вторая часть (M) охлаждается в теплообменниках Π_2 и Π_3 (3-5) и дросселирует (5-6). Образующиеся после отделения жидкости пары соединяются с воздухом из детандера охлаждают исходный воздух в Π_1 и Π_2 .

РЕГЕНЕРАТИВНЫЙ ЦИКЛ С ТУРБОДЕТАНДЕРОМ (ЦИКЛ КАПИЦЫ) И ИЗОЭНТРОПИЙНЫМ РАСШИРЕНИЕМ



В настоящее время большая часть установок по сжижению воздуха работают по циклу низкого давления с турбодетандером (цикл Капицы П.Л.). Его схема почти такая же, как и у цикла среднего давления. Отличительной аппаратурно-технологической особенностью цикла Капицы является низкое давление (5-6 атм.) и применение турбулентных машин (котир и детандера).

Турбодетандер представляет собой реактивную турбину радиального типа. Воздух с 5-6 атм. и температурой -158°C проходит через направляющие сопла на лопатки расширяется, раскручивает турбину и охлаждается до -188°C . Исходная смесь сжимается (1-2) турбокомпрессором, охлаждается (2-3) в Т.О. Поступает охлажденный газ на 2 потока. Один в ожижитель, где охлаждается и конденсируется (3-5-6). Далее следует дросселирование (6-7). Конечная жидкость собирается в сборники сжиженного газа (низкая емкость). Другая часть потока (большая) направляется на расширение (3-4) в турбодетандере. Охлаждение после ТД газ направляется на охлаждение очистителя и далее в Т.О. (4-1). Турбина вырабатывает электрический ток. КПД $\sim 80-82\%$.

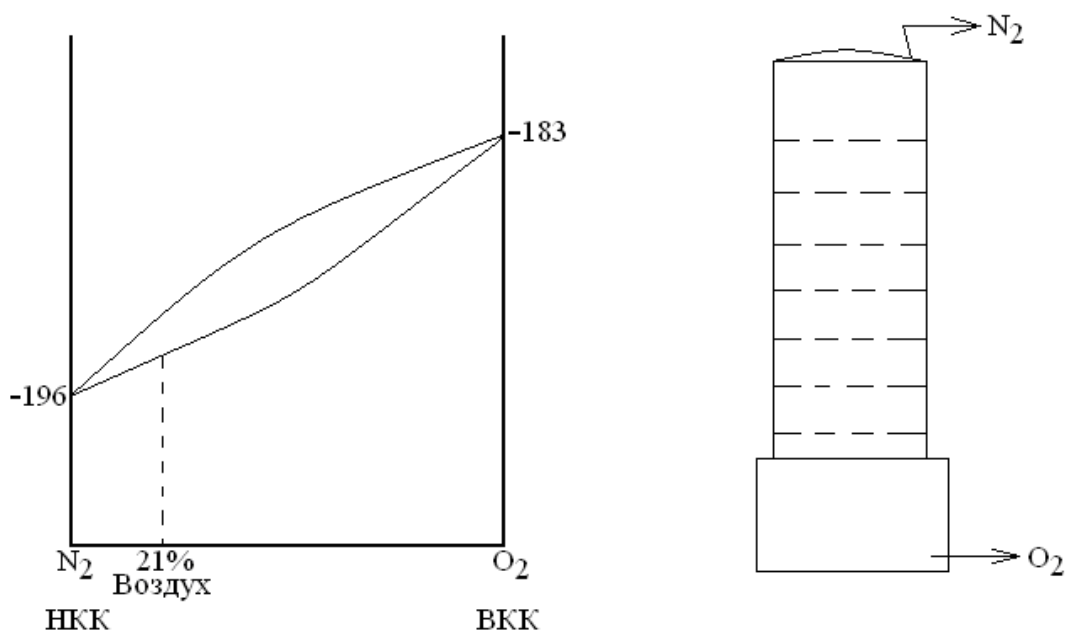
РАЗДЕЛЕНИЕ ВОЗДУХА НА КОМПОНЕНТЫ

Азот для синтеза NH_3 получают ректификацией жидкого воздуха. Воздух можно разделить как двухкомпонентную систему, содержащую 79% N_2 и 21% O_2 . Смесь растворима друг в друге в любых количествах в газообразном и жидком состоянии, и её можно разделить ректификацией.

Состав воздуха	%	Ткип, °C
N_2	78.03	-196
O_2	20.93	-183
Ar	0.932	-185.8
CO_2	0.03	
He	$5 \cdot 10^{-4}$	-268.9
Ne	$1.6 \cdot 10^{-4}$	-246.1
Xr	$1.1 \cdot 10^{-4}$	-153
Xe	$0.9 \cdot 10^{-5}$	-109

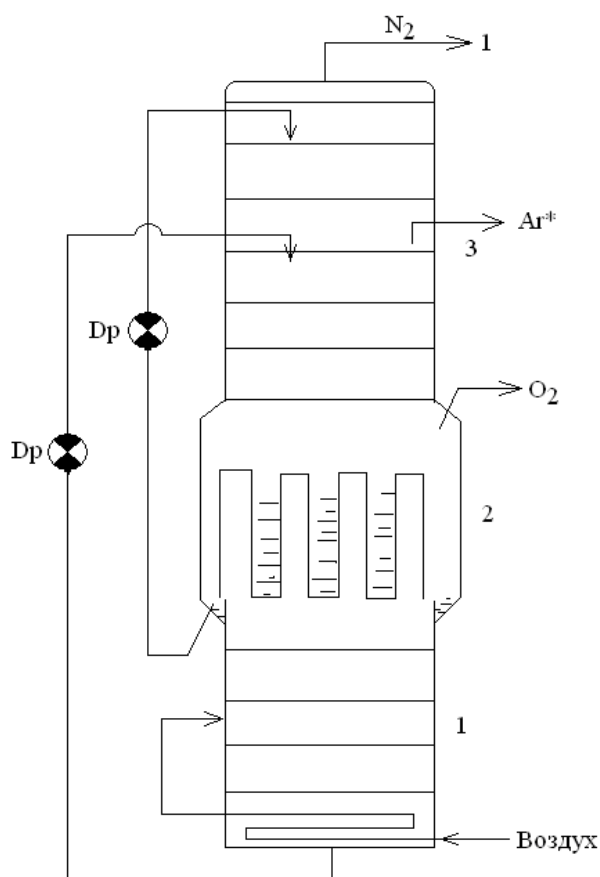
Перед ожижением воздух тщательно очищается от пыли на мелких фильтрах, от паров воды и CO_2 вымораживанием или адсорбцией.

При обычном давлении



Однако разделение смеси простой дистилляцией даёт загрязненные продукты: N_2 с 5% O_2 ; O_2 с 1-2% N_2 . Поэтому применяют двукратную ректификацию под давлением (азот кипит при 1 атм. $\rightarrow -196^\circ C$; 5 атм. $\rightarrow -178^\circ C$; 10 атм. $\rightarrow -170^\circ C$)

Аппарат состоит из трёх основных частей: нижней колонны (1), конденсатора (2) и верхней колонны (3). Сжатый воздух поступает в нижнюю часть нижней колонны. Азот выводится сверху верхней колонны, кислород отбирается из конденсата. В ряде случаев со средней части верхней колонны выводят сырой Ar (Ar + другие инертные газы) и подвергают дальнейшей ректификации. Азот получается чистоты 99.95%.



ПРОЦЕСС КОКСОВАНИЯ

Коксование – метод переработки твёрдых топлив, преимущественно углей, заключающийся в нагревании их без доступа воздуха до $900-1500^\circ C$.

Топливо при этом разлагается с образованием летучих веществ и твёрдого остатка – кокса. Сырьём для коксования служат, в основном, коксующиеся угли марки К, которые дают прочный и пористый металлургический кокс. Однако в настоящее время всё чаще применяются смеси углей различных марок, что расширяет сырьевую базу коксохимической промышленности.

Требования к сырью:

1. Содержание влаги $\leq 5\%$ (повышение содержания влаги снижает теплотворную способность кокса)
2. Содержание золи 10-11% (повышение зольности на 1% уменьшает производительность печи на 2-5%)
3. Содержание серы 1,2-1,7% (сера при доменном процессе переходит в чугун)

Коксование – сложный многофазный процесс, состоящий из процессов теплопередачи, диффузии и большого количества химических реакций. При постепенном нагревании сырьё претерпевает глубокие физические и химические превращения:

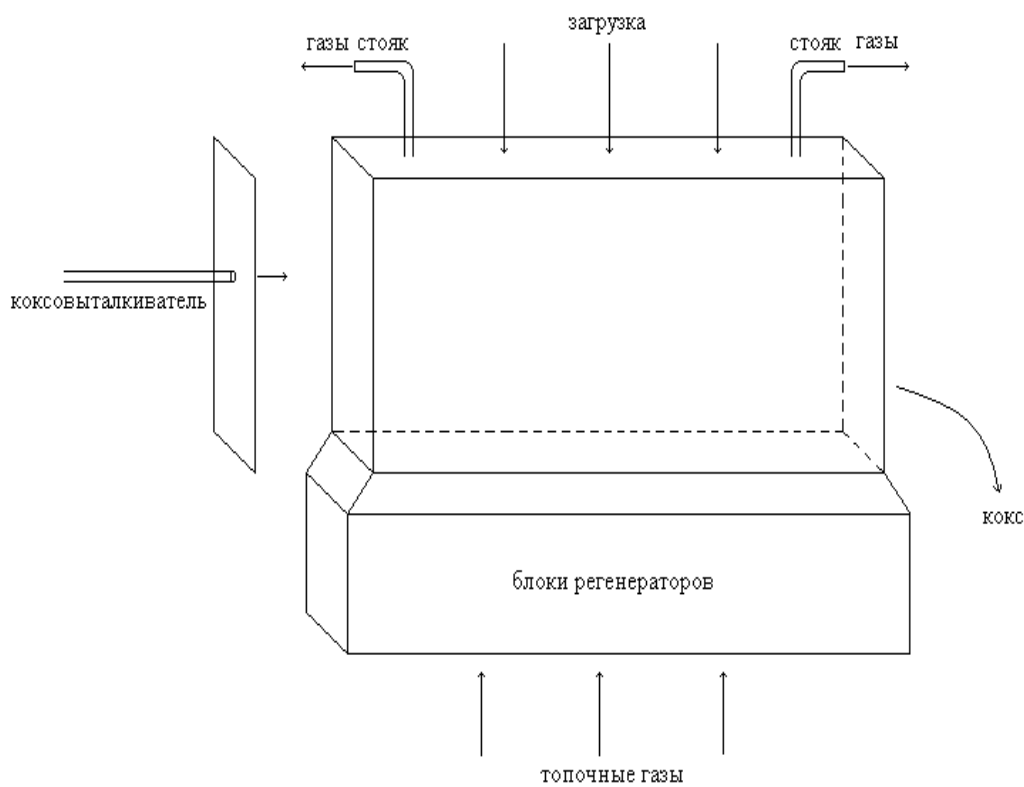
- до 250°C – удаление влаги, выделение CO и CO₂
- около 300°C – выделение смолы
- 500-550°C – бурное разложение пластической массы сырья с выделением газовых продуктов, смол и твердением сырья с образованием полукокса
- 700°C упрочнение кокса, пиролиз газообразных продуктов с образованием CH₄, H₂, соединений ряда бензола и др.

Весь процесс длится 17-20 часов. Из 1 т сырья получается 350 м³ газов, 650-750 кг кокса.

Процесс коксования проводят в коксовых печах (камерах). Камеры по 60-70 штук соединяются в коксовую батарею. Одна камера имеет размеры: длина 13-14 м, высота 4-4,5 м, ширина 0,4 м, сделана из огнеупорного кирпича, вмещает 15 т исходной смеси. Между камерами есть простенки, в которых сжигается газообразное топливо для нагрева батареи до

необходимой температуры.

Схема камеры:

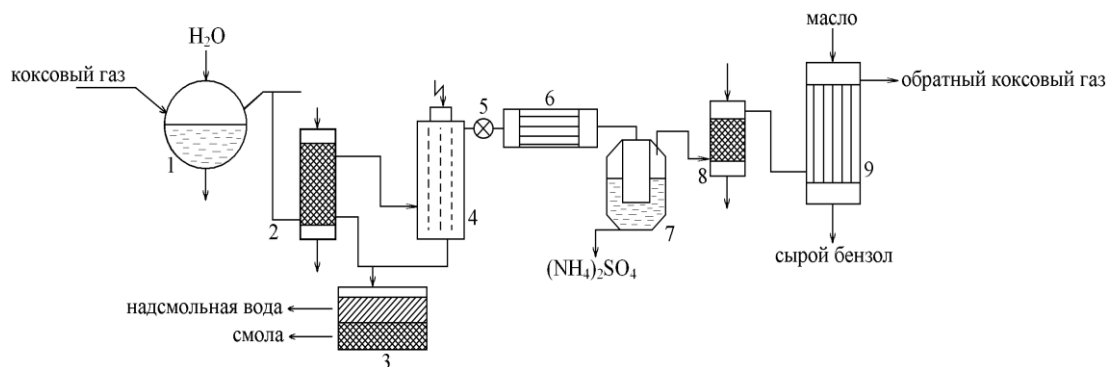


После окончания процесса коксования кокс выталкивают в вагон и тушат водой. Затем процесс повторяется. Разгрузка камер проводится поочерёдно. При числе камер 60-70 и времени 17 часов выгрузка происходит через 20-30 минут. Весь процесс полностью механизирован.

