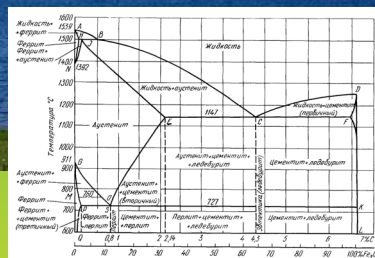




Учебно-методическое пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

И. Н. Атманских, С. С. Нохрин,
А. Р. Шарафутдинов

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебно-методического пособия
для студентов, обучающихся по программе бакалавриата
по направлению подготовки 04.03.01 «Химия»,
по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2015

УДК 54.07(07)
А925

Под общей редакцией
С. С. Н о х р и н а

Рецензенты:
кафедра химии фармацевтического факультета
Уральского государственного медицинского университета
(заведующий кафедрой
доктор химических наук, профессор В. Д. Т х а й);
Д. И. Б р о н и н, доктор химических наук,
(Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН)

Атманских, И. Н.

А925 Химическая технология : [учеб.-метод. пособие] / И. Н. Атманских, С. С. Нохрин, А. Р. Шарафутдинов ; [под общ. ред. С. С. Нохрина] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 120 с.
ISBN 978-5-7996-1603-8

Учебно-методическое пособие содержит комплекс материалов для самостоятельной работы студентов: перечни вопросов к семинарам и коллоквиумам, описания лабораторных работ, большой блок иллюстраций, демонстрирующих аппараты и технологические схемы, используемые при получении продуктов химической промышленности. Приведены сведения о различных современных функциональных материалах: огнеупорах, композитах и т. п.

Для студентов, изучающих дисциплину «Химическая технология».

УДК 54.07(07)

На обложке:
Богословский алюминиевый завод
(г. Краснотурьинск Свердловской области)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
1. Содержание курса «Химическая технология»	5
2. Практические занятия	12
3. Лабораторные работы	22
4. Иллюстрации и таблицы к темам курса «Химическая технология» ...	56
5. Избранные темы курса «Химическая технология»	102
Список литературы	118

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебно-методическое пособие является необходимым дополнением к литературе, рекомендованной студентам 3 курса департамента «Химический факультет» при изучении курса «Химическая технология» после прохождения основных химических дисциплин. Курс знакомит студентов с принципом применения химических знаний, полученных при изучении других основных курсов по различным разделам химии для производства основных продуктов химической промышленности.

Учебно-методическое пособие состоит из пяти разделов:

- содержание курса;
- практические занятия;
- описание лабораторных работ;
- иллюстрации и таблицы к отдельным темам курса;
- избранные темы курса.

Иллюстративный материал в виде рисунков, таблиц и схем призван дополнить лекционный материал, а также может быть использован при самостоятельной подготовке к практическим занятиям. Кроме этого, он может служить в качестве вспомогательного материала при сдаче студентами коллоквиумов.

Избранные темы лекционного курса содержат сведения о современных конструкционных материалах химической и других отраслей промышленности: огнеупорных материалах, композитах и функциональных металлических и неметаллических покрытиях. Данный материал практически не представлен в учебной литературе и призван помочь студентам при самостоятельном изучении тем курса.

1. СОДЕРЖАНИЕ КУРСА «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»

Тема 1

Общие вопросы химической технологии

Основные понятия и определения химической технологии. Материальный и энергетический балансы. Балансовые характеристики. Выход продукта. Способы увеличения выхода продуктов для различных химических процессов.

Скорость химического процесса. Способы увеличения скоростей химических реакций: увеличение движущей силы процесса, увеличение константы скорости химических реакций, увеличение межфазной поверхности раздела.

Применение давления в химической промышленности.

Методы организации химико-технологических процессов. Процессы непрерывные и периодические. Способы взаимного перемешивания исходных реагентов.

Катализ. Типы каталитических процессов. Механизм катализа. Гомогенный и гетерогенный катализ. Сырье в химической промышленности. Принципы рационального использования сырья. Способы обогащения минерального сырья. Измельчение твердых материалов. Теории Риттингера и Кирпичева – Кика. Принципы измельчения материалов. Устройство машин для крупного, среднего и мелкого дробления.

Теоретические основы пенной флотации. Равновесие на границе раздела фаз в случае образования минерализованного пузырька. Условия флотации материалов. Флотореагенты для пенной флотации: коллекторы, регуляторы, пенообразователи и их назначение. Факторы, влияющие на ход флотации.

Тема 2

Разделение неоднородных систем.

Массообменные процессы

Разделение газовых неоднородных систем. Осаждение твердых частиц под действием сил тяжести и центробежных сил. Осаждение частиц под действием электрических сил. Устройство электрофильтров.

Разделение жидких неоднородных систем. Отстаивание пульп и суспензий. Устройство промышленных отстойников. Фильтрация в системе Ж–Т. Кинетика фильтрования. Факторы, влияющие на скорость фильтрования. Промышленные фильтры. Центрифугирование.

Упаривание растворов. Теоретические основы упаривания. Сущность теплового насоса. Устройство выпарных аппаратов. Сушка материалов. Характеристика химических материалов, подвергаемых сушке. Кинетика процесса сушки. Разделение жидких гомогенных систем. Дистилляция и ректификация. Принцип действия и устройство ректификационной колонны. Экстракционная и азеотропная ректификация.

Абсорбция газов. Теория Льюиса и Уитмена. Кинетика процесса абсорбции. Типы промышленных абсорберов. Адсорбция газов и паров. Физико-химические основы процесса адсорбции. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Основные характеристики сорбентов. Типы промышленных адсорберов.

Основы процессов теплообмена. Передача тепла теплопроводностью. Закон Фурье. Передача тепла конвекцией. Закон Ньютона. Передача тепла излучением. Закон Стефана – Больцмана. Промышленные аппараты для теплообмена.

Экстракция. Требования, предъявляемые к экстрагентам. Схема и кинетика процесса экстракции. Типы промышленных экстракторов.

Тема 3

Физико-химические основы технологических процессов

Диаграмма состояния железо – цементит. Модификации железа в интервале 0–1539 °С. α -, γ -железо и их структура. Цементит, феррит и аустенит как индивидуальные фазы. Кривые охлаждения сплавов железа с углеродом. Области существования чугунов и сталей. Различия в структурах и физико-механических свойствах чугунов и сталей. Виды термической обработки сталей: отжиги с перекристаллизацией и без перекристаллизации, закалка, отпуск. Связь процессов термообработки с диаграммой состояния.

Диаграммы растворимости солей. Двухкомпонентные системы. Процессы изотермической и политермической кристаллизации. Трехкомпонентные системы. Изменение состава системы при изотермической кристаллизации. Применение правила фаз. Четырехкомпонентные взаимные системы. Изменение состава фаз в системе при изотермической кристаллизации. Определение максимального выхода продукта по диаграмме. Политермическая кристаллизация.

Специальные материалы: огнеупоры. Основные свойства огнеупорных материалов. Огнеупоры в системах $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. Специальные огнеупорные материалы. Функциональные металлические и неметаллические покрытия. Свойства покрытий. Способы нанесения покрытий. Композиты. Матрицы, наполнители: их виды. Способы изготовления композиционных материалов. Свойства и основные области использования композиционных материалов.

Тема 4

Получение и очистка простых веществ

Способы получения металлов. Формы нахождения металлов в природе. Восстановление металлов из оксидов: термодинамическая оценка и применяемые восстановители. Электрохимическое

восстановление металлов из расплавов и растворов. Получение металлов разложением различных соединений.

Производство чугуна. Устройство доменной печи. Сырье для доменного процесса. Прямое и косвенное восстановление оксидов железа. Восстановление примесей. Условия образования чугуна и шлака. Производство стали: конвертерный процесс. Теоретические основы кислородно-конвертерного производства. Устройство конвертеров. Производство стали: мартеновский процесс. Теоретические основы мартеновского производства. Устройство мартенов. Бездоменный способ получения сталей.

Производство алюминия. Способы переработки сырья. Получение криолита. Устройство электролизной ванны. Теоретические основы процесса электролиза криолитно-глиноземного расплава. Основные и побочные процессы. Рафинирование алюминия.

Производство меди: пирометаллургический и гидрометаллургический методы. Огневое и электрохимическое рафинирование меди.

Способы получения неметаллов. Получение галогенов. Получение азота и кислорода из воздуха. Получение бора и кремния. Получение водорода электрохимическим методом. Теоретические основы процесса. Устройство электролизеров.

Основные способы получения особочистых веществ.

Тема 5

Производство солей и кислот

Получение хлорида калия из сильвинита: метод галлургии. Теоретические основы метода – процессы политермической кристаллизации в системе $KCl - NaCl - H_2O$. Флотационный метод. Схема флотации. Применение хлорида калия.

Получение нитрата калия. Теоретические основы метода – процессы политермической кристаллизации в системе $NaNO_3 - KCl - H_2O$. Технологическая схема производства. Применение нитрата калия.

Получение гидрокарбоната натрия аммиачным методом. Теоретические основы процесса. Расчет максимального выхода и степени использования исходных веществ по диаграмме растворимости в системе $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. Схема организации процесса и основные стадии производства. Применение содовых продуктов.

Получение азотной кислоты. Основные стадии процесса: контактное окисление аммиака, получение диоксида азота, абсорбция оксидов азота водой. Механизмы реакций и оптимальные условия их проведения. Утилизация отходящих нитрозных газов. Получение концентрированной азотной кислоты. Применение азотной кислоты.

Получение серной кислоты. Сырье. Получение диоксида серы. Конструкции обжиговых печей. Состав обжигового газа и его очистка от соединений мышьяка, селена, теллура, механических примесей. Контактное окисление диоксида серы. Химический состав и механизм действия промышленных катализаторов БАВ и СВД. Устройство контактного аппарата. Процесс ДК–ДА. Абсорбция триоксида серы. Применение серной кислоты.

Получение хлороводородной кислоты.

Получение фтороводородной кислоты.

Получение хлорной кислоты электрохимическим методом.