При коксовании кроме кокса, используемого в доменном процессе, получают ещё ряд продуктов.

1. Прямой коксовый газ – сложная смесь газообразных и парообразных веществ. Состоит из H_2 , CH_4 , C_2H_4 и других углеводородов, CO , CO_2 , N_2 , смолы, NH_3 , бензола и его производных, соединений серы, цианистых соединений, воды и твёрдых частиц. Выход – 310-350 м³ на 1 т сырья.

Процесс разделения прямого косового газа можно представить схемой



Где 1 – газосборник (из всех камер газ поступает в общий газосборник, охлаждается, из него удаляются частицы угля, и начинается конденсация смолы), 2 – холодильник (30°C , продолжается конденсация смолы, конденсируются водяные пары, в которых частично растворяются аммиак и другие газы, образуя надсмольную воду), 3 – сборник (в нём собирается смола и надсмольная вода, которые разделяются по плотности), 4 – электрофильтр (из газа удаляются остатки смолы, твёрдые частицы и влага), 5 – насос, 6 – подогреватель (газ насосом подаётся в подогреватель, а оттуда в сатуратор), 7 – сатуратор (в нём происходит поглощение аммиака серной кислотой с образованием сульфата аммония), 8 - холодильник, 9 – скруббер (здесь происходит поглощение бензола и его производных соляровым маслом). После поглощения всех газов, отделения смолы и сырого бензола остаётся обратный коксовый газ.

2. Обратный коксовый газ – смесь веществ. Состоит из H_2 (55-60%), CH_4 (25-30%), CO (5-7%), углеводороды (2-3%), примеси CO_2 , O_2 , N_2 . Используется как топливо.

3. Надсмольная вода. Содержит растворённый NH_3 , а также соли NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4CN , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Переработка надсмольной воды заключается в выделении из неё аммиака обработкой раствора известковым молоком. Аммиак отгоняют острым паром и используют для производства азотных удобрений. Фенолы также отгоняют с острым паром и поглощают растворами щелочей.

4. Сырой бензол – сложная смесь сероуглерода, легкокипящих

углеводородов, бензола и его гомологов. Выход – 1% от сырья. Разделение его на компоненты производится ректификацией. Выделяют CS₂, бензол, толуол, ксилол.

5. Каменноугольная смола – вязкая, чёрно-бурая жидкость, содержащая около 300 веществ. Выход 3-4% от исходной смеси. Наиболее ценные продукты – ароматические и гетероциклические соединения. Смолу ректифицируют и получают бензол и его гомологи, нафталин и антрацен. Выщелачиванием выделяют фенолы, обработкой кислотами – пиридиновые основания. Остаток после перегонки – каменноугольный пек используют для производства электродов, в строительстве.

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

Природная сырая нефть – горючее полезное ископаемое. Является смесью более сотни химических веществ. Основную массу нефти составляют углеводороды – алканы, циклоалканы, арены ~90%. Помимо углеводородов в органическую часть нефти входят смолистые и асфальтовые вещества, сернистые соединения, нафтеновые кислоты, фенолы, азотистые соединения типа пиридина, амины. Все эти вещества являются нежелательными примесями, и от них необходимо избавляться. Особенно вредны сернистые соединения. К минеральным примесям нефти относят воду с растворёнными солями (NaCl, CaCl₂, MgCl₂ и др.) и механические примеси – песок и глина.

Из нефти в процессе переработки получают следующие вещества:

1. Топливо (жидкое и газообразное).
2. Смазочные вещества.
3. Растворители.
4. Индивидуальные углеводороды (C₂H₄, C₃H₆, CH₄, C₂H₂, C₆H₆, C₆H₅CH₃ и др.).
5. Твёрдые и полутвёрдые смеси углеводородов (парафин и вазелин).
6. Нефтяные кислоты и их производные.

7. Технический углерод (сажа).

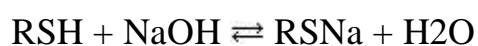
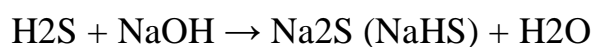
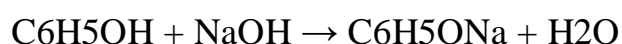
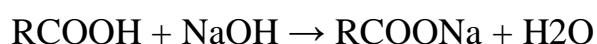
8. Нефтяные битумы и печи.

Подготовка нефти к переработке сводится к выделению из неё вредных включений и нейтрализации химически активных примесей. Она включает следующие процессы:

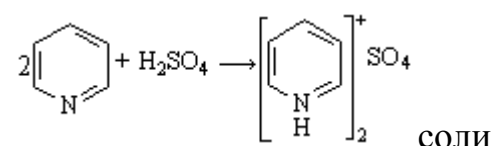
1. Выделение попутных газов. Производится в газоотделителях путём уменьшения растворимости газов за счёт снижения давления. Из нефти выделяют метан, этан и пропан.

2. Обессоливание. Удаление минеральных солей и других химически активных примесей химическими и физико-химическими методами.

Защелачивание – обработка нефти щелочами с целью удаления нафтеновых и жирных кислот, фенолов и сернистых соединений (H_2S , RSH).



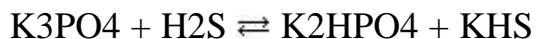
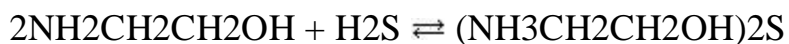
Сернокислотная очистка – обработка нефти серной кислотой с целью удаления алкенов, смолы и азотистых веществ.



смолистые вещества растворяются в кислоте и окисляются вместе с ней

Адсорбционная очистка – очистка нефти на активированном угле, силикагелях, алюмосиликатах и глинах с целью удаления смолистых и асфальтовых веществ.

Абсорбционная очистка от H₂S с помощью этаноламинов, фенолятов и фосфатов.



3. Обезвоживание. Проводится с целью удаления воды и сопутствующих солей. В нефть добавляют деэмульгаторы и отстаивают, либо разрушают эмульсии электротоком ~U 35000-45000 В.

4. Стабилизация. Отгонка пропан-бутановой фракции.

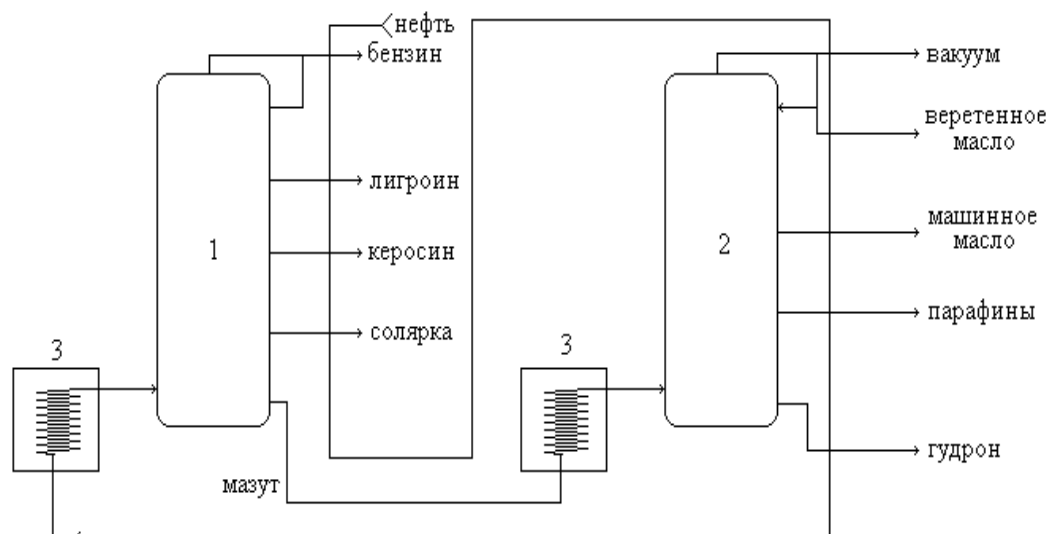
Все способы переработки нефти делятся на 2 группы.

I. Первичные методы (физические) – переработка без изменения химического состава – простая перегонка ректификацией и перегонка под вакуумом.

II. Вторичные методы или деструктивное (химическое) изменение химического состава под действием давления, температуры и катализаторов.

I. Первичные методы (физические). При переработке нефти первичными методами сочетают в одном процессе перегонку с ректификацией, весь процесс проводят в двух последовательно расположенных ректификационных колоннах. В первой колонне процесс ведут под атмосферным давлением, во второй – под вакуумом для предотвращения расщепления углеводородов при высокой температуре.

Схема процесса:



Нефть на переработку полагается через теплообменники и трубчатые печи (3) и нагретая до 350°C подается в первую колонну (1), из которой отделяют следующие дистилляты:

	tкип, °C	
Бензин	100-150	НКК
Лигроин	160-200	
Керосин	200-300	
Солярка	300-350	

В качестве ВКК отбирают мазут, который перегоняют во второй колонне (2) под вакуум и получают различные масла и остаток – гудрон, который используют при производстве асфальта.

II. Вторичные методы или деструктивное (химическое) изменение химического состава. Применение деструктивных методов переработки нефти позволяет получать новые вещества, используемые в различных отраслях Н.Х. Деструктивные методы делятся на термические и термokatалитические.

I. Термические методы.

Переработка нефти при воздействии высоких температур и давлений.

Все реакции протекают через образование радикалов. В зависимости от условий проведения процесса и назначения продуктов переработки среди термических процессов выделяют:

Крекинг. Процесс проводят при 470-540°C и давлении 20-70 атм. Поскольку процессы термического разложения начинаются при 380-400°C, в условиях крекинга все реакции протекают быстро. Основными продуктами крекинга являются:

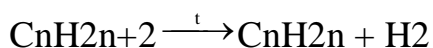
1. Углеводородный газ (низшие алканы) – сырьё для нефтехимического синтеза;
- 2 – крекинг бензин (октановое число до 70);
- 3 – газойлевая фракция – моторное топливо и сырьё для производства технического углерода (сажи);
- 4 – крекинг-остаток – высококачественное топливо для электростанций и промышленных печей.

Пиролиз. Наиболее жёсткий процесс термической переработки нефти. Проводится при 700-1000°C и атмосферном давлении. Цель пиролиза – получение высокоценных низших алкенов.

Коксование. Процесс глубокого разложения нефтяных фракций (мазуты, гудроны и т.п.) без доступа воздуха с целью получения кокса и широкого спектра топлив (от бензина до котельного топлива). Нефтяной кокс используется для изготовления электродов, огнеупоров.

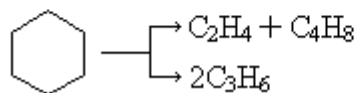
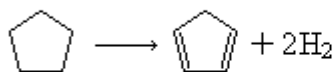
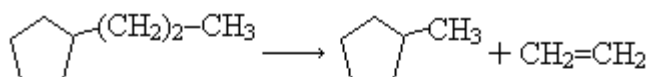
При этом протекают следующие химические процессы. Углеводороды по термической стабильности при высокой температуре можно расположить в следующий ряд: Алканы – Циклоалканы – Алкены – Арены.

Алканы



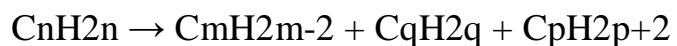
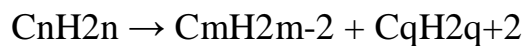
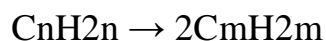
цепи рвутся обычно посередине

Циклоалканы



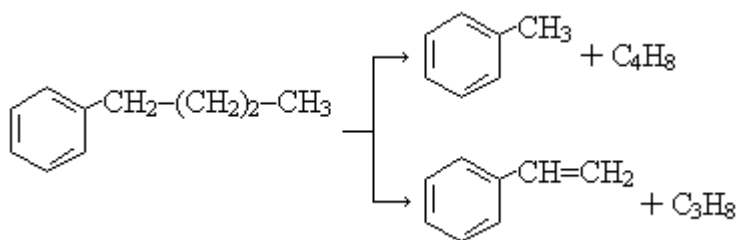
Алкены

Алкены отсутствуют в исходном сырье, но образуются при термическом разложении алканов

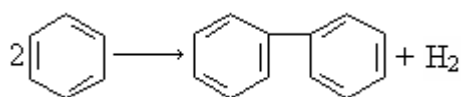


Арены

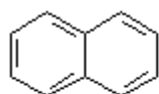
Замещённые арены способны деалкилироваться



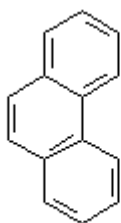
Незамещённые арены способны конденсироваться, что в конечном итоге приводит к образованию карбоидов (кокса)



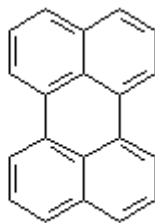
и далее



нафталин



фенантрен



перилен

и т.д.

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Термокаталитические процессы – это деструкция углеводородов нефти с использованием катализаторов. Использование катализаторов позволило резко увеличить выход из нефти ценных продуктов, в первую очередь высокооктановых бензинов (октановое число ~ 90), ароматических соединений для химической промышленности. Каталитические процессы протекают с большой скоростью и менее энергоёмки, чем термические.

В качестве катализаторов применяют синтетические алюмосиликаты. Катализаторы в процессе работы закоксовываются, поэтому процесс ведут в кипящем слое катализатора с его непрерывной регенерацией обдувкой воздухом.

Процесс проводят при $450\text{--}520^\circ\text{C}$ и давлением $0,6\text{--}1,5$ атм. По склонности к превращениям при каталитическом крекинге углеводороды располагаются иначе, чем при термокрекинге: Алкены – Арены – Циклоалканы – Алканы. Указанная последовательность объясняется избирательностью адсорбции различных углеводородов на поверхности катализаторов.

Особенностью также является и то, что в продуктах каталитического крекинга преобладают изо-соединения, что особенно ценно для получения бензенов.

ОСНОВНОЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Современная промышленность органического синтеза по ассортименту выпускаемых продуктов значительно превосходит промышленность неорганического синтеза. Кроме индивидуальных веществ, принадлежащих к различным классам органических соединений, промышленность производит полимерные материалы, смолы, пластмассы, клеи, красители, лакокрасочные и смазочные материалы, растворители, ПАВ, ядохимикаты, флотореагенты, антифризы, взрывчатые вещества, лекарственные препараты, душистые вещества и т.д.

В настоящее время почти весь органический синтез базируется на ископаемом сырье: нефти, природном газе и угле. В процессах физико-химических превращений этих веществ (конверсии, крекинга, пиролиза, коксования, перегонки и ректификации, абсорбционно-десорбционных процессов) получают 5 групп исходных веществ, используемых для синтеза многих тысяч других соединений.

1. алканы (от CH_4 до смесей C_{15} – C_{40})
2. алкены (в основном C_2H_4 , C_3H_6 и C_4H_8)
3. ацетилен
4. СО и синтез-газ
5. арены (бензол, толуол, нафталин и т.д.)

Кроме того, в органическом синтезе в больших количествах используют и неорганические соединения (кислоты, щелочи, соду, хлор и т.д.). Основной органический синтез охватывает производство многотонажных органических соединений, служащих базой для остальной органической технологии.

Главным объектов основного органического синтеза является первичная переработка пяти видов исходных веществ в другие продукты (различные углеводороды, хлорпроизводные углеводородов, спирты и эфиры, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты и их производные, фенолы,

нитросоединения и т.д.)

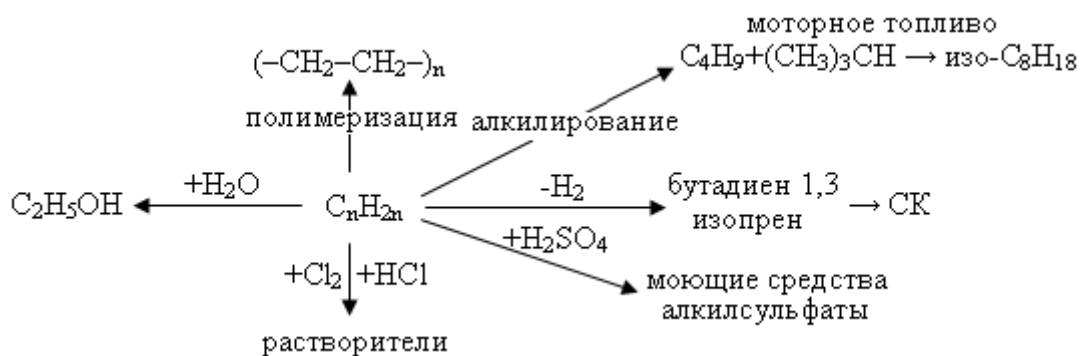
Для производства этих продуктов используют химические реакции органической химии: окисление и восстановление, гидрирование и дегидрирование, гидратация и дегидратация, гидролиз, алкилирование, конденсация, полимеризация, этерификация, нитрование, галогенирование, сульфирование и т.д.

Органический синтез в основном базируется на реакциях синтеза, то есть получении сложного вещества из простых, но используют и реакции разложения. В процессах органического синтеза протекает, как правило, не одна химическая реакция, а несколько параллельных и последовательных реакций, в результате чего кроме основного вещества получается ещё множество побочных веществ. Кроме того, варьируя параметры технологического режима (t , p , c , k_{at}) из одного и того же сырья можно получить различные продукты. Поэтому повышение селективности процессов – одна из главных задач органического синтеза. Наряду с катализом для этого используют различные индикаторы, фотосинтез, радиационное облучение. Достаточно важным и сложным этапом является и выделение целевого продукта из смеси продуктов реакции.

ПРОИЗВОДСТВО ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

Низшие алкены: этилен и пропилен, представляют собой газы с характерным запахом, вызывающим наркотическое опьянение, образуют с воздухом взрывоопасные смеси, способны растворяться в полярных жидкостях, что позволяет выделять их методами экстрактивной ректификации и абсорбции.

Синтезы на основе алкенов можно охарактеризовать следующей схемой



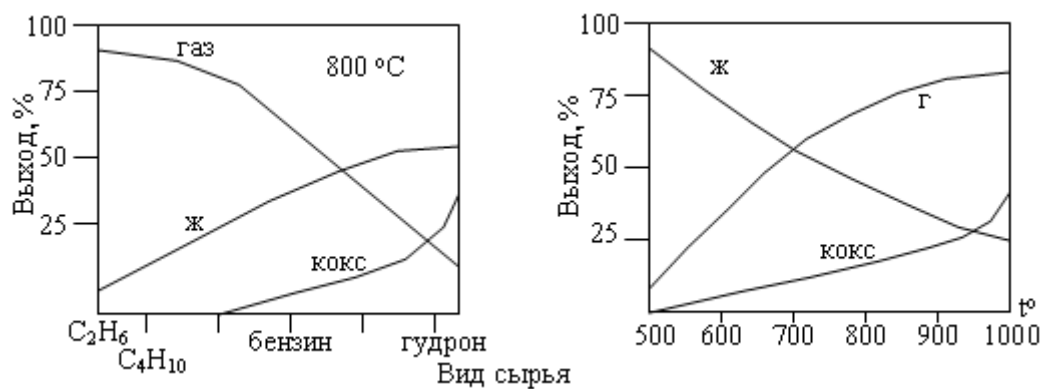
Основными источниками низших алкенов являются процессы дегидрирования, а также крекинг и пиролиз углеводородов.

При высоких температурах (500-900°C) появляется термодинамическая возможность получения алкенов и других непредельных соединений из алканов. В результате реакций расщепления и дегидрирования получается смесь газообразных и жидких насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Все эти процессы в отсутствие катализаторов протекают через образование свободных радикалов и имеют цепной характер. Кроме того, во всех процессах получают также твердые вещества – сажа и кокс.

Относительный выход жидких продуктов, газообразных и твердого остатка зависит от трех основных факторов: вида сырья, температуры и времени контакта.

1. Разные виды сырья различаются по соотношению в их молекулах $H : C$. Очевидно, что относительно легкое сырье (низшие алканы) дадут при расщеплении больше газа и мало кокса и наоборот.

Данную зависимость подтверждает схема



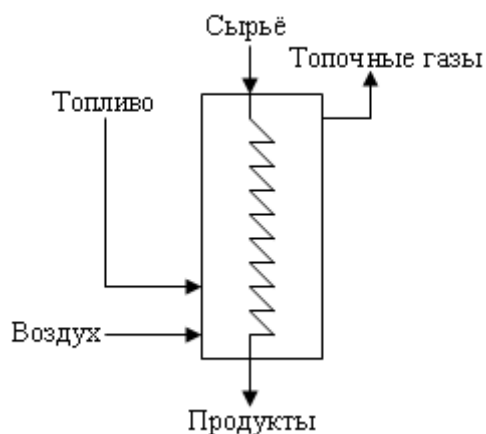
2. Температура. Общая закономерность состоит в том, что при прочих равных условиях с повышением T возрастает выход газа и кокса и снижается выход жидких продуктов. Таким образом, синтетический бензин лучше получать при $t=500-550$ оС, а газообразный продукт при 700-850 оС.

3. Результаты термического расщепления сильно зависят от глубины его превращения, определяемой временем контакта. Поскольку реакции газо- и коксовыделения являются вторичными по отношению к первичному расщеплению исходного сырья, поэтому при повышении глубины превращения (конверсии) увеличивается выход газа и кокса.

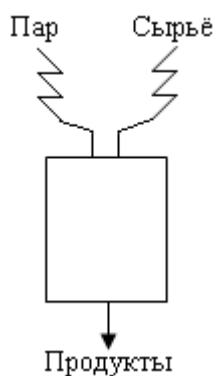
Таким образом, для производства этилена наиболее высокий выход дает использование этана и пропана, а для производства пропилена – пропана и бутана, т.е. выгодно перерабатывать углеводородные газы или легкие нефтяные фракции.

Процессы крекинга и пиролиза являются эндотермическими и требуют большого расхода тепла. Существуют схемы непрерывно действующих установок. Различаются только способы подвода тепла.

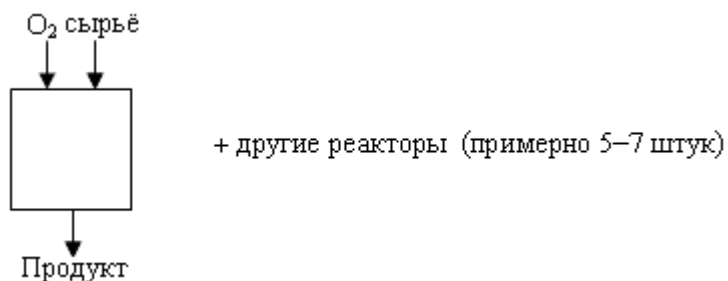
- 1) Внешний обогрев через стенку топочными газами



2) Адиабатический обогрев водяным паром (900–950°C). Пар получают в регенеративных печах с насадкой.



3) Автотермический способ (окислительный). Тепло получают при сжигании части исходного сырья.



Во избежание полимеризации алкенов необходимо проводить быструю "закалку" продуктов (обычно проводят водой).

Газы, получаемые в процессе расщепления углеводородов,

представляют собой в основном смеси целевых продуктов, а также различные примеси. В качестве примесей присутствуют H_2S , H_2O , CO_2 , C_2H_2 . Очистка от H_2S и CO_2 производится либо промывкой газов этаноламинами, либо щелочами, и основаны на образовании солей. Очистка от воды осуществляется путём обработки гигроскопическими жидкостями (диэтиленгликоль) и дальнейшей осушки NaOH твёрд и адсорбентами. Для очистки от ацетилена и его гомологов используют экстракцию ДМФА, либо селективное гидрирование. Разделение на индивидуальные алкены проводят путем низкотемпературной ректификации под давлением (30–40 атм., – 100°C). Для тонкой очистки проводят дополнительную ректификацию.

ПРОИЗВОДСТВО ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Бутадиен–1,3 (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ представляет собой бесцветный газ с $t_{\text{пл}} = -4.3^\circ\text{C}$. Оказывает наркотическое действие, взрывоопасен.

Он является основным мономером для получения СКБ, а также для производства сополимеров с α -метилстиролом, стиролом или акрилонитрилом. Особенно ценные свойства имеют получаемые стереорегулярный цис-бутадиеновый каучук, получаемый из бутадиена в присутствии катализатора Циглера-Натта ($\text{AlR}_3-\text{TiCl}_4$).

Получение бутадиена по методу Лебедева из $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и из ацетальдегида в настоящее время потеряло технологический смысл из-за дороговизны исходных продуктов.

2-метилбутадиен–1,3 (изопрен) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ – бесцветная жидкость, $t_{\text{кип}} = 34^\circ\text{C}$ является основной структурной единицей натурального каучука и служит для производства СКИ стереорегулярного.

Оба диена в промышленности в основном получают каталитическим дегидрированием алканов. Ввиду того, что термодинамические отношения более благоприятны для дегидрирования алканов в алкены, чем алкенов в

диены, оказалось целесообразным получать бутадиен и изопрен в две стадии.

I стадия процесса дегидрирования:

Дегидрирование н-бутана и изопентана в соответствующие алкены проводят при 520-600°C, при давлении 1,5 атм. на катализаторе CrO₃ на Al₂O₃. При этих условиях степень конверсии составляет 35-40 % при времени контактирования 2 сек. Катализатор отравляется водяными парами. В процессе дегидрирования на поверхности катализатора отлагается кокс и его приходится часто регенерировать.

В настоящее время используют реакторы, обогреваемые топочными газами с движущимся псевдоожиженным слоем катализатора, который регенерируют в отдельных аппаратах. Для разделения полученных продуктов используют простую и экстрактивную ректификацию.