Тема 6

Производство NaOH , NH_3 . Переработка угля и нефти

Электрохимический способ производства щелочи и хлора: электролиз с твердым катодом. Основные и побочные электродные процессы. Устройство электролизеров. Очистка готового продукта. Электролиз с жидким катодом. Устройство электролизера и разлагателя. Электродные процессы. Применение щелочи и хлора.

Синтез аммиака: производство водорода и азотно-водородной смеси конверсией углеводородов. Паровая каталитическая двухступенчатая конверсия CH_4 и CO . Основные и побочные реакции.

Катализаторы. Технологическая схема процесса. Производство водорода физическими методами. Теоретические основы создания глубокого холода. Эффект Джоуля – Томсона. Диаграмма Т–S. Каскадный цикл сжижения газов. Технологические схемы и Т–S-диаграммы циклов Линде, Клода и Капицы.

Производство аммиака: теоретические основы синтеза. Катализаторы. Технологическая схема процесса. Применение аммиака.

Коксование каменных углей. Устройство коксовых батарей. Химические процессы, происходящие при коксовании. Прямой коксовый газ и технологическая схема его переработки. Обратный коксовый газ и его использование.

Переработка нефти: подготовительные процессы. Обессоливание, обезвоживание, сорбционная очистка, разрушение водных эмульсий, стабилизация. Переработка нефти: первичные и вторичные способы переработки. Перегонка, пиролиз, коксование, термический и каталитический крекинг. Продукты, получаемые при переработке нефти, и их применение.

Тема 7

Основной органический синтез

Промышленный органический синтез. Сырьевая база. Основные продукты. Особенности синтеза органических соединений.

Производство ацетилена. Физико-химические основы процесса. Сырье. Термоокислительный пиролиз и электропиролиз. Конструкционные особенности реакторов. Переработка ацетилена.

Производство этилена и пропилена. Физико-химические основы процесса дегидрирования углеводородов. Сырье. Методы выделения и очистки этилена и пропилена. Синтезы на основе алкенов.

Производство бутадиена-1,3 и изопрена. Физико-химические основы процесса. Сырье. Катализаторы. Двухступенчатый процесс производства. Выделение и очистка диенов. Применение диенов.

Производство метанола. Физико-химические основы процесса. Катализаторы. Контактный аппарат. Синтезы на основе метанола.

Производство формальдегида на основе метанола. Физико-химические основы процесса. Катализаторы. Применение формальдегида.

Производство карбоновых кислот окислением алканов. Физико-химические основы процесса. Катализаторы. Переработка карбоновых кислот.

Производство этанола гидратацией этилена. Физико-химические основы процесса. Технологические схемы и катализаторы. Применение этанола.

Производство ацетальдегида гидратацией ацетилен и окислением этилена. Катализаторы Кучерова и Шмидта. Применение ацетальдегида.

Производство галогенсодержащих органических соединений. Хлорирование метана. Физико-химические основы процесса. Производство и применение дихлорэтана и хлорвинила.

Производство фторированных углеводородов. Тетрафторэтилен. Фреоны. Применение фторированных углеводородов.

2. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

Семинар 1

Общие вопросы химической технологии

Вопросы для самостоятельного изучения

1. Применение давления в химической промышленности:
 - газовые системы (на примере необратимых и обратимых реакций);
 - система газ – жидкость (на примере абсорбции и хемосорбции);
 - системы жидкость – жидкость и твердое – твердое (переход алмаз – графит);
2. Методы организации химико-технологических процессов (процессы с открытой цепью и циркуляционные, непрерывные и периодические). Способы взаимного перемешивания исходных реагентов (на качественном уровне в виде схем).
3. Катализ. Типы катализа (кислотно-основный и окислительно-восстановительный с механизмом и примерами). Связь механизма действия катализатора и энергетической диаграммы. Гомогенный и гетерогенный катализ с примерами.
4. Сырье в химической промышленности. Виды и классификация сырья по происхождению, нахождению в природе. Виды минерального сырья: рудное и нерудное сырье и их разновидности с примерами.
5. Обогащение сырья. Способы обогащения газовых, жидких и твердых смесей, основанные на их физических свойствах: различие в температурах кипения, растворимости в воде (выщелачивание) и других растворителях, твердости, плотности и магнитной восприимчивости. Способы обогащения, основанные на химических свойствах веществ: окислительно-восстановительных, кислотно-основных и реакциях комплексообразования.

Вопросы к семинарскому занятию

1. Основные понятия и определения химической технологии. Материальный и энергетический баланс. Балансовые характеристики.

2. Выход продукта. Способы увеличения выхода продукта для различных химических процессов. Влияние кинетического и термодинамического факторов на выход основного вещества.

3. Скорость химического процесса. Способы увеличения скоростей химических реакций: увеличение движущей силы процесса, увеличение константы скорости химических реакций, увеличение межфазной поверхности раздела в системах Т – Т, Т – Г, Т – Ж, Ж – Г.

4. Измельчение твердых материалов. Теории Риттингера и Кирпичева – Кика. Принципы измельчения материалов. Устройство машин для крупного, среднего и мелкого измельчения.

5. Теоретические основы пенной флотации. Равновесие на границе раздела фаз Т – Ж – Г. Гидрофобность и гидрофильность материалов. Краевой угол смачивания.

6. Флотореагенты для пенной флотации: коллекторы, регуляторы, пенообразователи и их назначение. Факторы, влияющие на ход флотации.

Семинар 2

Разделение неоднородных систем.

Массообменные процессы.

Основы процессов теплообмена

Вопросы для самостоятельного изучения

1. Разделение газовых неоднородных систем. Очистка газов от пыли. Осаждение твердых частиц под действием сил тяжести и центробежных сил. Мокрая очистка газов. Устройство скрубберов. Осаждение частиц под действием электрических сил. Устройство электрофильтров.

2. Разделение жидких неоднородных систем. Отстаивание пульпы и суспензий. Устройство промышленных отстойников.

3. Фильтрация в системе Ж – Т. Уравнение Пуазейля. Кинетика фильтрации. Факторы, влияющие на скорость фильтрации. Промышленные фильтры. Центрифугирование.

4. Сушка материалов. Способы сушки с примерами. Характеристика химических материалов, подвергаемых сушке. Кинетика процесса сушки. Типы промышленных сушилок.

Вопросы к семинарскому занятию

1. Упаривание растворов. Теоретические основы упаривания. Сущность теплового насоса. Устройство выпарных аппаратов. Многоступенчатые выпарные аппараты.

2. Разделение жидких гомогенных систем. Дистилляция и ректификация. Характеристика процессов с помощью диаграмм состояния.

3. Принцип действия и устройство ректификационной колонны. Экстракционная и азеотропная ректификация.

4. Абсорбция газов. Теория Льюиса и Уитмена. Кинетика процесса абсорбции. Типы промышленных абсорберов.

5. Экстракция. Требования, предъявляемые к экстрагентам. Схема и кинетика процесса экстракции. Типы промышленных экстракторов.

6. Адсорбция газов и паров. Физико-химические основы процесса адсорбции. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Основные характеристики сорбентов. Типы промышленных адсорберов.

7. Основы процессов теплообмена. Передача тепла теплопроводностью. Закон Фурье. Передача тепла конвекцией. Закон Ньютона. Передача тепла излучением. Закон Стефана – Больцмана. Промышленные аппараты для теплообмена.

ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМАМ

Коллоквиум 1

Общие вопросы химической технологии

1. Основные понятия и определения химической технологии. Материальный и энергетический балансы. Балансовые характеристики. Выход продукта. Способы увеличения выхода продуктов для различных химических процессов.

2. Скорость химического процесса. Способы увеличения скоростей химических реакций: увеличение движущей силы процесса, увеличение константы скорости химических реакций, увеличение межфазной поверхности раздела. Применение давления в химической промышленности.

3. Методы организации химико-технологических процессов. Процессы непрерывные и периодические. Способы взаимного перемешивания исходных реагентов.

4. Катализ. Типы каталитических процессов. Механизм катализа. Гомогенный и гетерогенный катализ.

5. Сырье в химической промышленности. Принципы рационального использования сырья. Способы обогащения минерального сырья. Измельчение твердых материалов. Теории Риттингера и Кирпичева – Кика. Принципы измельчения материалов. Устройство машин для крупного, среднего и мелкого дробления.

6. Теоретические основы пенной флотации. Равновесие на границе раздела фаз в случае образования минерализованного пузырька. Условия флотации материалов. Флотореагенты для пенной флотации: коллекторы, регуляторы, пенообразователи и их назначение. Факторы, влияющие на ход флотации.

Коллоквиум 2

Разделение неоднородных систем.

Массообменные процессы

1. Разделение газовых неоднородных систем. Осаждение твердых частиц под действием сил тяжести и центробежных сил. Осаждение частиц под действием электрических сил. Устройство электрофильтров.

2. Разделение жидких неоднородных систем. Отстаивание пульп и суспензий. Устройство промышленных отстойников. Фильтрация в системе Ж – Т. Кинетика фильтрования. Факторы, влияющие на скорость фильтрования. Промышленные фильтры. Центрифугирование.

3. Упаривание растворов. Теоретические основы упаривания. Сущность теплового насоса. Устройство выпарных аппаратов.

4. Сушка материалов. Характеристика химических материалов, подвергаемых сушке. Кинетика процесса сушки.

5. Разделение жидких гомогенных систем. Дистилляция и ректификация. Принцип действия и устройство ректификационной колонны. Экстракционная и азеотропная ректификация.

6. Абсорбция газов. Теория Льюиса и Уитмена. Кинетика процесса абсорбции. Типы промышленных абсорберов.

7. Адсорбция газов и паров. Физико-химические основы процесса адсорбции. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Основные характеристики сорбентов. Типы промышленных адсорберов.

8. Основы процессов теплообмена. Передача тепла теплопроводностью. Закон Фурье. Передача тепла конвекцией. Закон Ньютона. Передача тепла излучением. Закон Стефана – Больцмана. Промышленные аппараты для теплообмена.