II стадия процесса дегидрирования:

На этой стадии из термодинамических соображений применяют пониженное парциальное давление компонентов. Газы разбавляют перегретым водяным паром от 1:10 до 1:20. Водяной пар играет, кроме того, роль теплоносителя, не давая реакционной смеси чрезмерно охладиться из-за эндотермичности процесса, и процесс проводят в адиабатическом реакторе. Наличие водяного пара в реакционной массе обеспечивает саморегенерацию катализатора за счет конверсии кокса.

Исходя из наличия водяного пара, выбирают и соответствующий катализатор:

1. 90% Fe₂O₃, 4% Cr₂O₃, 6% K₂CO₃ селективность 75-80%.
2. Cu₈Ni(PO₄)₆, 2% Cr₂O₃ селективность 90-94%.

Температура процесса составляет 580-640°C, время контакта около 0.5 с и степень конверсии 40–50 %.

Полученные диены отделяют от примесей простой и экстрактивной ректификацией, а также хемосорбцией медно-аммиачными растворами:



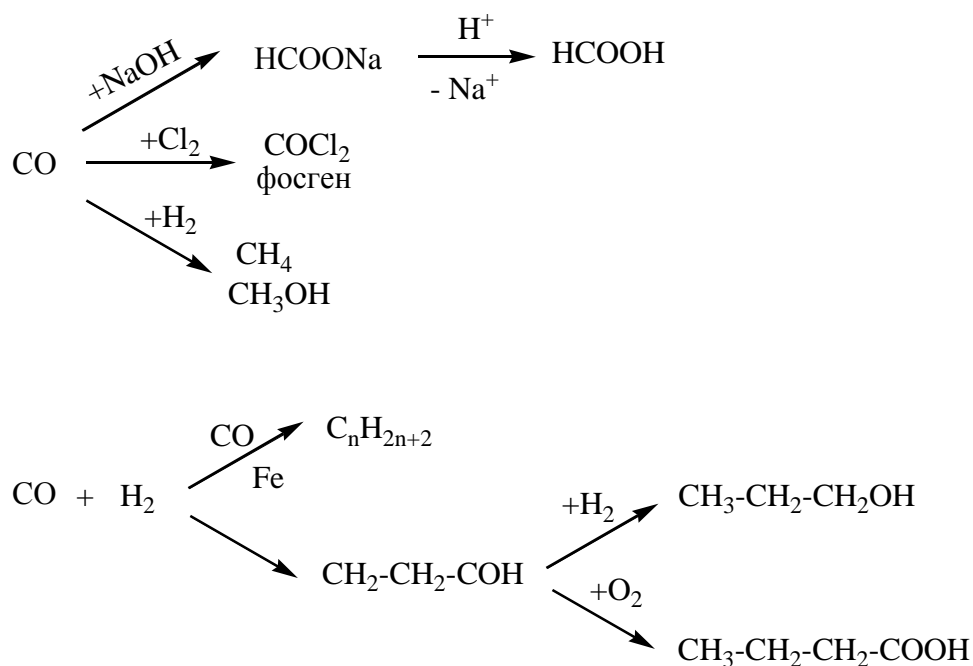
СИНТЕЗ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтезы на основе СО и синтез-газа.

Оксид углерода (II) – СО – бесцветный, трудно сжижаемый газ, $t_{кип} = -192^{\circ}\text{C}$, взрывоопасен, весьма токсичен для человека, плохо растворим в воде и органических растворителях, плохо сорбируется. Смесь СО и H_2 называется синтез-газом.

СО и синтез-газ получают либо газификацией углей, либо конверсией углеводородов.

Возможности использования СО и $\text{CO}+\text{H}_2$ в синтезах.

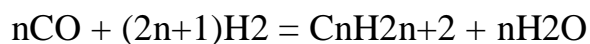


СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО ФИШЕРУ – ТРОПШУ

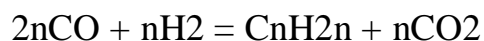
При синтезе углеводородов с использованием синтез – газа $\text{CO}+\text{H}_2$ образуется, как правило, смесь газообразных, жидких и твердых веществ. Газ состоит из углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_4$ и получается обычно в количестве 5-15 %. В жидких продуктах выделяют бензиновую фракцию ($t_{кип} \leq 200^{\circ}\text{C}$) – синтин

и масляную (180 – 340°C). Твердые продукты представляют собой синтетические алканы. Образуется также около 5 % кислородсодержащих соединений – низших спиртов, карбоновых кислот, эфиров.

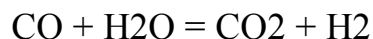
С Ni, Co и Ru катализатором реакция протекает с образованием в основном алкенов (75 – 80 %) и с выделением воды:



В отличие от этого на железном катализаторе процесс сопровождается образованием в основном (60 – 70 %) алкенов с концевым положением двойной связи и с выделением CO₂



Это различие объясняется тем, что железо ускоряет конверсию CO водяным паром

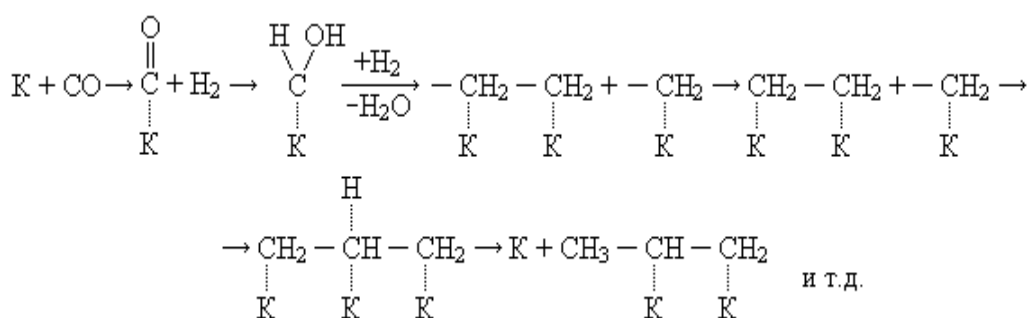


Кроме того, с Co и Ru образуются исключительно углеводороды с прямой цепью, а в случае железного контакта в продуктах имеются изоалканы и изоалкены преимущественно с одной боковой цепью (20 – 40 % от общего количества углеводородов) и даже немного ароматических углеводородов. В связи с этим октановое число бензиновой фракции, выделенной из продуктов реакции, изменяется от 50-60 на Co до 80-90 на железе.

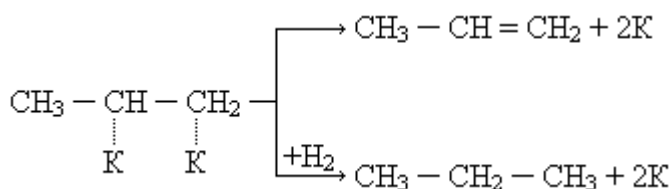
В термодинамическом отношении приведенные реакции синтеза обратны конверсии углеводородов водой и CO₂ соответственно. Исходя из этого, при 200 – 300°C и повышенном давлении реакцию Фишера – Тропша можно считать практически необратимой. Она является к тому же весьма

экзотермичной, что существенно определяет ее технологию. Так при образовании алкана средней молекулярной массы тепловой эффект на каждый атом С образующегося углеводорода составляет ~146 кДж при выделении воды и ~188 кДж при выделении CO₂. При образовании алканов Q увеличивается на теплоту гидрирования двойной связи.

Механизм этой реакции привлекал большое внимание исследователей. В настоящее время считается, что реакция протекает через образование метиленовых радикалов из CO и H₂ на активных центрах катализаторов.



При десорбции может образоваться либо α-алкен, либо алкан



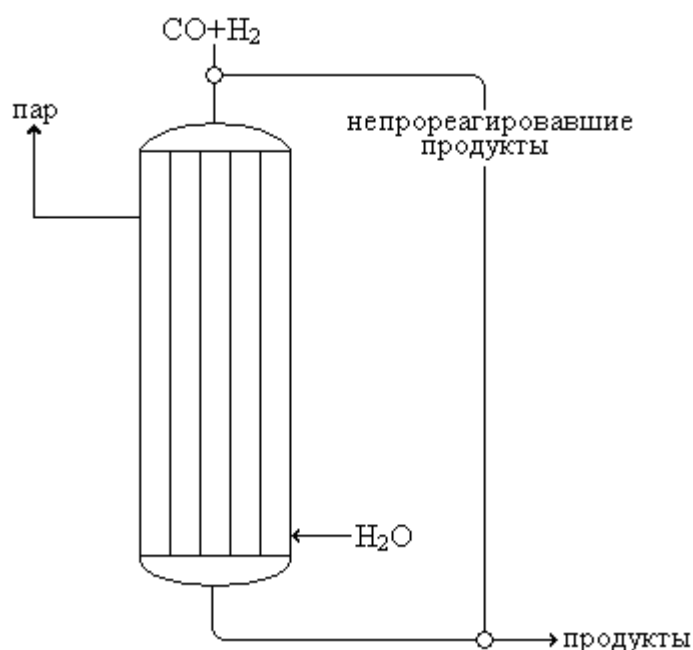
При избытке водорода рост цепи преждевременно прекращается и получают более легкие и притом насыщенные углеводороды. Наоборот, при избытке CO наблюдается повышенное образование высших углеводородов, а также кислородных соединений.

Сопоставление влияния многих факторов привело к выбору следующих оптимальных параметров процесса. С кобальтовым катализатором работают при 180–200 оС и 7–10 атм. Соотношение Co : H₂ = 1 : 2, выход бензиновой фракции 40–45 %. На железном катализаторе поддерживают более высокую

температуру 250–320 °C. Этот катализатор легко образует карбиды, при разложении которых выделяется сажа. Чтобы предотвратить выделение углерода применяют некоторый избыток H_2 (соотношение $CO : H_2 = 1 : 1$) и повышенное давление 10–30 атм. Катализаторы активизируют введением небольшого количества щелочей 0,1–0,5 %.

Главная трудность в осуществлении промышленного синтеза заключается в отводе очень большого количества тепла, при необходимости достаточно точно регулировать температуру.

В настоящее время реакцию проводят в реакторах трубчатого типа, в которых катализатор размещен в трубах диаметром 50 мм и длиной 10 м. Охлаждение смеси достигается применением воды, кипящей в межтрубном пространстве под давлением.



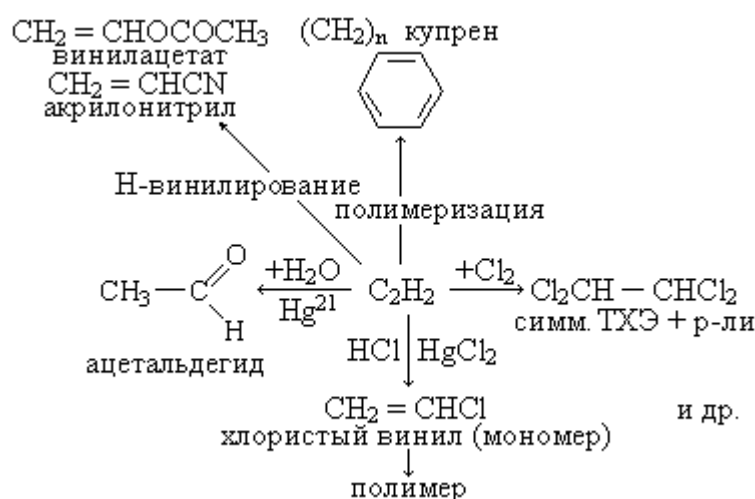
Степень конверсии исходного синтез-газа в таких реакторах достигает 60–70 %, часть газа рециркулирует. Продукты, выходящие из реактора, обычно разделяют следующим образом. Высшие парафины конденсируются еще в горячей смеси. Масляная фракция отделяется при охлаждении смеси, а бензиновые фракции улавливаются абсорбцией.

Ввиду высокой стоимости синтина по сравнению с нефтяным бензином топливное направление синтеза по Фишеру-Тропшу пока не находит необходимого применения, что не исключает его развития по мере израсходования запасов нефти. Химическое же направление синтеза весьма интересно. Особенно синтез пригоден для производства синтетических ПАВ, получаемых из n-алканов и α-алкенов. По синтезу Фишера-Тропша эти реактивы не имеют нежелательных примесей изо-соединений и аренов, что позволяет избежать сложной очистки сырья.

ПРОИЗВОДСТВО НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Производство ацетилена C_2H_2

C_2H_2 – бесцветный газ со слабым эфирным запахом, $t_{кип} = -84^\circ$, взрывоопасен. Является исходным продуктом в целом ряде важнейших синтезов.



Таким образом, исходя из ацетилена и продуктов его первичных превращений, можно получить широкий круг ценных продуктов, включающий ПМ, химические волокна, СК, растворители и т.д.

Отличительной особенностью ацетилена в отличие от H_2 и углеводородов является его хорошая растворимость в воде и полярных

органических растворителях, что используется при его получении и транспортировке.

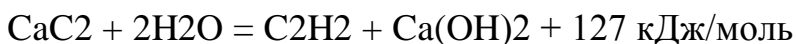
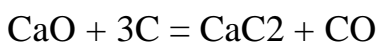
	20oC VC2H2 на 1 V
1 объем H2O	1
бензин	5
CH3COCH3	23
ДМФА $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HC} \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	32
N-метилпирролидон $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	39

Ацетилен получают в промышленности следующими методами.