9. Экстракция. Требования, предъявляемые к экстрагентам. Схема и кинетика процесса экстракции. Типы промышленных экстракторов.

Коллоквиум 3

Физико-химические основы технологических процессов

1. Диаграмма состояния железо – цементит. Модификации железа в интервале 0–1539 °С. α -, γ -железо и их структура. Цементит, феррит и аустенит как индивидуальные фазы. Кривые охлаждения сплавов железа с углеродом. Области существования чугунов и сталей. Различие в структурах и физико-механических свойствах чугунов и сталей.

2. Виды термической обработки сталей: отжиги с перекристаллизацией и без перекристаллизации, закалка, отпуск. Связь процессов термообработки с диаграммой состояния.

3. Диаграммы растворимости солей. Двухкомпонентные системы. Процессы изотермической и политермической кристаллизации.

4. Трехкомпонентные системы. Изменение состава системы при изотермической кристаллизации. Применение правила фаз.

5. Четырехкомпонентные взаимные системы. Изменение состава фаз в системе при изотермической кристаллизации. Определение максимального выхода продукта по диаграмме. Политермическая кристаллизация.

6. Специальные материалы: огнеупоры. Основные свойства огнеупорных материалов. Огнеупоры в системах $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. Специальные огнеупорные материалы.

7. Функциональные металлические и неметаллические покрытия. Свойства покрытий. Способы нанесения покрытий.

8. Композиты. Матрицы, наполнители: их виды. Способы изготовления композиционных материалов. Свойства и основные области использования композиционных материалов.

Коллоквиум 4

Получение и очистка простых веществ

1. Способы получения металлов. Формы нахождения металлов в природе. Восстановление металлов из оксидов: термодинамическая оценка и применяемые восстановители. Электрохимическое восстановление металлов из расплавов и растворов. Получение металлов разложением различных соединений.

2. Производство чугуна. Устройство доменной печи. Сырье для доменного процесса. Прямое и косвенное восстановление оксидов железа. Восстановление примесей. Условия образования чугуна и шлака.

3. Производство стали: конвертерный процесс. Теоретические основы кислородно-конвертерного производства. Устройство конвертеров. Производство стали: мартеновский процесс. Теоретические основы мартеновского производства. Устройство мартенов. Бездоменный способ получения сталей.

4. Производство алюминия. Способы переработки сырья. Получение криолита. Устройство электролизной ванны. Теоретические основы процесса электролиза криолитно-глиноземного расплава. Основные и побочные процессы. Рафинирование алюминия.

5. Производство меди: пирометаллургический и гидрометаллургический методы. Огневое и электрохимическое рафинирование меди.

6. Способы получения неметаллов. Получение галогенов. Получение азота и кислорода из воздуха. Получение бора и кремния.

7. Получение водорода электрохимическим методом. Теоретические основы процесса. Устройство электролизеров.

8. Основные способы получения простых веществ.

Коллоквиум 5

Производство солей и кислот

1. Получение хлорида калия из сильвинита: метод галлургии. Теоретические основы метода – процессы политермической кристаллизации в системе $KCl - NaCl - H_2O$. Флотационный метод. Схема флотации. Применение хлорида калия.

2. Получение нитрата калия. Теоретические основы метода – процессы политермической кристаллизации в системе $NaNO_3 - KCl - H_2O$. Технологическая схема производства. Применение нитрата калия.

3. Получение гидрокарбоната натрия аммиачным методом. Теоретические основы процесса. Расчет максимального выхода и степени использования исходных веществ по диаграмме растворимости в системе $NH_4HCO_3 - NaCl - H_2O$. Схема организации процесса и основные стадии производства. Применение содовых продуктов.

4. Получение азотной кислоты. Основные стадии процесса: контактное окисление аммиака, получение диоксида азота, абсорбция оксидов азота водой. Механизмы реакций и оптимальные условия их проведения. Утилизация отходящих нитрозных газов. Получение концентрированной азотной кислоты. Применение азотной кислоты.

5. Получение серной кислоты. Сырье. Получение диоксида серы. Конструкции обжиговых печей. Состав обжигового газа и его очистка от соединений мышьяка, селена, теллура, механических примесей. Контактное окисление диоксида серы. Химический состав и механизм действия промышленных катализаторов БАВ и СВД. Устройство контактного аппарата. Процесс ДК – ДА. Абсорбция триоксида серы. Применение серной кислоты.

6. Получение хлороводородной кислоты.

7. Получение фтороводородной кислоты.

8. Получение хлорной кислоты электрохимическим методом.

Коллоквиум 6
**Производство NaOH, NH₃.
Переработка угля и нефти**

1. Электрохимический способ производства щелочи и хлора: электролиз с твердым катодом. Основные и побочные электродные процессы. Устройство электролизеров. Очистка готового продукта.

2. Электролиз с жидким катодом. Устройство электролизера и разлагателя. Электродные процессы. Применение щелочи и хлора.

3. Синтез аммиака: производство водорода и азотно-водородной смеси конверсией углеводородов. Паровая каталитическая двухступенчатая конверсия CH₄ и CO. Основные и побочные реакции. Катализаторы. Технологическая схема процесса.

4. Производство водорода физическими методами. Теоретические основы создания глубокого холода. Эффект Джоуля – Томсона. Диаграмма T–S. Каскадный цикл сжижения газов. Технологические схемы и T–S-диаграммы циклов Линде, Клода и Капицы.

5. Производство аммиака: теоретические основы синтеза. Катализаторы. Технологическая схема процесса. Применение аммиака.

6. Коксование каменных углей. Устройство коксовых батарей. Химические процессы, происходящие при коксовании. Прямой коксовый газ и технологическая схема его переработки. Обратный коксовый газ и его использование.

7. Переработка нефти: подготовительные процессы. Обессоливание, обезвоживание, сорбционная очистка, разрушение водных эмульсий, стабилизация. Переработка нефти: первичные и вторичные способы переработки. Перегонка, пиролиз, коксование, термический и каталитический крекинг. Продукты, получаемые при переработке нефти, и их применение.

Коллоквиум 7

Основной органический синтез

1. Промышленный органический синтез. Сырьевая база. Основные продукты. Особенности синтеза органических соединений.

2. Производство ацетилен. Физико-химические основы процесса. Сырье. Термоокислительный пиролиз и электропиролиз. Переработка ацетилена.

3. Производство этилена и пропилена. Физико-химические основы процесса дегидрирования углеводородов. Методы выделения и очистки этилена и пропилена. Синтезы на основе алкенов.

4. Производство бутадиена-1,3 и изопрена. Физико-химические основы процесса. Катализаторы. Двухступенчатый процесс производства. Применение диенов.

5. Производство метанола. Физико-химические основы процесса. Катализаторы. Синтезы на основе метанола.

6. Производство формальдегида на основе метанола. Физико-химические основы процесса. Катализаторы. Применение формальдегида.

7. Производство карбоновых кислот окислением алканов. Физико-химические основы процесса. Катализаторы. Переработка карбоновых кислот.

8. Производство этанола гидратацией этилена. Физико-химические основы процесса. Технологические схемы и катализаторы. Применение этанола.

9. Производство ацетальдегида гидратацией ацетилена и окислением этилена. Катализаторы Кучерова и Шмидта. Применение ацетальдегида.

10. Производство галогенсодержащих органических соединений. Хлорирование метана. Физико-химические основы процесса. Производство и применение дихлорэтана и хлорвинила.

11. Производство фторированных углеводородов. Тетрафторэтилен. Фреоны. Применение фторированных углеводородов.

3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1

Флотационное обогащение медно-сульфидной руды

Цель работы: знакомство с основным методом обогащения минерального сырья – методом пенной флотации.

1. КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Флотационное обогащение – это метод разделения руд и отделения их от пустой породы. При указанном методе разделение мелких твердых частиц величиной 0,1–2 мкм производят в смеси их с водой (пульпе), где одна часть не смачиваемых водой частиц при помощи воздушных пузырьков флотируется (всплывает) на поверхность пульпы, в так называемый пенный слой. Другая часть смоченных водой частиц остается в толще пульпы. Из пенного слоя частицы удаляются механически специальными устройствами.

Разделение минералов при флотации не зависит от плотности частиц. При флотации многих руд более тяжелые частицы всплывают (например, частицы сульфидов металлов), а более легкие частицы (например, частицы оксидов металлов) остаются в пульпе.

В зависимости от назначения различают следующие группы или классы флотационных реагентов:

а) собиратели или коллекторы – вещества, способные делать частицы флотируемого вещества несмачиваемыми, а следовательно, гидрофобными и способными прилипать к воздушным пузырькам. Наиболее распространенными собирателями являются олеиновая кислота, нафтеновые кислоты, ксантогенаты, дитиофосфаты (так называемые аэрофлоты) и др.;

б) пенообразователи или вспениватели – вещества, способствующие образованию прочной пены, т. е. оболочки газовых пузырьков, способной длительное время держаться на поверхности пуль-

пы. В качестве пенообразователей чаще всего применяются эфирные масла, например, сосновое масло, а также древесный и каменно-угольный дегти, реже – некоторые спирты;

в) регуляторы или контролирующие и нейтрализующие агенты – вещества, воздействующие на состав и pH среды, в которой протекает флотация, а также влияющие на растворение, осаждение, коагуляцию или пептизацию некоторых примесей с целью повышения эффективности процесса. К ним относятся известь, сода, серная кислота, ее соли и другие вещества;

г) подавители или депрессоры – вещества, затрудняющие всплывание частиц путем увеличения гидрофильности их поверхности. В качестве подавителей применяются цианиды, сульфиды и другие соли щелочных металлов.

2. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

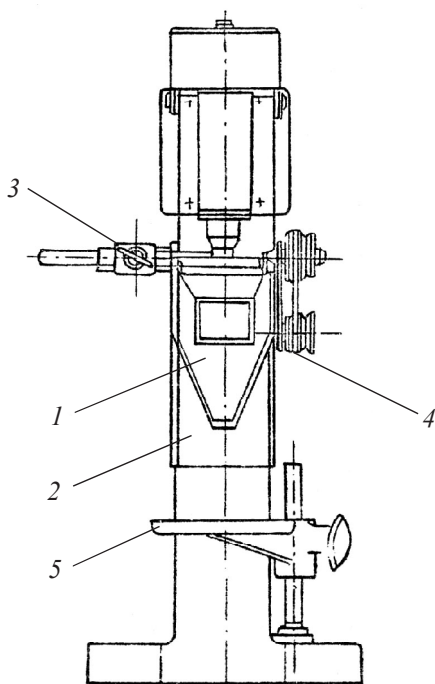


Рис. 3.1. Схема
флотационной машины
(описание в тексте)

2.1. На технических весах взвесить 150 г сухой измельченной медно-сульфидной руды. Навеску поместить в фарфоровый стакан и влить 400–450 см³ водопроводной воды для создания пульпы Т : Ж = 1 : 3 / рН = 7. Содержимое в стакане тщательно перемешать стеклянной палочкой, на конце которой надета резиновая трубка. Приготовленную пульпу вылить в агитационную камеру 1 флотомашины (рис. 3.1) и затем эту камеру установить на машину так, чтобы верхний край камеры соответствовал риску, отмеченной на станине 2 машины.

При установке камеры необходимо проследить, чтобы отверстие камеры совпало с отверстием резиновой трубки на конусе блока импеллера. После этого камеру можно закрепить на станине 2.

Дросселирующий кран 3 воздуховода машины, служащий для подачи воздуха, не рекомендуется открывать полностью при работе.

Включение пеногона производится поворотом рукоятки 4 вниз на 90°. После включения необходимо проследить, чтобы пеногон не задевал за стенки камеры.

При работе машины в период флотации уровень пульпы в камере должен быть постоянным, для чего необходимо периодически добавлять небольшое количество воды.

2.2. Рассчитать количество флотореагентов, которое необходимо добавить к навеске руды, подвергающейся флотации, исходя из того, что расход коллектора – бутилового ксантогената – в промышленных условиях составляет 65 г на тонну. В настоящей работе используется 10 %-ный раствор ксантогената калия. Расход пенообразователя – соснового масла – на флотационных фабриках обычно не превышает 40 г на тонну.

Перед подачей в машину реагентов следует полностью закрыть кран воздуховода 3 и остановить пеногон поворотом рукоятки 4. Пипеткой добавить в пульпу необходимое количество флотореагентов согласно заданию (объем капли приблизительно 0,005 см³) и включить машину при закрытом кране 3 воздуховода. На подвижный столик 5 установить пустой фарфоровый стакан для пенного продукта.

2.3. Провести флотацию медно-сульфидной руды по схеме (рис. 3.2).

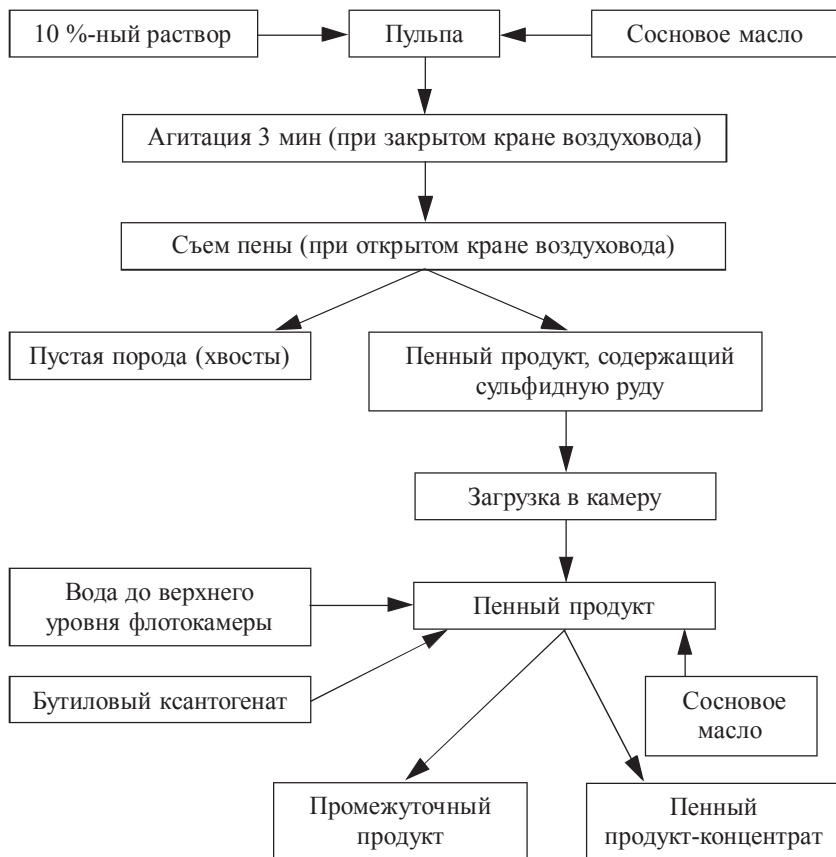


Рис. 3.2. Схема флотации

Пенный и промежуточный продукты, а также пустую породу (хвосты) отделить от воды на воронке Бюхнера, затем просушить в сушильном шкафу и далее взвесить на технических весах.

2.4. Определить степень обогащения руды в концентрате.

При расчете степени обогащения руды необходимо учесть следующее: из многократных химических анализов исходного продукта было установлено, что в руде содержится 3 % сульфида меди. В процессе флотации этот сульфид распределяется следующим

образом: в концентрат переходит 70 % сульфида меди, в промежуточный продукт – 25, а в хвостах остается лишь 5 %. Степень обогащения руды (C) определяется отношением содержания CuS , % в полученном концентрате (B) к содержанию CuS , % в навеске A – (3 %).

$$C = \frac{B}{A}.$$

По результатам расчета оформить таблицу.

Результаты флотации медно-сульфидной руды

Наименование продукта	Вес, г	Содержание сульфида меди		Степень обогащения
		г	%	
Концентрат				
Промежуточный продукт				
Хвосты				

Работа 2

Гальваническое никелирование стальных образцов и определение средней скорости коррозии никелевых покрытий

Цель работы: получить никелевое покрытие, определить толщину и среднюю скорость коррозии покрытия.

1. КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Гальванотехника изучает вопросы, связанные с нанесением металлических покрытий при пропускании через электролиты постоянного электрического тока.

С количественной стороны явления электролиза подчиняются закону Фарадея, который можно записать уравнением

$$m = \mathcal{E}_в \cdot I \cdot \tau, \quad (1)$$

где m – количество вещества, выделившегося на электроде при электролизе, г; I – сила тока, А; τ – продолжительность электролиза, ч; $\mathcal{E}_в$ – электрохимический эквивалент вещества, г/А · ч.

Выход по току любого гальванического покрытия вычисляют по формуле

$$\eta = m_{\text{практ}} / m_{\text{теор}} \cdot 100, \%, \quad (2)$$

где $m_{\text{практ}}$ – практический привес образца, г; $m_{\text{теор}}$ – теоретический привес образца, рассчитанный по закону Фарадея, г.

Для точного определения количества электричества, используемого в процессе гальванического осаждения металла из раствора, применяют кулонометры, которые включают последовательно в электрическую цепь. Кулонометры бывают разных конструкций, однако для всех видов кулонометров обязателен стопроцентный выход по току. В настоящей работе для расчета $m_{\text{теор}}$ применяют медный кулонометр.

2. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

2.1. Получить задание преподавателя по допустимой плотности тока в ваннах никелирования и кулонометра.

2.2. Собрать электрическую схему, изображенную на рис. 3.3.

Подготовить стальной образец к никелированию, для чего:

а) удалить с поверхности образца ржавчину путем травления образца в растворе хлороводородной кислоты (1 : 1). Травление (декапирование) производят в вытяжном шкафу в фарфоровом или стеклянном стакане несколько минут, до удаления с поверхности следов ржавчины и появления светло-стальной поверхности;

б) обезжирить образец при помощи кусочка ваты, смоченной содовым порошком. Обезжиривание производить многократным

протираем образец с обеих сторон. Процесс считается законченным, если образец хорошо смачивается водой;

в) промытый водой образец высушить фильтровальной бумагой и взвесить на аналитических весах;

г) взвесить на аналитических весах медный катод.

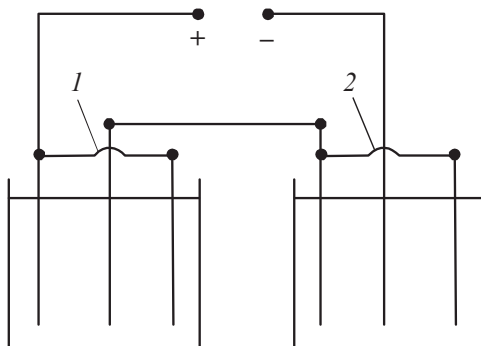


Рис. 3.3. Электрическая схема последовательного соединения гальванических ванн кулонометра (1) и никелирования деталей (2)

2.3. Взвешенные образцы установить в соответствующие ванны и (после проверки собранной схемы преподавателем) провести электролиз в течение 25–30 мин.

После осаждения никеля и меди катоды тщательно промыть водой, высушить и повторно взвесить на аналитических весах. Полученные данные по привесу катодов используют для расчета:

а) выход по току

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \% = \frac{m_{\text{Ni}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cu}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Ni}}} \cdot 100 \% ; \quad (3)$$

б) толщина покрытия

$$h = \frac{m}{d \cdot S} \cdot 10^4, \text{ мк}, \quad (4)$$

где m – вес осажденного металла, г; S – поверхность катода с двух сторон, см^2 ; d – плотность осажденного металла, г/см^3 (плотность

никеля $8,9 \text{ г/см}^3$); \mathfrak{E}_{Ni} , \mathfrak{E}_{Cu} – электрохимические эквиваленты никеля и меди ($1,098$ и $1,186 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$ соответственно).