1. Карбидный метод.

Метод существует с конца XIX века и не потерял ещё своего значения.

Он протекает следующим образом:



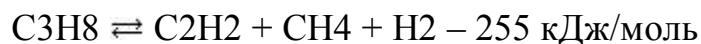
Из 1 кг технического CaC2 получают 230-280 л C2H2. Теоретический выход из чистого CaC2 – 380 л. Реакция гетерогенная, и её скорость, в основном, зависит от размера кусков карбида.

Полученный ацетилен содержит примеси NH3, H2S, PH3 и др., образующиеся вследствие разложения водой соединений кальция. Эти примеси необходимо удалить, так как они отравляют катализаторы, которые принимают участие в синтезах на основе ацетилена.

2. Получение из углеводородов при их термическом расщеплении.

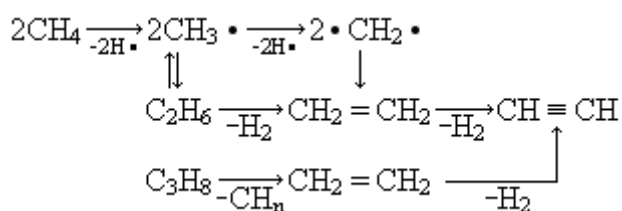
Метод разработан в 50-е годы XX века и является важным этапом развития синтезов на основе ацетилена.

Ацетилен из метана и других парафинов образуется по следующим обратимым реакциям:

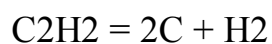


Все эти реакции эндотермичны и их равновесие сдвигается вправо только при 1000—1500°C и более для высших углеводородов.

Механизм реакций пиролиза еще недостаточно ясен, но установлено, что он протекает с образованием радикалов. Примерную цепь превращений метана, этана и пропана можно представить так:



В качестве примесей присутствуют бензол и углеводороды ацетиленового ряда – алкины. Получение ацетилена данным методом значительно осложняется экзотермической реакцией его распада на простые вещества

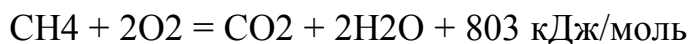


протекающей интенсивно при 1200–1600°C, то есть при температуре, требуемой для синтеза. Поэтому используют метод снижения степени конверсии исходного сырья и закалки продуктов.

По способу подвода тепла, необходимого для реакции, различают 2 метода синтеза C_2H_2 .

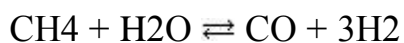
1. Окислительный пиролиз.

При окислительном пиролизе эндотермичность реакции образования ацетилена компенсируется экзотермической реакцией окисления части углеводорода



причем все реакции протекают одновременно. Этот метод является наиболее перспективным, хотя содержание ацетилена в получаемом газе невелико.

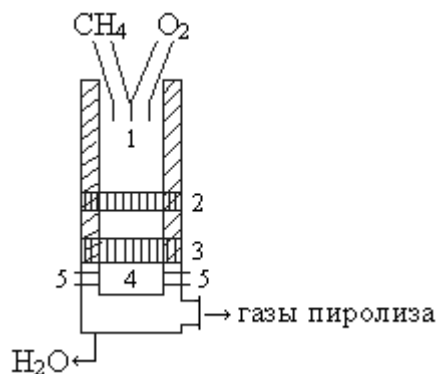
Наряду с основными реакциями происходит конверсия углеводородов водяным паром



Эти реакции, а также разложение ацетилена, являются побочными.

Соотношение $CH_4 : O_2 = 100 : 65$, применение вместо кислорода воздуха нерационально.

Схема реактора окислительного пиролиза следующая:

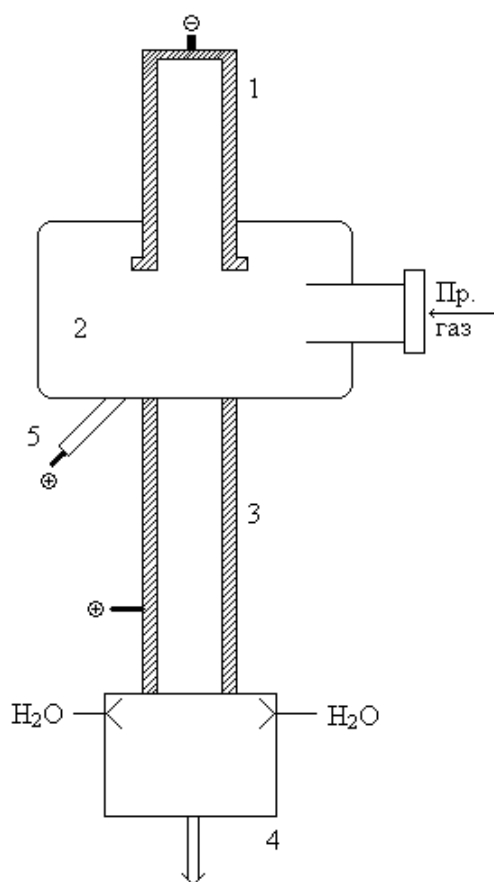


1. Смесительная камера
2. Огнепреградительная решетка
3. Горелочная плита
4. Камера сгорания
5. Форсунки

Метан и кислород, предварительно нагретые до 500оС поступают в смесительную камеру 1. Во избежание преждевременного воспламенения газов имеется огнепреградительная решетка 2, к тому же скорость подачи газа (65 м/с) превышает скорость распространения пламени. Закалка реакционных газов в камере сгорания производится путем впрыска в камеру воды через форсунки 5. Время пребывания газов в камере составляет $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ сек – 3 мс.

ЭЛЕКТРОКРЕКИНГ ПРИ ПОМОЩИ ВОЛЬТОВОЙ ДУГИ, ЛИБО ПЛАЗМЫ

Синтез проводится в электродуговых печах постоянного тока.



1. Катод
2. Реакционная камера
3. Заземленный анод
4. Закалочная камера
5. Пусковой анод

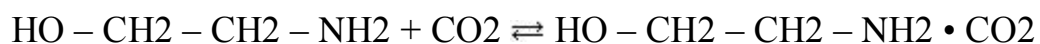
Исходная газовая смесь с большой скоростью (~100 м/с) входит в вихревую камеру и как бы втягивает дугу в кольцевое пространство рабочего анода. В этом аноде и происходит пиролиз. В закалочной камере происходит впрыск воды и быстрая закалка продуктов реакции. Конверсия металла за один пропуск составляет ~40-50 %. Выход энергии 10 кВт•ч на 1 кг

ацетилен.

Реакционные газы, полученные при любом методе, имеют сложный состав и содержат 7-14 % C_2H_2 . Остальными компонентами являются H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , гомологи ацетилена, CO_2 , CO .

Для выделения ацетилена используют селективные растворители ДМФА или N-метилпирролидон. Вначале газ очищают от сажи, а затем выделяют из него диацетилен, который способен самопроизвольно взрываться, а после этого проводят абсорбцию ацетилена при повышенном давлении и десорбцию при нагревании. В заключение очищают ацетилен от CO_2 этаноламинами. В результате получается концентрированный ацетилен (99 об.% C_2H_2).

20°



80°

СИНТЕЗ МЕТАНОЛА CH_3OH

Метанол – бесцветная жидкость ($t_{кип} = 65^\circ C$) с запахом, подобным запаху этанола. Смешивается во всех отношениях с водой и многими органическими растворителями. Чрезвычайно токсичен.

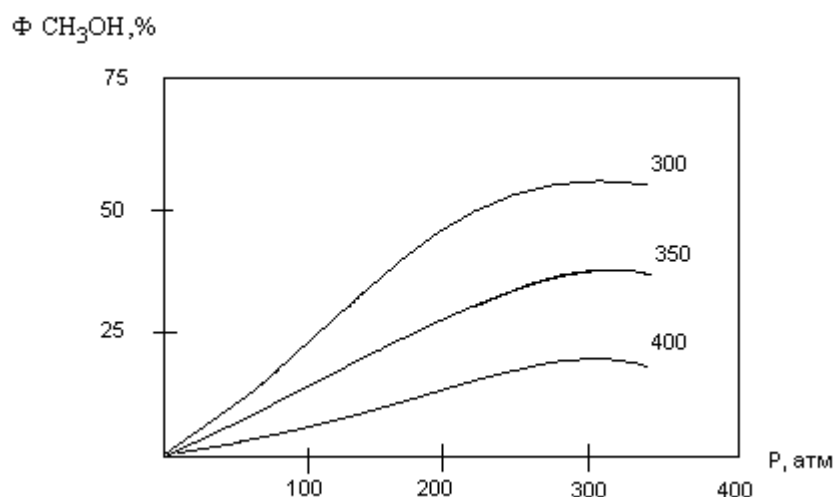
Раньше метанол получали сухой перегонкой древесины (древесный спирт), но в настоящее время этот синтез полностью вытеснен синтезом на основе синтез-газа.

Основное количество метанола расходуется на производство формальдегида. Он также является промежуточным продуктом при синтезе сложных эфиров (метилметакрилата, диметилтерефталата) и применяется как метилирующий агент (получение метиламинов, диметиланилина).

Образование метанола из CO и H_2 происходит по обратимой экзотермической реакции:



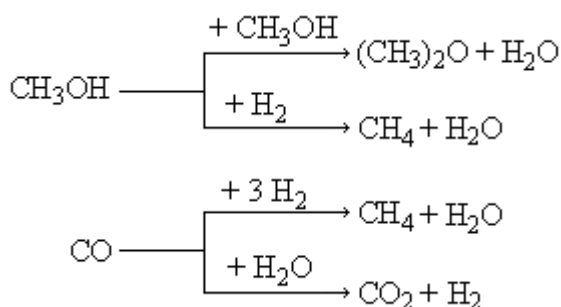
В связи с экзотермичностью процесса K_p падает с повышением температуры до 250°C. При низких температурах, когда равновесие сильно смещено в сторону образования спирта, реакция протекает слишком медленно, и не существует катализаторов, которые могли бы ускорить её при этих условиях. Основные применяемые катализаторы ZnO и $\text{ZnO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ (8:1) становятся активными только при 300-400°C, когда K_p мала. Поэтому приходится повышать давление, так как реакция идет с уменьшением объёма. Выход CH_3OH в зависимости от P и T отражается схемой:



Ввиду больших энергетических затрат на сжатие, в промышленности обычно работают при 200-350 атм. Для каждого давления существует своя определенная температура (обычно 370-470°C), при которой наблюдается максимальная скорость образования метанола. Производительность аппаратуры регулируют также изменением объемной скорости движения исходной смеси (т. е. временем контакта с катализатором). Так снижение времени контакта с 120 до 10 сек. вызывает увеличение производительности с 0.17 до 0.75 кг CH_3OH на 1 кг катализатора в час. Фактическая степень конверсии составляет 10-20%. Непрореагировавший синтез – газ вновь

возвращается на переработку, т.е. в данном случае синтез можно осуществить по циркуляционной схеме, он имеет много общего с синтезом NH_3 из H_2 и N_2 .

На цинк-хромовых катализаторах в качестве побочных веществ образуется диметиловый эфир (за счет межмолекулярной дегидратации метанола), метан (как продукт гидрирования метанола и CO), двуокись углерода и вода.



Селективность реакции составляет 90%.

Основной частью технологической схемы является контактный аппарат, в котором катализатор располагается на полках, в пространстве между которыми вводится дополнительное количество холодного синтез – газа для снижения температуры смеси. Для удобства замены катализатора и во избежание ослабления корпуса аппарата, рассчитанного на работу при высоком давлении, полки с катализатором размещаются в специальной коробке, а входы и выходы газов смонтированы в нижней части колонки.

Для предохранения от водородной коррозии корпус выполняется из высоколегированной стали. Это же необходимо для снижения образования пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, который при разложении выделяет пиррофорное железо, катализирующее реакции образования метана и CO_2 .

Получаемый метанол-сырец имеет следующий состав:

CH ₃ OH	0.3-0.5 %
H ₂ O	3-5 %
(CH ₃) ₂ O	1 %
R-OH	0.4-1 %

При простой ректификации из сырца удаляют летучий диметиловый эфир и тяжелый остаток из высших спиртов. Далее следует экстрактивная перегонка с водяным паром для отделения от других примесей. От воды спирт отгоняется с острым паром.

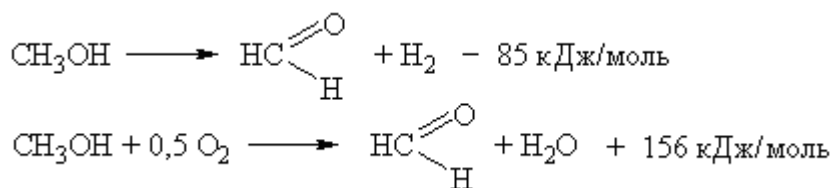
Общий выход составляет ~85 %.

СИНТЕЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА CH₂O

Формальдегид – бесцветный газ с острым раздражающим запахом, является лакрематором (вызывает слезотечение), $t_{кип} = -19^{\circ}\text{C}$. При хранении легко полимеризуется, образуя параформ. 37%-ный раствор формальдегида в воде называется формалином.

Основное применение формальдегид находит в производстве фенолформальдегидных смол, лаков, красок, полимера формальдегида, ТГФ (тетрагидрофурана), пирролидона, ненасыщенных спиртов, лекарственных средств и т.д.

Основным технологическим способом получения формальдегида в настоящее время является окислительное дегидрирование метанола. Основные процессы, протекающие в таком синтезе, можно описать двумя реакциями:

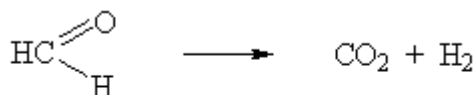


Можно максимально подобрать соотношения этих реакций, чтобы суммарный тепловой эффект процесса был немногим больше нуля, но достаточным для нагревания реакционной смеси до нужной температуры и компенсации потери тепла в окружающую среду.

Практически это выполняется когда процесс на 55% идет через окисление и на 45% через дегидрирование, и тогда такое превращение можно осуществить в адиабатическом реакторе. В этом состоит одно из преимуществ совмещения процесса окисления и дегидрирования спиртов.

При указанном соотношении реакций на один объём паров метанола потребуется $0,55 \cdot 0,5 \cdot 100/21 = 1,3$ объема воздуха, что находится за верхним пределом взрываемости смеси CH_3OH – воздух.

Кроме основных процессов протекают побочные реакции более глубокого окисления, дегидрирования и гидрирования:



Ввиду того, что процесс ведут при недостатке кислорода, глубокое окисление не получает значительного развития, и сам синтез можно проводить при более высокой температуре 500 – 600°C с временем контакта смеси 0,01 – 0,03 секунды. Выход CH_2O достигает 80–85%.

Катализатором для процесса получения формальдегида служит металлическое серебро, нанесенное на пемзу.

Второе преимущество данного метода в том, что продуктом синтеза является водный раствор формальдегида, стабилизированный метанолом, который остается после реакций.

СИНТЕЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ АЛКАНОВ

Алканы (от метана до твердых парафинов) окисляются только молекулярным кислородом. При этом в зависимости от вида получаемых продуктов, реакцию можно провести в жидкой или газовой фазе, с катализаторами или без них.

Способность алканов к окислению зависит от длины и строения их цепи. Для нормальных алканов скорость реакции при прочих равных условиях растет с удлинением цепи. Так при нормальном давлении метан начинает окисляться при 420°C, этан – 285°C, пропан – 270°C, а твердые алканы при 140–150°C. С повышением давления начальная температура окисления снижается.

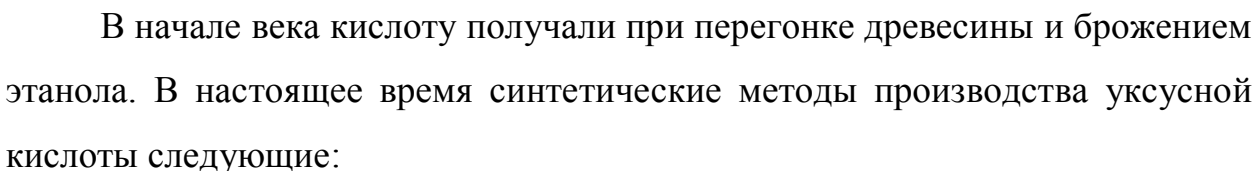
Гомогенные катализаторы (оксиды азота, HBr для газовой фазы и соли Mn и Co при жидкофазном окислении) ускоряют процессы окисления и позволяют снизить его температуру.

Реакционная способность различных атомов углерода к окислению изменяется в следующем порядке: третичные > вторичные > первичные. Так при газофазном окислении соотношение скоростей окисления в данном ряду 10:2:1, и при жидкофазном 120:10:1.

Процессы окисления алканов делятся на окисление без деструкции углеродной цепи и окисление с деструкцией.

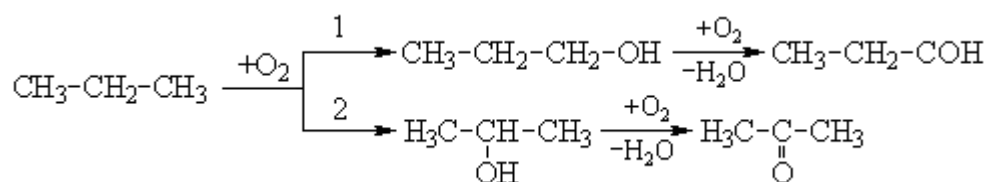
СИНТЕЗ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ CH_3COOH

Безводная CH_3COOH – твердое вещество с характерным запахом, $T_{\text{пл}}=17^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}}=118^\circ\text{C}$. Смешивается с водой во всех отношениях. Уксусная кислота находит широкое применение в пищевой и текстильной промышленности и является очень ценным промежуточным продуктом в органическом синтезе.


$$\begin{array}{l} \text{CH} \equiv \text{CH} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \\ \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \xrightarrow{+0,5 \text{ O}_2} \end{array} \left[\begin{array}{l} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \right] \text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2} \end{array}$$
$$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{CO}} \text{CH}_3\text{--COOH}$$
$$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3 + 2,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{--COOH} + \text{H}_2\text{O}$$

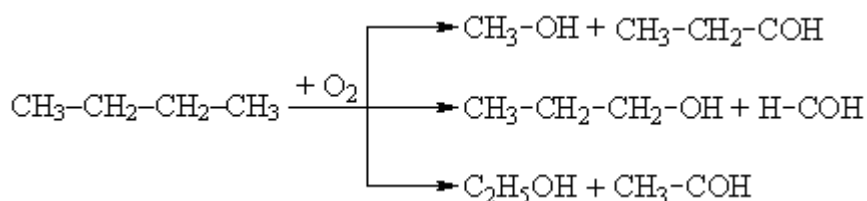
При окислении без деструкции получается смесь продуктов, состоящих из первичных и вторичных спиртов, альдегидов и кетонов.



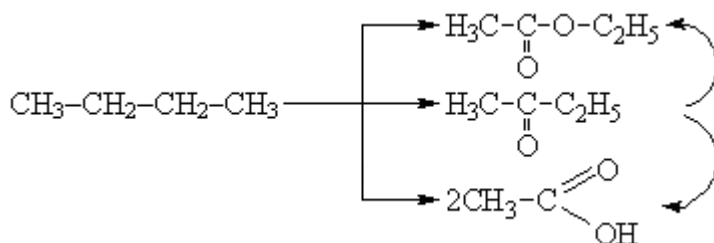
Выход по первой либо второй цепи регулируют парциальным давлением O_2 .

При деструктивном окислении алканов реакции происходят следующим образом.

В газовой фазе



В жидкой фазе



В процессах жидкофазного окисления высших алканов получают еще более сложные смеси продуктов. Экспериментальные данные свидетельствуют о почти одинаковой вероятности разрыва любой углерод – углеродной связи.

Основное значение имеет окисление н-бутана и углеводородов $\text{C}_5\text{-C}_7$, получаемых из легких фракций перегонки нефти, как самых экономичных. Жидкофазное окисление этих углеводородов происходит при $160\text{--}170^\circ\text{C}$ и $P=60$ атм. в присутствии катализаторов – ацетатов марганца и

кобальта (0,3 % по массе).

В реакционную колонку непрерывно подают жидкий н-бутан и воздух в соотношении 1:4,5. Главными продуктами являются уксусная кислота, метилэтилкетон и этилацетат. Выходящую из колонки смесь охлаждают и дросселируют: при этом она разделяется на 2 слоя – непрореагировавший н-бутан (который возвращают на доокисление) и раствор, содержащий остальные компоненты. Их разделяют ректификацией и получают техническую уксусную кислоту. Из 100 кг н-бутана получают 80-100 кг CH_3COOH , 5-7 кг метилэтилкетона и 10-20 кг эфиров.

Аналогично окисляют легкую фракцию бензина C5-C7. Так как они имеют разветвленное строение, то состав продуктов еще более сложный, чем при окислении н-бутана.

СИНТЕЗ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Производство высших жирных кислот C10-C20 жидкофазным окислением твердых алкенов является одним из важнейших многотоннажных процессов окисления алканов. Лучшим сырьем считается очищенная нефтяная фракция с $t_{\text{кип}} = 350-450^\circ\text{C}$, состоящая из углеводородов C15-C35 с прямой цепью.

Процесс идет в присутствии катализаторов – соединений марганца (KMnO_4 , соли Mn) при $105-110^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении. Процесс окисления длится 16-24 часа. При этом степень конверсии сырья составляет 30-35%. Применение более чем двукратного избытка воздуха способствует интенсивной турбулизации реакционной смеси. Среди продуктов окисления алканов присутствуют карбоновые кислоты ~80%, а также эфиры и карбонильные соединения (альдегиды и кетоны).

Образующаяся смесь кислот различной молекулярной массы имеет следующий состав (%).

C1-C4	5-10	C10-C16	25-28
C5-C6	3-5	C17-C20	15-20
C7-C9	8-10	> C20	20-25

Переработка этих кислот происходит следующим образом. Для мыловарения используют фракцию C10-C20, в том числе C10-C16 для изготовления незаметного мыла и C17-C20 для хозяйственного. Нерастворимые в воде кислоты C7-C9 применяют для получения соответствующих спиртов гидрированием, а также для производства пластификаторов и смазочных масел. Низшие кислоты теряются с промывными водами (C1-C4).

Из других продуктов особенно ценными являются спирты C8-C26 (8-10% от исходного сырья), которые используют при производстве ПАВ типа алкилсульфатов.

СИНТЕЗ ЭТАНОЛА C₂H₅OH

Этиловый спирт (этанол) – бесцветная жидкость с характерным запахом, $t_{кип}=78^{\circ}\text{C}$ (азеотропная смесь, содержащая 96% спирта) образует взрывоопасные смеси. Оказывает наркотическое опьянение.

Этанол является самым многотоннажным продуктом органического синтеза. Используется в качестве растворителя, в больших количествах в медицине и пищевой промышленности, в качестве горючего ЖРД. Является промежуточным продуктом, либо основой синтеза сложных эфиров, хлороформа, хлораля, диэтилового эфира, бутадиена-1,3.

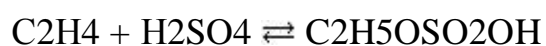
До недавнего времени производство этанола основывалось на пищевом сырье, либо переработкой древесины (гидролизный спирт). В настоящее время применяются синтетические методы.

I. Сернокислотная гидратация этилена.

Данный метод открыт А.М. Бутлеровым, но освоен промышленностью

только к середине XX века. Взаимодействие между этиленом и серной кислотой состоит из двух стадий:

1. Физическое растворение этанола в растворе серной кислоты;
2. Гомогенное взаимодействие обеих компонентов с образованием аминосulfатов

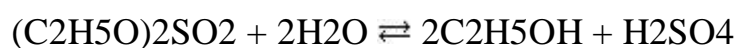


этилсульфат

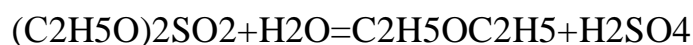


диэтилсульфат

затем проводят гидролиз полученных эфиров

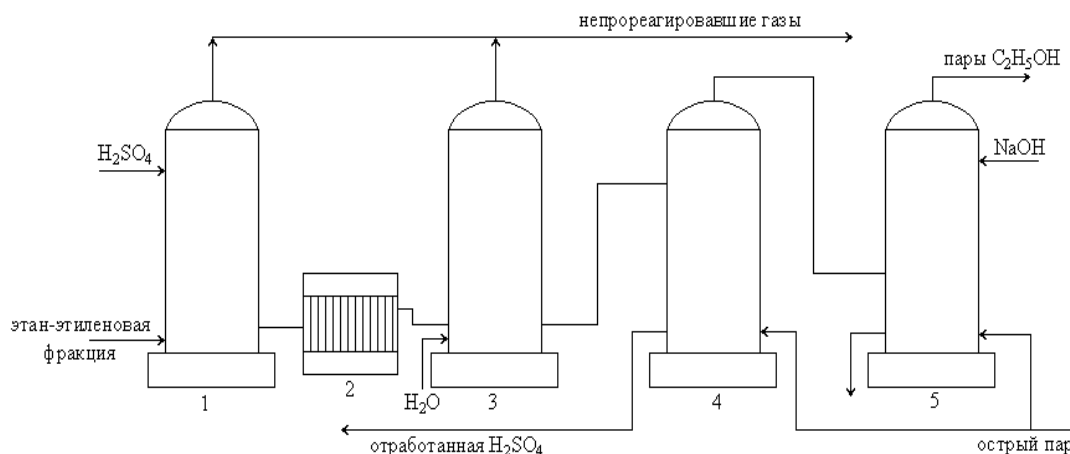


Кроме этих основных реакций идёт образование диэтилового эфира



Для уменьшения выхода диэтилового эфира гидролиз ведут по возможности быстрее, сразу же отгоняя образующийся спирт.

Схема производства следующая



1 – абсорбер; 2 – теплообменник; 3 – гидролизер; 4 – отпарная колонка;
5 – нейтрализационная башня

В абсорбере происходит поглощение из этан-этиленовой смеси этилена и образование эфиров с серной кислотой. Скорость абсорбции зависит от концентрации H_2SO_4 , температуры и давления.