2.4. Определить толщину никелевого покрытия с помощью толщиномера ЦНК-30. Перед измерением необходимо ознакомиться с инструкцией к использованию прибора:

- 1) проверить, заземлен ли корпус прибора;
- 2) включить электрическую вилку прибора в розетку «220 В» и тумблером «Сеть» включить прибор. Загорается красная лампочка (продолжительность прогрева – 20 мин);
- 3) настроить прибор к работе с никелевым покрытием, нажав кнопку «Ni»;
- 4) подключить магазин сопротивлений КМС-6 к розетке включения сопротивлений на задней панели прибора;
- 5) перевести прибор в режим настройки нажатием красной клавиши «Настр.»;
- 6) установить на КМС-6 сопротивление, соответствующее нулевой отметке, и ручкой «Уст. 0» вывести стрелку индикатора на нулевую отметку шкалы.

Т а б л и ц а 1

**Показания шкалы толщиномера ЦНК-30
при различных сопротивлениях,
устанавливаемых на магазине КМС-6**

Показание шкалы толщиномера ЦНК-30, мк	Сопротивление КМС, Ом
0,0	0,0
5	580–590
10	1 150–1 200
15	1 690–1 700
20	2 250–2 300
25	2 800–2 820
30	3 480–3 500

7) выставляя на КМС-6 значения сопротивления, по табл. 1 проверить градуировку прибора;

8) переключить прибор в режим «Работа», для чего нажать черную клавишу на передней панели прибора;

9) перед измерением толщины покрытия произвести корректировку настройки толщиномера (для этого установить датчик толщиномера на стальную, не покрытую никелем пластинку, и ручкой «Уст. 0» вывести стрелку индикатора на нулевую отметку шкалы);

10) установить датчик прибора на часть пластинки, покрытой никелем, и измерить толщину покрытия с двух сторон в нескольких точках, верхней и нижней частях пластинки, вычислить среднее значение.

Тумблером «Сеть» прибор выключить и извлечь вилку из сетевой розетки.

2.5. Обработка результатов. Провести необходимые расчеты, указанные в разд. 2.3, и результаты отразить в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Результаты никелирования стального образца

Вид покрытия	Плотность тока, А/см ²	Количество прошедшего электричества А · ч	Привес катода, г	Толщина покрытия, мк		Выход потока, %
				по толщиномеру	по привесу катода	

Работа 3

Электролиз расплава хлорида свинца

Цель работы: получить металлический свинец электролизом расплавленной эвтектики $\text{PbCl}_2 - \text{NaCl}$ и определить выход металла по току.

1. КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Электролиз расплавленных сред широко применяется в современной технике как единственный метод получения легких и щелочных металлов. Поскольку электролиз расплавов идет при отсутствии воды и при высокой температуре, он имеет ряд преимуществ перед электролизом растворов (отсутствие ограничений по плотности тока, отсутствие диффузионных затруднений, перенапряжение и т. д.). При электролизе расплавов энергия электрического тока используется для расплавления электролита, электрохимического разложения вещества и компенсации тепловых потерь. Процессы выделения металлов осуществляются в широком интервале температур от 300 до 1 400 °С. Нижний предел температуры ограничивается застыванием электролита, поэтому чтобы электролиз проходил при более низких температурах, в качестве электролитов используют легкоплавкие эвтектические смеси.

В данной работе для изучения процесса электролиза расплавленных сред проводится электролиз смеси хлоридов свинца и натрия. Состав эвтектики определяется по диаграмме состояния системы $\text{PbCl}_2 - \text{NaCl}$ (рис. 3.4).

Как видно из рисунка, смесь, содержащая 73 мол. % PbCl_2 и 27 мол. % NaCl , плавится при 410 °С, т. е. на 80° ниже температуры плавления чистого хлорида свинца.

2. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

2.1. Включить печь с установленным в нее большим тиглем с электролитом и термопарой (рис. 3.5).

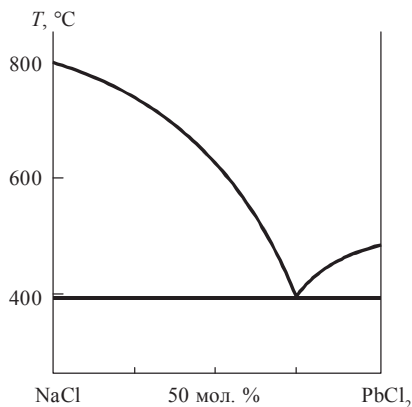


Рис. 3.4. Диаграмма состояния системы PbCl_2 – NaCl

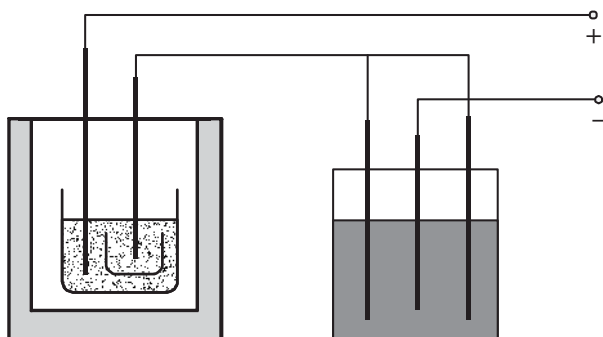


Рис. 3.5. Электрическая схема процесса электролиза

2.2. Рассчитать массу каждой соли заданного состава на суммарную навеску массой 50 г.

Расчет навески компонента А при заданном мольном отношении (мольной доле) производят по формуле

$$m_A = \frac{m_{\text{общ}} \cdot n_A \cdot M_A}{M_A \cdot n_A + M_B \cdot n_B}, \quad (1)$$

где m_A – навеска компонента А, г; $m_{\text{общ}}$ – общая навеска обоих веществ, г; M_A – молекулярная масса вещества А; M_B – молекулярная

масса вещества В; n_A – мольная доля компонента А; n_B – мольная доля компонента В.

2.3. Взвесить на технических весах рассчитанные количества хлорида свинца и хлорида калия и перемешать в ступке.

2.4. После достижения температуры в печи 450–500 °С установить в большой тигель малый и засыпать приготовленную смесь солей.

2.5. После расплавления электролита опустить катод электролизера до дна малого тигля, а анод – в большой тигель. Уровень электролита должен быть не ниже верхнего края малого тигля.

2.6. Взвесить катод кулонометра на аналитических весах.

2.7. Собрать электрическую схему (правильность проверяется преподавателем).

2.8. Включить ток 0,5–1,5 А. Провести электролиз в течение 30–40 мин.

2.9. В ходе электролиза измеряют напряжение на электродах ванны (U , В).

2.10. По окончании опыта отключить ток, выключить печь, извлечь катод и анод, щипцами извлечь малый тигель из большого, содержимое тигля вылить в пустой холодный тигель. После остывания очистить «королек» свинца от электролита. Окончательную очистку свинца произвести кипячением его в дистиллированной воде. «Королек» свинца высушить фильтровальной бумагой и взвесить. Взвесить катод кулонометра. Электролит в большом тигле оставить для следующего опыта.

2.11. По результатам опыта рассчитать выход по току, пользуясь формулами:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \%;$$
(2)

$$m_{\text{теор}} = I \cdot \tau \cdot \mathcal{E}_{\text{Cu}},$$
(3)

и расходный коэффициент по формуле

$$\beta = \frac{U \cdot I \cdot \tau}{m_{\text{практ}}}.$$
(4)

Результаты внести в таблицу:

Сила тока, А	t , °С	Длительность электролиза, мин	Получено свинца, г	Выход по току, %	Расход энергии на 1 кг свинца, кВт · ч/кг

Работа 4

Получение сложных оксидов со структурой перовскита ABO_3

Синтез сложных оксидов лантана – стронция и переходных металлов проводят методом сжигания сухих остатков рабочих растворов, упаренных на водяной бане, содержащих в своем составе все необходимые компоненты по схеме (рис. 3.6).

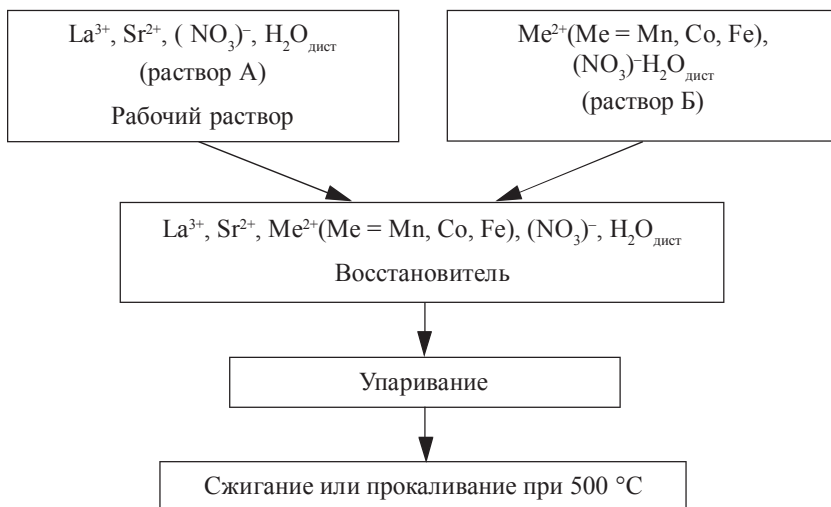


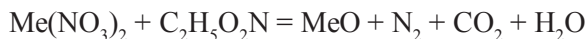
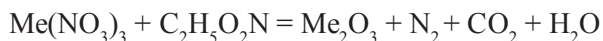
Рис. 3.6. Схема синтеза сложных оксидов

В качестве восстановителей применяют глицин (глицин-нитратный синтез), глицерин, мочевины, винную кислоту, лимонную кислоту (метод Печини) и т. д. В качестве окислителя в данном случае выступают нитрат-ионы, находящиеся в растворе.

Все расчеты по синтезу сложных оксидов проводят из расчета 1 г продукта.

Раствор А. В стеклянный стакан емкостью 250 мл помещают рассчитанное количество нитрата стронция и оксида лантана, приливают 20 мл дистиллированной воды и растворяют при умеренном нагревании, добавляя по каплям концентрированную азотную кислоту до полного растворения оксида лантана.