Практически используют 97 – 98% H_2SO_4 . Температура абсорбции 70 – 80°C. При повышении температуры скорость абсорбции увеличивается, но при этом усиливается полимеризация этилена и растет выход диэтилового эфира. На практике поддерживается давление 15 атм., а содержание этилена в этан-этиленовой фракции 50–60%. Длительность реакции ~3,0 часа. Над каждой тарелкой абсорбера находится холодильник для отвода теплоты абсорбции.

В этиленовой фракции не должно собираться ацетилена и пропилена. Ацетилен способствует образованию взрывчатых ацетиленидов меди при соприкосновении с медной футеровкой аппаратуры, а пропилен ухудшает качество этанола вследствие образования пропанола. Далее раствор проходит теплообменник и направляется в гидролизер с керамической насадкой, где его разбавляют водой до 50% по H_2SO_4 . Температуру поддерживают 100–110°C, время гидролиза 30 мин. После гидролиза смесь направляют на промывку, а затем нейтрализацию оставшейся серной кислоты гидроксидом

натрия. Конденсирующиеся пары спирта ректифицируют и получают 96% этанол. Раствор серной кислоты очищают от твердых примесей и после концентрирования и добавки олеума снова подают в абсорбер.

Основные недостатки процесса – необходимость использования кислотостойкой аппаратуры и большие энергозатраты на концентрирование серной кислоты.

ПРЯМАЯ ГИДРАТАЦИЯ ЭТИЛЕНА

Присоединение воды к этилену в одну стадию является гетерогенным каталитическим экзотермическим процессом



Равновесие сдвигается вправо при повышении давления и понижении температуры.

В результате обширных исследований определили следующие основные параметры процесса: $t = 280\text{--}290^\circ\text{C}$; $P = 70\text{--}80$ атм.; Молярное соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4 = (0,6\text{--}0,2):1$; Объёмная доля C_2H_4 в исходном газе – 80-85. Наилучший катализатор процесса – фосфорная кислота на носителе. Широкопористые носители (силикагель и алюмосиликаты) облегчают диффузионные процессы. Катализ осуществляется свободной кислотой, находящейся на поверхности катализатора в жидком состоянии. Концентрация кислоты – один из важнейших показателей активности катализатора – зависит от содержания в смеси воды. Если массовая доля кислоты меньше 83%, то скорость реакции резко падает. Поэтому нельзя поддерживать большие молярные соотношения воды к этилену, как это вытекает из термодинамики процесса.

Перечисленные условия позволяют получить за один проход реакционной смеси 15% раствор спирта при степени конверсии 4-5%.

Благодаря циркуляции непрореагировавших продуктов выход этанола достигает 95%.

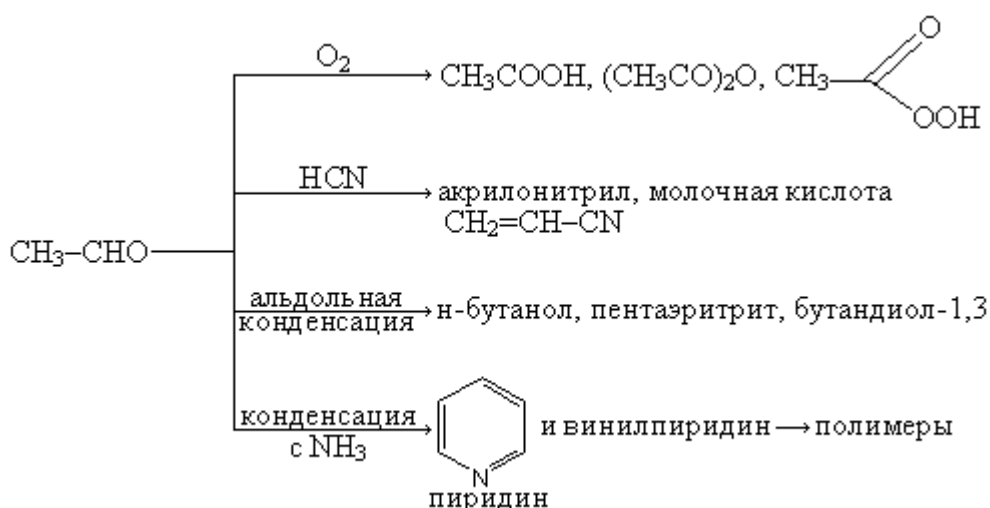
Реакцию гидратации проводят в аппарате непрерывного действия, который называют гидратором. Он представляет собой стальную колонку, изнутри отфутированную медью и заполненную на 80% катализатором. Ввиду малой степени превращения и небольшого теплового эффекта реакции катализатор не нуждается в охлаждении и работает как адиабатический реактор.

По этому способу получают спирт, на 20% дешевле, чем при сернокислотной гидратации. Недостатки процесса – частая замена катализатора и использование более концентрированного этилена.

СИНТЕЗ АЦЕТАЛЬДЕГИДА CH_3CHO

Ацетальдегид – бесцветная жидкость, $T_{\text{кип}}=21^\circ\text{C}$, смешивается во всех отношениях с водой, токсичен для человека.

Ацетальдегид – ценный промежуточный продукт во многих органических синтезах.



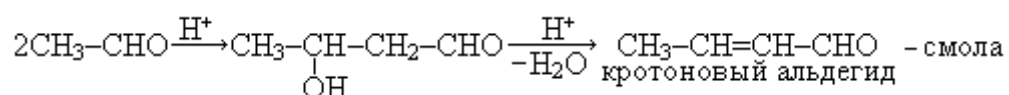
В промышленном масштабе синтез ацетальдегида осуществляется по двум схемам.

I (старая). Гидратация ацетилен.

Реакция гидратации ацетилен сильно экзотермична

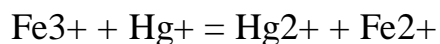


При низких температурах она необратима, при повышении температуры Кр быстро уменьшается и выше 300°C равновесие уже смещается влево. Гидратация по указанному уравнению идет с приемлемой скоростью только в присутствии катализаторов. Используется катализатор Кучерова – соли Hg^{2+} в кислой среде. Реакция ускоряется при повышении температуры и концентрации H_2SO_4 , но при этом возрастает скорость побочной реакции альдольной конденсации

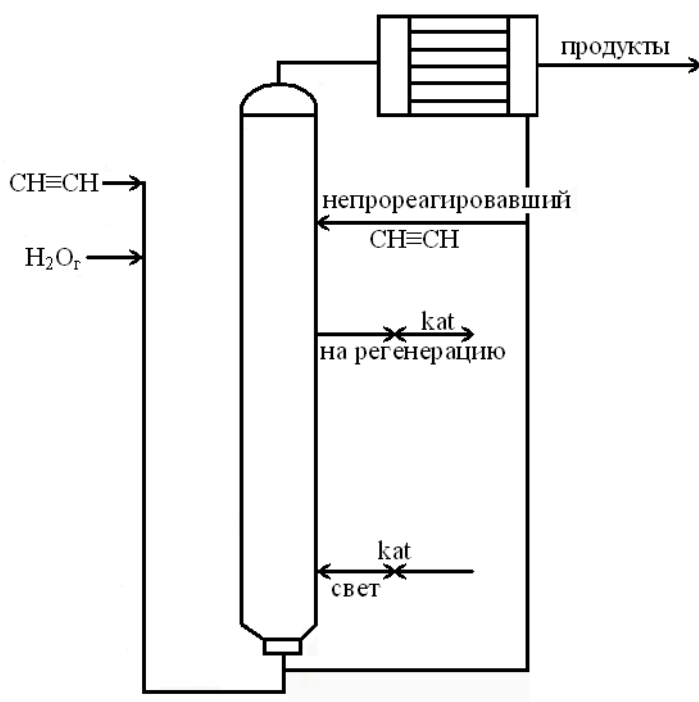


Чаще всего процесс проводят при 75-95°C с 10-20% H_2SO_4 и 0,5-1% катализатора (в пересчете на HgO).

В данном процессе полученный альдегид, являясь сильным восстановителем, окисляет соли Hg^{2+} , поэтому для предотвращения дезактивации катализатора отдувают образующийся альдегид ацетиленом, который подается в реактор в некотором избытке, и добавляют в раствор соли Fe^{3+} .



Процесс ведут в пустотелой стальной колонне (гидрататоре), гуммированной изнутри или футерованной керамикой, на 70-80% заполненной раствором, содержащим 150-200 г/л H_2SO_4 , 0,8-1 г/л HgSO_4 и 50 г/л $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.



Ацетилен смешивается с водяным паром и барботируется через раствор с образованием ацетальдегида и побочных продуктов, причем степень его конверсии составляет 40-50%.

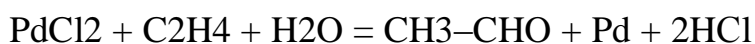
Гидрататор не имеет поверхностей теплообмена и в нем устанавливается автотермический режим, при котором тепло реакции отводится за счет испарения воды. Ацетальдегид абсорбируется из продуктов водой и поступает на ректификацию с получением технического продукта. Не прореагировавший ацетилен возвращается в гидрататор. Для непрерывной работы системы происходит постоянная регенерация части катализатора и возвращением свежего катализатора в систему.

Выход ацетальдегида по ацетилену ~ 95%.

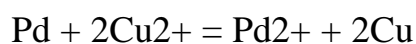
Прямое окисление этилена.

Этот процесс, разработанный Шмидтом, является одним из новейших в промышленном органическом синтезе.

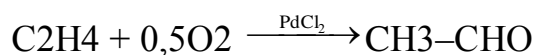
Окисление алкенов по ненасыщенному атому углерода, в частности этилена, происходит под воздействием хлорида палладия.



Заслуга Шмидта состоит в создании окислительно-восстановительной системы, в которой Pd быстро окисляется, т.е. непрерывно регенерируется в активной форме. Это происходит при добавлении в раствор хлорида меди (II). Она окисляет Pd, переходя в Cu⁺, легко окисляемую кислородом воздуха. Соли меди при этом являются переносчиками кислорода



Суммарная реакция:



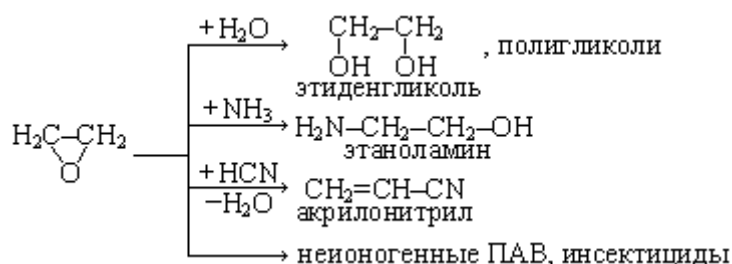
Реакция протекает в кислой среде, в которой соли палладия находятся в форме H₂[PdCl₄]. Механизм процесса заключается в замещении хлорид-ионов во внутренней сфере палладиевого комплекса молекулами этилена и воды и перегруппировками внутри образующегося комплекса.

В случае одностадийного процесса (с восстановлением и окислением катализатора в одном аппарате) условия процесса и соотношение компонентов подбирается таким образом, чтобы скорости самого синтеза, окисление или восстановление солей Pd протекали с одинаковыми скоростями. Это зависит от концентрации PdCl₂, CuCl₂ и pH среды. Лучшие результаты достигаются с водными каталитическими растворами, содержащими 0,3-0,5% PdCl₂, 12-33% CuCl•2H₂O, 2-3% Cu(CH₃COO)₂.

Достаточно интенсивно идёт реакция при 100-1300С при давлении до 10 атм. При этом необходима интенсивная турбулизация жидкости реакционными газами, и во избежание побочных реакций конденсации и смолообразования быстрая отдувка получающегося альдегида. Высокая коррозионная активность каталитических растворов и паро-газовых смесей обусловили применение титана для изготовления основной аппаратуры.

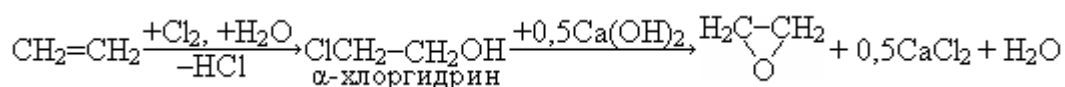
СИНТЕЗ ОКИСИ ЭТИЛЕНА

Бесцветная жидкость, $t_{\text{кип}} = 11^{\circ}\text{C}$, достаточно токсична, взрывоопасна, склонна к полимеризации. Является промежуточным продуктом в ряде синтезов

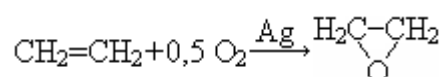


Окись этилена получают двумя путями:

I. Щелочное дегидрохлорирование этилена



II. Каталитическое окисление этилена



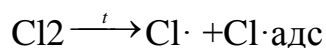
Производство галогидсодержащих соединений

ХЛОРИРОВАНИЕ МЕТАНА

Процессы хлорирования метановых углеводородов и их галогенопроизводных принадлежит к радикально-цепным реакциям.