Раствор Б. В стеклянный стакан емкостью 250 мл помещают рассчитанное количество оксалатов марганца, кобальта или рассчитанную навеску металлического железа (конкретный состав задается преподавателем), приливают 20 мл дистиллированной воды, 2 мл концентрированной азотной кислоты и растворяют при умеренном нагревании. После полного растворения навесок (при необходимости можно добавить азотной кислоты) добавляют навеску глицина, рассчитанную из стехиометрического уравнения окислительно-восстановительной реакции между нитратами лантана, стронция и указанного преподавателем 3d-металла и глицином и растворяют при умеренном нагревании.



Далее растворы переносят в фарфоровую чашку на 250 мл, тщательно ополаскивают стаканы дистиллированной водой и их содержимое присоединяют к содержимому фарфоровой чашки. Полученный рабочий раствор упаривают на водяной бане до сухого состояния и нагревают на электрической плитке до возгорания реакционной смеси. Отмечают характер горения и внешний вид полученного ультрадисперсного сложного оксида.

Работа 5

Пиролиз нефтепродуктов

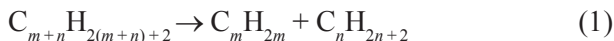
Цель работы: осуществить процесс пиролиза нефтепродуктов и провести анализ пирогаза.

1. КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Пиролиз – это превращение органических соединений с одновременной деструкцией их под действием высокой температуры.

Первичные реакции

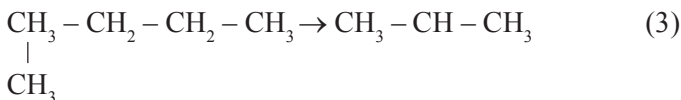
Деструкция парафиновых углеводородов:



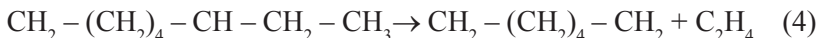
Дегидрирование:



Изомеризация парафиновых углеводородов:



Деалкилирование и дегидрирование нафтеновых углеводородов:



Деалкилирование ароматических углеводородов:



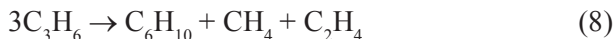
Перераспределение водорода с образованием кокса.

Вторичные реакции

Полимеризация олефинов:



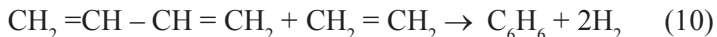
Деструктивная конденсация:



Алкилирование ароматических углеводородов алкенами:



Циклизация – взаимодействие олефинов с диенами:



Образование кокса за счет крекинга конденсированных карбоциклических углеводородов.

Реакции при пиролизе необратимы. Степень превращения исходных веществ и выход продуктов зависят от условий проведения процесса: температуры, давления и времени. Легкое сырье дает больший выход газа, чем тяжелое. Пиролиз керосина и более тяжелых фракций нефти дает несколько меньший выход газообразных олефинов и ароматических углеводородов и проходит с образованием кокса.

2. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

2.1. Включить печь и установить температуру 600–650 °С.

2.2. Проверить установку для проведения пиролиза на герметичность. Для этого заполнить газометр 5 (рис. 3.7) запорной жидкостью (насыщенным раствором хлорида натрия) и соединить все элементы установки. При закрытом кране бюретки 1 соединить реактор 2 с газометром с помощью трехходового крана 6. Затем открыть кран 7. Если установка герметична, то через некоторое время запорная жидкость из газометра перестает вытекать. Закрыть кран 7 и снова заполнить газометр запорной жидкостью.

2.3. Налить в бюретку 1 керосин (2 мл).

2.4. После достижения температуры 600–650 °С в печи-реакторе провести процесс пиролиза, для чего открыть кран 7 и кран бюретки 1, установить скорость поступления сырья в реактор 1–2 капли в 5 с. После окончания процесса газовыделения последовательно закрыть кран бюретки и кран 7.

2.5. Определить объем газа мерным цилиндром по количеству вытекшей из газометра жидкости, которую затем вылить в приемный сосуд газометра.

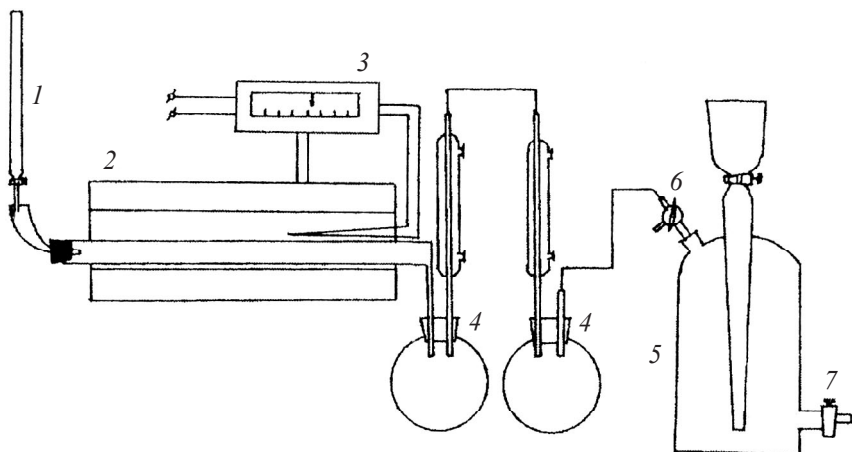


Рис. 3.7. Схема установки для проведения пиролиза керосина
(описание в тексте)

2.6. Включить хроматограф и самописец для прогрева.

2.7. Определить плотность пирогаза. Пикнометр присоединить к вакуум-насосу; через 5 мин, откачав воздух, не выключая насоса, закрыть кран пикнометра и отключить его от насоса. Выключить насос.

Пикнометр взвесить на аналитических весах. Затем его заполнить газом, подсоединив к газометру с помощью крана 6. Отключить пикнометр и взвесить на аналитических весах.

Повторить определение плотности. Для расчета принять среднее значение плотности.

Плотность пирогаза рассчитать по формулам:

а) объем газа в пикнометре при нормальных условиях:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot B \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)} \text{ см}^3, \quad (11)$$

где V_t – объем газа в пикнометре при комнатной температуре, см^3 ; B – барометрическое давление, мм рт. ст.; t – комнатная температура, $^{\circ}\text{C}$;

б) плотность пирогаза:

$$\rho = \frac{m_1 - m}{V_0} \text{ г/см}^3, \quad (12)$$

где m – вес эвакуированного пикнометра, г; m_1 – вес пикнометра с газом, г.

Приведенный объем пирогаза V_0^n рассчитывают по формуле

$$V_0^n = V_t \frac{(B-b) \cdot 273}{760 \cdot (273+t)} \text{ см}^3, \quad (13)$$

где V_t – объем газа при комнатной температуре, см^3 ; b – парциальное давление паров воды при t над насыщенным раствором хлорида натрия (табл. 1);

Т а б л и ц а 1

**Парциальное давление паров воды
над насыщенным раствором хлорида натрия, мм рт. ст.**

$t, ^\circ\text{C}$	b	$t, ^\circ\text{C}$	b
12	7,9	20	13,2
13	8,5	21	14,1
14	9,1	22	15,0
15	9,7	23	15,9
16	10,3	24	16,9
17	11,0	25	17,9
18	11,7	26	19,0
19	12,4	27	20,2

в) масса полученного сухого пирогаза:

$$g = V_0^n \cdot \rho, \text{ г}; \quad (14)$$

г) выход пирогаза (A) от массы израсходованного сырья – керосина:

$$A = \frac{g}{V_k \cdot \rho_k} \cdot 100 \%, \quad (15)$$

где V_k – объем израсходованного керосина, см^3 ; ρ_k – плотность керосина ($0,8 \text{ г/см}^3$).

2.8. Выполнить анализ газа с использованием хроматографа. Установить ток детектора 150 мА ручкой. Открыть баллон с газом-носителем, вращая ручку редуктора по часовой стрелке, и установить точное давление – 2 кгс/см^2 на манометре хроматографа.

С помощью пенного измерителя скорости на колонках (А и В) установить скорость газового потока равной $15\text{--}20 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Включить тумблером движение диаграммной ленты на потенциометре-самописце. Отобрать пробу газа ($1,0 \text{ см}^3$) шприцем, проколов резиновую трубку крана 6. Ввести пробу в хроматограф через испаритель, проколов иглой шприца резиновую прокладку.

На диаграммной ленте потенциометра фиксируются сигналы детектора в виде пиков, площади которых соответствуют содержанию в пирогазе определенных компонентов. Первый пик после ввода пробы относится к этилену, второй – к пропилену. Опыты провести два раза.

2.9. Определить содержание этилена и пропилена в пирогазе по графику (рис. 3.8), предварительно рассчитав площадь пиков для каждого компонента на хроматограмме (рис. 3.9).

2.10. Полученные результаты внести в табл. 2. Расшифровать хроматограммы и определить характеристики работы колонки и газовой фазы: время удерживания, теоретическое число тарелок, величина, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), фактор разделения и коэффициент разделения двух соседних пиков (компонентов).

Время удерживания (в минутах) найти, вычисляя расстояние от линии ввода пробы до максимума пика (рис. 3.9). Затем пересчитать это расстояние на время, зная, что скорость движения диаграммной бумаги составляет 40 мм в минуту .