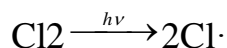
Зарождение цепи, состоящее в образовании свободных атомов хлора, может протекать следующим образом:

1. Термическое инициирование:



Температура, необходимая для реакции составляет 250-500°C.

2. Фотоиницирование:



Наиболее эффективен свет с $\lambda = 3400\text{\AA}$ (УФ).

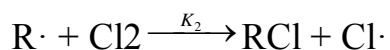
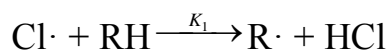
3. Применение инициаторов:



перекись бензоила

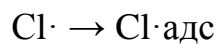


Развитие цепи осуществляется следующим образом:

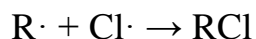
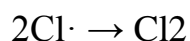


В производственных условиях длина цепи достигает нескольких сотен звеньев.

Обрыв цепи при газофазном галогенировании:

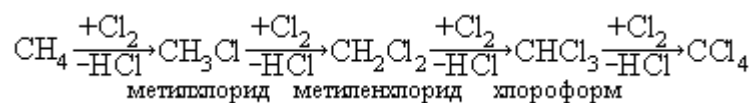


при жидкофазном – обрыв квадратичен:



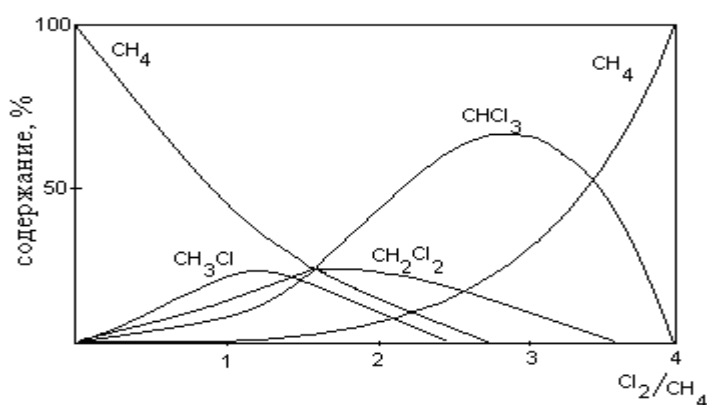
При этом константа общей скорости процесса является функцией констант скорости зарождения, развития и обрыва цепи. Поскольку энергии активации при реакциях свободных радикалов невелики, то лимитирующей является стадия зарождения цепи. Скорость данного процесса мало зависит от температуры, и его можно проводить при низких температурах. Интенсификация состоит в увеличении интенсивности облучения.

В молекулах алканов под действием атомов хлора могут замещаться один за другим несколько атомов водорода, что приводит к образованию продуктов различной степени галогенирования. Так из метана можно получить следующие вещества:



Состав продуктов при необратимых последовательно-параллельных реакциях определяется соотношением исходных веществ и соотношением констант скорости.

Для метана

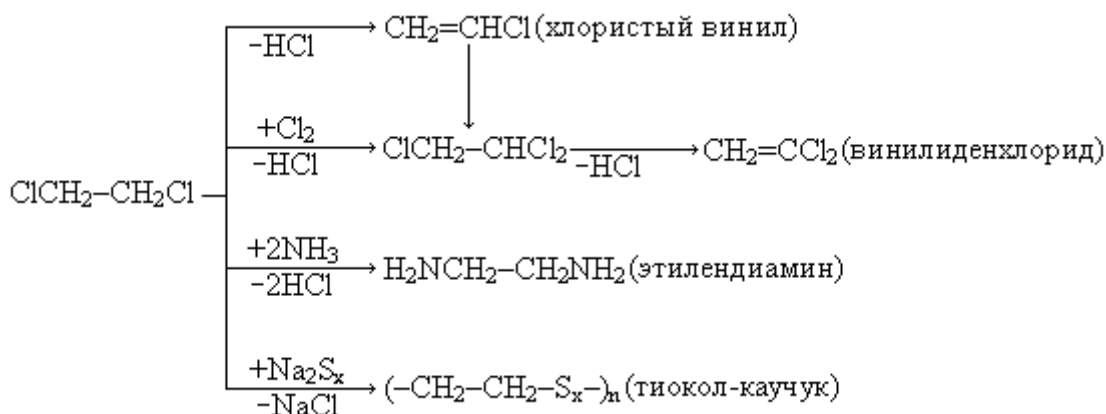


При этом первые два продукта получаются при газофазном

хлорировании метана, а два последних – при жидкофазном.

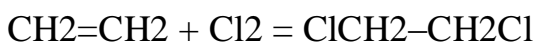
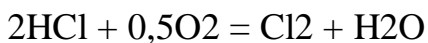
СИНТЕЗ ДИХЛОРЕТАНА C₂H₄CL₂

1,2 дихлорэтан – жидкость, $t_{\text{кип}} = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$. Является хорошим растворителем, особенно оргстекла – полиметилметакрилата. Кроме того, используется в следующих синтезах



В промышленности получают исключительно при жидкофазном хлорировании этилена, т.к. другие пути синтеза (в хлорировании этана) связаны с лишним расходом хлора и образованием побочных продуктов.

Кроме этого пути в последнее время приобретает значение окислительное хлорирование этилена. Благодаря поддержанию низкой температуры (260-280 $^{\circ}\text{C}$) процесс на медьхлоридном катализаторе сводится только к присоединению хлора.



Это производство сочетается с термическим дегидрохлорированием дихлорэтана в хлористый винил.

С технологической точки зрения наиболее удобный способ проведения

жидкофазного процесса с участием двух газообразных реагентов состоит в их барботировании через продукт реакции. В нашем случае этилен и хлор барботируют через дихлорэтан. Растворяясь в продукте реакции, газы реагируют друг с другом в растворе, причем количество жидкости непрерывно увеличивается.

Этот метод применим в тех случаях, когда целевой продукт не вступает в последующие реакции с образованием побочных продуктов. Расход продуктов идет строго по стехиометрии, требуется лишь небольшой избыток (примерно 5%) углеводородов, чтобы повысить степень превращения более дорогого хлора.

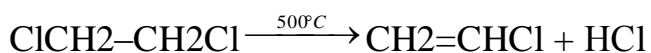
Температура процесса поддерживается на уровне 40-60°C с применением ингибиторов радикально-цепного замещения и с использованием реакторов-хлораторов, подробно рассмотренных ранее.

СИНТЕЗ ХЛОРВИНИЛА $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

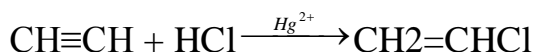
Хлористый винил – бесцветный газ, $t_{\text{кип}} = -14^\circ\text{C}$. Один из важнейших мономеров, из которого полимеризацией получают винипласт пленку, искусственную кожу, перхлорвиниловую смолу и т.д. Из сополимеров хлористого винила с винилиденхлоридом $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ и акрилонитрилом $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ вырабатывают синтетические волокна.

Существует несколько способов синтеза хлористого винила:

Термическое дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана

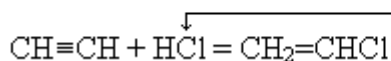
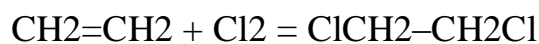


Гидрохлорирование ацетилена



КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ

Сочетание хлорирования этилена с дегидрохлорированием дихлорэтана и гидрохлорированием ацетилен



Этот метод является экономичным и перспективным для промышленного внедрения, особенно если использовать пиролизный газ, содержащий этилен, ацетилен и очищенный только от сажи, высших гомологов ацетилен и CO_2 .

Основным методом в настоящее время остается каталитическое селективное гидрохлорирование ацетилен:



Подбирают катализаторы, ускоряющие только первую стадию присоединения. Для этой цели эффективны соли HgCl_2 и Cu_2Cl_2 . Т.к. сулема является катализатором реакции гидратации ацетилен, то HgCl_2 используют только в газофазном гидрохлорировании сухих реагентов при 150-200°C. Катализатор готовится путем пропитки активированного угля водным раствором сулемы с последующей сушкой.

Вследствие высокой экзотермичности процесс проводят в трубчатых реакторах. В трубах находится катализатор и движется газовая смесь, а в межтрубном пространстве циркулирует охлаждающий агент, в основном вода. Степень конверсии ацетилен за один проход составляет 97-98%, а реакционные газы содержат 93% хлористого винила, 5% HCl и остальное – ацетилен, этилиденхлорид и ацетальдегид. Газы промывают щелочью и,

после удаления HCl, ректифицируют.

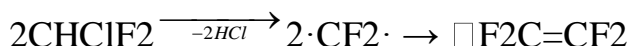
Для жидкофазного гидрохлорирования используют в качестве катализатора раствор Cu_2Cl_2 в HCl.

Побочным процессом здесь является димеризация ацетилена. Для подавления этой реакции необходимо использовать концентрированную HCl и все время добавлять хлороводород в раствор.

СИНТЕЗ ФТОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. Тетрафторэтилен $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, газ, $t_{\text{кип}} = -76^\circ\text{C}$

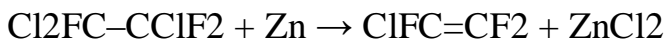
Получают пиролизом моноклордифторметана при $650-700^\circ\text{C}$ в графитовых, стеклянных или серебряных трубках:



Является мономером политетрафторэтилена (фторопласт-4).

2. Трифторхлорэтилен $\text{ClFC}=\text{CF}_2$, газ, $t_{\text{кип}} = -27^\circ\text{C}$

Получают взаимодействием спиртового раствора 1,1,2-трифтортрихлорэтана с цинком:



Является мономером полихлортрифторэтилена (фторопласт – 3).

3. Фреоны. Фреонами называются хлорфторпроизводные метана и этана. Это газообразные вещества или низкокипящие жидкости со слабым запахом, малотоксичные и негорючие. Такие свойства обеспечили их широкое применение в качестве хладореагентов, особенно для бытовых целей и в качестве аэрозольных растворителей.

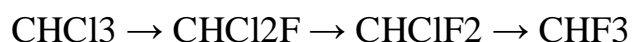
Для фреонов установлены сокращенные названия, соответствующие их эмпирическому составу (фреон-12, фреон-113 и т.д.):

- Последняя цифра указывает на число атомов фтора;
- Вторая справа – на 1 больше числа атомов водорода;
- Первая слева на 1 меньше числа атомов углерода;

Так, во фреоне–12 два атома фтора, нет ни одного атома водорода и один атом углерода, что дает формулу CCl_2F_2 .

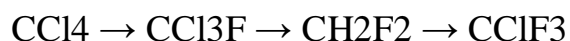
Важнейшие фреоны получают в промышленности замещением атомов хлора на атомы фтора в хлороформе, четыреххлористом углероде, тетра-, пента- и гексахлорэтаноле и при взаимодействии последних с HF в присутствии катализатора (галогенидов сурьмы). Причем для получения определенных продуктов выбирают условия реакции таким образом, чтобы исходные вещества находились в виде жидкостей, а продукты легко отгонялись по мере образования.

Схемы процессов следующие:



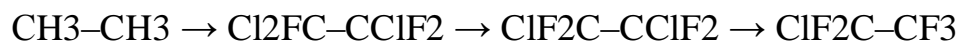
фреон-21 фреон-22 фреон-23

$t_{\text{кип}} = +9^\circ\text{C} \quad -41^\circ\text{C} \quad -82^\circ\text{C}$



фреон-11 фреон-12 фреон-13

$+24^\circ\text{C} \quad -30^\circ\text{C} \quad -82^\circ\text{C}$



фреон-113 фреон-114 фреон-115

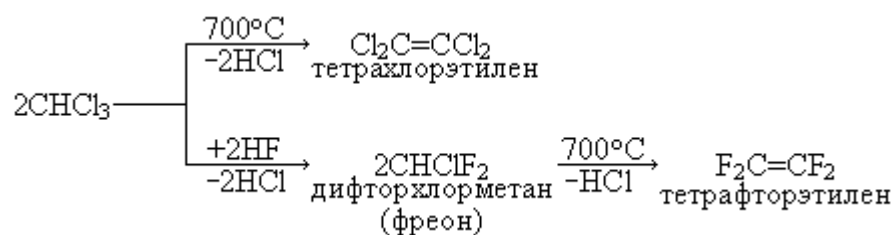
$+48^\circ\text{C} \quad +4^\circ\text{C} \quad -38^\circ\text{C}$

Полученные вещества находят следующее применение:

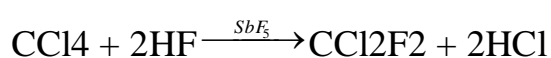
CHCl_3 – является хорошим метилирующим агентом, например для получения диметилдихлорсилана $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, метилмеркаптана CH_3SH и т.д.

CH_2Cl_2 и CCl_4 – превосходные растворители. Применение для этой цели хлороформа ограничено его высокой токсичностью.

CHCl_3 используется как промежуточный продукт для синтезов



CCl_4 кроме того используется для производства фреона–12



и тушения пожаров электропроводки.

Процесс жидкого хлорирования состоит в том, что хлор барботирует через жидкую реакционную массу. Реакция протекает в растворе. Образующийся HCl десорбируется и удаляется в виде газа. Продукты накапливаются в растворе, и затем их ректифицируют. В хлораторе предусмотрено обязательное облучение и охлаждение.