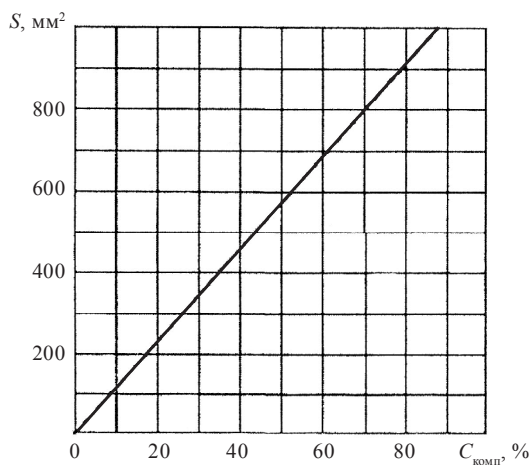


Рис. 3.8. Зависимость содержания компонентов пирогаза от площади их пиков на хроматограмме

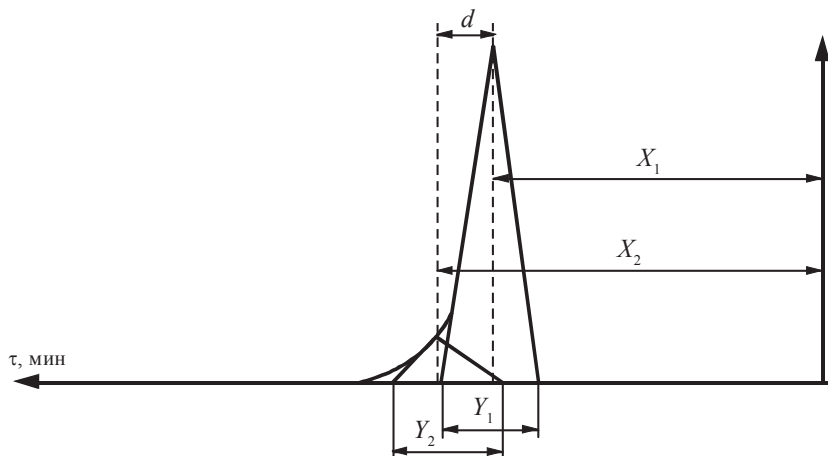


Рис. 3.9. Общий вид хроматограммы

Характеристика пирогаза

Компонент пирогаза	Плотность, г/дм ³	Площадь пика, см ²	Объем, см ³	Масса, г	Выход к исходному сырью, %
Этилен	1,260				
Пропилен	1,915				

Для определения числа теоретических тарелок провести касательные в точках перегиба пика (эти точки лежат на уровне около 2/3 высоты пика) и построить равнобедренный треугольник.

$$N = 16 \cdot \left(\frac{X_i}{Y_i} \right)^2, \quad (16)$$

где X_i – расстояние от точки ввода пробы до максимума пика; Y_i – величина отрезка нулевой линии, заключенной между двумя касательными.

Эффективность колонки рассчитать из уравнения

$$\text{ВЭТТ} = \frac{L}{N}, \quad (17)$$

где L – длина хроматографической колонки, 150 см.

Селективность твердой фазы измеряется с помощью относительного удерживания или фактора разделения.

$$S \cdot F = \frac{X_1}{X_2}. \quad (18)$$

Фактор разделения зависит от температуры колонки. С увеличением температуры понижается время взаимодействия газовой и твердой фаз и ухудшается разделение. Истинное разделение двух соседних пиков характеризуется коэффициентом разделения R , который является мерой эффективности колонки и твердой фазы. Коэффициент разделения определить по формуле

$$R = \frac{d}{Y_1 + Y_2}. \quad (19)$$

По результатам опыта и анализа пирогаза составить материальный баланс процесса пиролиза. Содержание смолы, получившееся в процессе пиролиза, определить по разнице между массой керосина и пирогаза. Полученные данные внести в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Материальный баланс

Приход	Количество, г	Расход	Количество, г	Выход, %
Керосин		1. Пирогаз Этилен Пропилен 2. Смола		
<i>Итого</i>		<i>Итого</i>		

Работа 6

Получение хлорида калия из сильвинита

Цель работы: освоить метод растворения и раздельной кристаллизации в процессе циклического выделения хлорида калия из сильвинита. Определить массовую долю хлорида в исходной смеси и продуктах. Рассчитать выход хлорида калия.

1. КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Разделение хлоридов калия и натрия, содержащихся в сильвините, основано на различной растворимости этих солей в воде при разной температуре. Растворимость KCl при повышении температуры резко возрастает, в то время как растворимость NaCl изменяется незначительно (рис. 3.10).

Разделение смеси солей проводят путем растворения сильвинита горячим раствором, насыщенным хлоридом натрия (маточный раствор), в результате чего хлорид калия переходит в раствор,

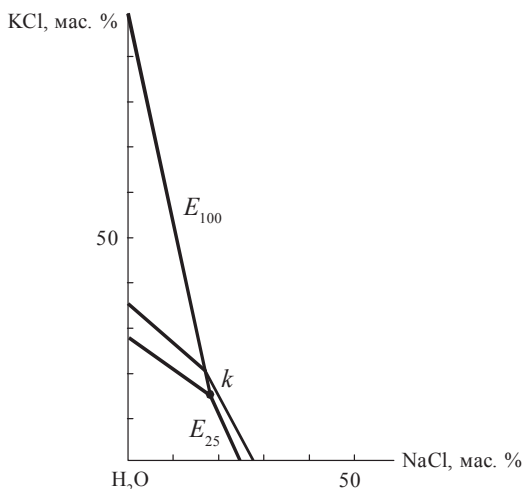


Рис. 3.10. Диаграмма растворимости системы NaCl – KCl

а в осадке остается хлорид натрия. При охлаждении фильтрата выделяют хлорид калия. При последующем нагревании оставшийся раствор становится снова ненасыщенным относительно хлорида калия, и цикл повторяют.

2. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

2.1. Получить задание у преподавателя по количеству маточного раствора и температуре выщелачивания.

2.2. Рассчитать состав маточного раствора согласно примеру.

Пример. Пусть исходными величинами являются эвтонический E (насыщенный по KCl и NaCl) раствор при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (масса 100 г) и сильвинит (с реальным содержанием KCl – 23,6 %). Необходимо рассчитать массу хлорида калия, выпадающего в осадок при охлаждении раствора от $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, и массу сильвинита для возобновления цикла.

В соответствии с составом эвтонического раствора E (рис. 3.10) при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 100 г его содержится 16,9 г NaCl и 21,6 г KCl (16,9 мас. % NaCl и 21,6 мас. % KCl). При охлаждении его до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ из него выделится в осадок KCl, а массы NaCl и воды останутся без изменения.

Состав маточного раствора определяется точкой k : 12,5 г KCl и 18,5 г NaCl. Количество раствора в точке k определяют по неизменному компоненту – хлориду натрия или воде. Так, 16,9 % NaCl, взятых в первоначальном растворе, составляют в маточном растворе 18,5 %. Следовательно, количество маточного раствора (X) после кристаллизации:

$$X = \frac{16,9 \% \cdot 100 \text{ г}}{18,5 \%} = 91,35 \text{ г.} \quad (1)$$

Так как изменение массы раствора, имеющего состав, соответствующий точке E, обусловлено осаждением хлорида калия, то теоретический выход (г) KCl:

$$g = 100 - 91,35 = 8,65 \text{ г.} \quad (2)$$

Таким образом, состав маточного раствора массой 91,35 г для второго цикла: 12,50 г KCl, 18,50 г NaCl и 60,35 мл воды. Для возобновления цикла необходимо растворить в маточном растворе при повышенной температуре такое же количество KCl (y) из сильвинита.

$$y = \frac{8,65 \text{ г} \cdot 100 \text{ г}}{23,6 \text{ г}} = 34,60 \text{ г.} \quad (3)$$

2.3. Приготовить маточный раствор. Вещества взвешивать на технических весах. Состав маточного раствора найти на диаграмме (выдается преподавателем) по пересечению луча кристаллизации при заданной температуре с изотермой при 25 °С. Найденный состав соответствует составу раствора, полученного после кристаллизации хлорида калия.

2.4. Поместить стакан с раствором в термостат и нагреть до температуры выщелачивания, заданной преподавателем.

2.5. Взвесить рассчитанное количество мелко растертого в чужунной ступке сильвинита, внести в стакан, провести выщелачивание 15–20 мин при перемешивании мешалкой.

2.6. Отфильтровать раствор на воронке для горячего фильтрования.

2.7. Охладить фильтрат до 25 °С. Отделить выкристаллизовавшийся хлорид калия на воронке Бюхнера и взвесить его на технических весах.

2.8. Выполнить анализ продукта на содержание KCl. Для анализа взвесить на аналитических весах 1 г продукта (m) на стекле, перенести в мерную колбу объемом 100 мл и довести дистиллированной водой раствор до метки. Отобрать для анализа 10 мл раствора, перенести в стакан емкостью 100 мл, подкислить уксусной кислотой (10 %-ный раствор, 1–2 мл), затем добавить 10 мл 10 %-ного раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Раствор через 2 ч отфильтровать через предварительно взвешенный фильтр Шотта № 4. Осадок $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ промыть малым количеством дистиллированной воды, высушить на фильтре при 100–120 °С, охладить и взвесить. Определить количество хлорида калия:

$$\text{KCl, \%} = \frac{0,1642 \cdot a \cdot 1000}{m}, \quad (4)$$

где 0,1642 – фактор пересчета; a – масса высушенного осадка, г; m – навеска пробы, взятой на анализ, г.

2.9. Определить выход хлорида калия.

Работа 7

Электролиз раствора хлорида натрия

Цель работы: получить гидроксид натрия методом электролиза раствора хлорида натрия и провести необходимые электрохимические расчеты.

1. КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Электролиз раствора хлорида натрия проводят с целью получения молекулярного хлора и гидроксида натрия. Существует два способа получения: электролиз с твердым и электролиз с жидким

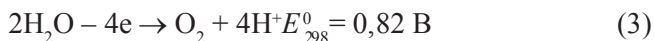
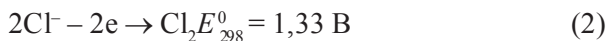
катодом. По первому способу электролиз раствора хлорида натрия осуществляют с железным катодом и графитовым анодом.

При электролизе раствора хлорида натрия с твердым катодом на катоде выделяется водород и в растворе образуется гидроксид по реакции



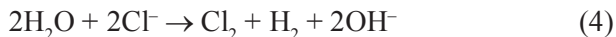
Разряд ионов натрия в этих условиях невозможен, так как потенциал его равен $-2,7 \text{ В}$.

Процессы, которые могут проходить на графитовом аноде, можно выразить следующими уравнениями:

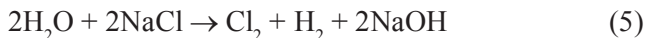


Разряд кислорода на графитовом аноде проходит с высоким перенапряжением. Величина перенапряжения при плотности тока $2\text{--}3 \text{ А/дм}^2$ составляет: для хлора $0,18 \text{ В}$, для кислорода $1,0 \text{ В}$. Отсюда потенциалы выделения при указанной плотности тока имеют значения: для хлора $+1,51 \text{ В}$, для кислорода $+1,82 \text{ В}$. Таким образом, на графитовом аноде в первую очередь будет выделяться хлор.

Суммарный процесс разложения хлорида натрия выражается следующими электродными реакциями:



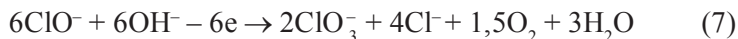
или



В анодном пространстве возможно химическое взаимодействие гидроксида, проникающего из катодного пространства, с хлором. Гидроксид натрия взаимодействует с молекулярным хлором по реакции



Образующиеся ионы ClO^- в присутствии гидроксид-ионов могут окисляться на аноде до ClO_3^- по реакции



В результате этих процессов в растворе накапливаются NaClO и NaClO_3 .

Выделяющийся кислород может взаимодействовать с графитовым анодом и разрушать его по уравнению реакции



Наиболее полное разделение катодных и анодных продуктов достигается в проточной ванне с диафрагмой, когда раствор поступает в анодное пространство и движется навстречу гидроксид-ионам, причем скорость протекания раствора через диафрагму выше скорости диффузии гидроксид-ионов в анодное пространство. Наибольшее распространение получили ванны непрерывного действия с вертикальной фильтрующей диафрагмой. В этих ваннах используют раствор хлорида натрия с концентрацией 300–310 г/л, который непрерывно поступает в анодное пространство, из катодного пространства вытекает раствор гидроксида натрия концентрацией 100–120 г/л. При температуре раствора 80–90 °С выход по току гидроксида натрия составляет 92–95 %.

2. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

2.1. Собрать электрическую схему (рис. 3.11). Патрубок выхода анодного газа электролизера соединяют с газоанализатором (рис. 3.12) с помощью резиновой трубки. При этом трехходовой кран 6 должен быть открыт на атмосферу.

2.2. Катод кулонометра взвесить на аналитических весах.

2.3. В анодное пространство электролизера залить 150 мл насыщенного раствора хлорида натрия, в катодное пространство – 300 мл раствора. После заполнения электролизера раствором плотно прикрыть внутренний стакан пробкой.

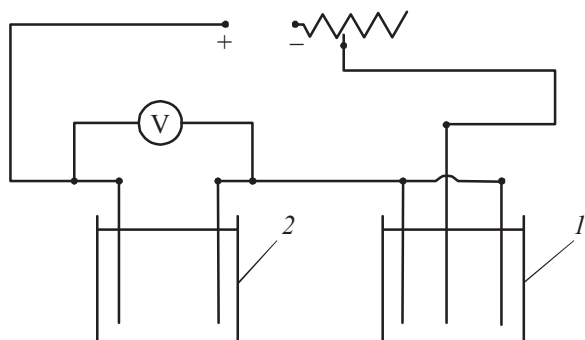


Рис. 3.11. Электрическая схема процесса получения щелочи и хлора:

1 – кулонометр; 2 – электролизная ванна

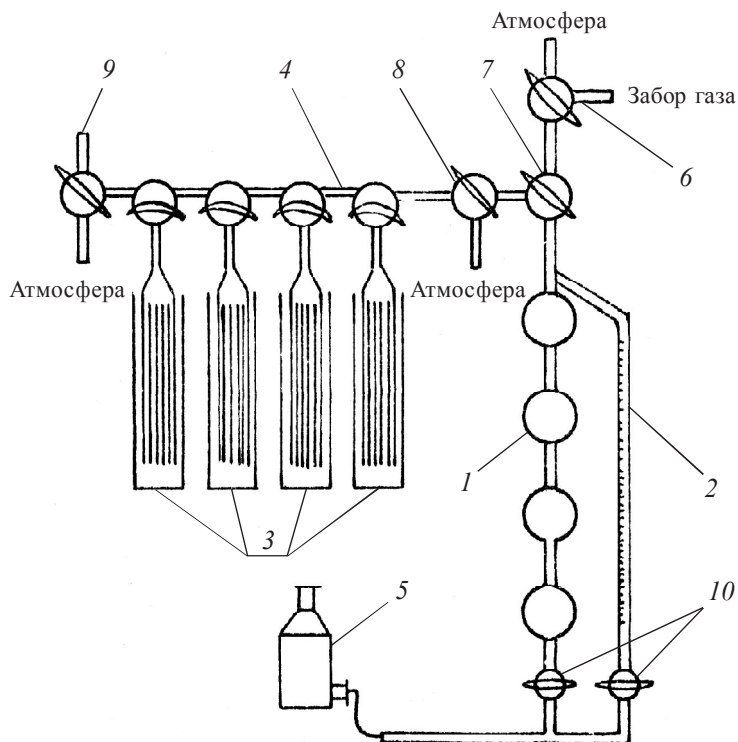


Рис. 3.12. Схема газоанализатора (описание в тексте)

2.4. После проверки преподавателем электросхемы включить источник тока и установить заданное значение тока (по амперметру). Время электролиза – 1–2 ч.

2.5. Ознакомиться с устройством и принципом работы газоанализатора. Прибор состоит из бюреток 1 и 2, в которые производят забор газа на анализ. Объем бюреток 100 см³. Снизу бюретки соединены с напорной склянкой 5 резиновой трубкой. Поднятием или опусканием напорной склянки соответственно вытесняют или набирают газ в бюретку. Напорную склянку и бюретки заполняют насыщенным раствором хлорида натрия. К верхней части бюреток присоединена капиллярная гребенка 4, которая посредством четырех капиллярных отростков, имеющих краны, соединена с поглотительными сосудами 3. Первый сосуд (считая от заборных бюреток) служит для поглощения хлора и заполнен 10 %-ным раствором гипосульфита натрия; второй служит для поглощения следов хлора и заполнен 10 %-ным раствором иодида калия; третий заполнен 40 %-ным раствором гидроксида калия и поглощает диоксид углерода; четвертый – раствором пирогаллола и поглощает кислород. Запорные бюретки имеют емкость 80 и 20 см³.

Перед началом работы необходимо все растворы в поглотительных сосудах установить на уровне меток в капиллярных отростках. Для этого трехходовые краны 8 и 9 необходимо повернуть таким образом, чтобы прибор был изолирован от атмосферы, трехходовой кран 7 должен соединять бюретки с гребенкой. Затем открывают двухходовой кран 10 бюретки 1 и далее поочередно открывают краны поглотительных сосудов. Опуская склянку, устанавливают на уровне меток в капиллярных трубках все четыре поглотительных раствора. При закрытых кранах поглотительных сосудов необходимо соединить трехходовой кран 8 с атмосферой и поочередно наполнить до верхней метки бюретки газоанализатора напорной жидкостью. После этого трехходовой кран 8 поворачивают таким образом, чтобы прибор был изолирован от атмосферы.

Для проверки газоанализатора на герметичность напорную склянку следует поставить на нижнюю полку прибора (все краны должны быть закрыты). Если уровень жидкости в поглотительных

сосудах и в бюретке несколько опустился за счет создавшегося раз-
ряжения, а затем останется постоянным, то это указывает на доста-
точную герметичность прибора.

При поднятии и опускании напорной склянки (при открытых
кранах поглотительных сосудов) следует внимательно и медленно
перемещать напорный сосуд вверх и вниз к моменту входа жид-
кости в капиллярные трубки. Одной рукой необходимо держать на-
порную склянку, а другая рука должна лежать наготове на кране
соответствующего поглотительного сосуда. При подходе жидкости
в капиллярной трубке к нулевой отметке следует быстро, но плав-
но закрыть кран.

После такой проверки прибор готов для проведения анализа.

2.6. Через 30 мин после начала электролиза провести анализ
анодного газа. При заборе газа на анализ краны 6 и 7 открыть та-
ким образом, чтобы газ поступал в заборные бюретки 1 и 2. Сна-
чала открыть кран 10 заборной бюретки 1 и после ее заполнения
газом до отметки «80» открыть кран у бюретки 2 и заполнить ее
до отметки «20». Время заполнения газом бюретки 1 – 10–15 мин.
Жидкость из заборных бюреток вытесняется в напорную склянку 5,
стоящую на столе. После заполнения бюреток анодным газом со-
единить положение крана 6 «забор газа» с атмосферой. Затем с по-
мощью крана 7 соединить бюретки с гребенкой 4.

Провести анализ газа на содержание хлора. Для этого открыть
кран на гребенке 4 первой поглотительной склянки (положение
ручки крана указывает на направление движения газа), затем под-
нять на уровень жидкости в бюретках напорную склянку 5 и открыть
кран 10 заборной бюретки 2. Медленно поднять напорную склян-
ку и вытеснить газ в поглотительный сосуд. Довести уровень жид-
кости в бюретке 2 до нулевой отметки и закрыть кран 10. Затем
таким же образом вытеснить газ в поглотительный сосуд из бю-
ретки 1. Не закрывая краны сосудов, напорную склянку опустить,
чтобы перевести газ снова в бюретку 1 (при указанных манипуляци-
ях необходимо внимательно следить за тем, чтобы поглотительные
растворы не попадали в гребенку). Операцию поглощения повторя-
ют 3–6 раз в зависимости от поглотительной способности раствора.

Замер объема непоглощенного газа произвести в бюретках. Если объем оставшегося газа более 20 см^3 , то для замера его необходимо использовать две бюретки. Для этого бюретку 1 наполнить 20, 40 или 60 см^3 газа и закрыть кран 10, а оставшийся газ перекачать в бюретку 2 таким образом, чтобы довести уровень жидкости в поглотительной склянке до метки и закрыть кран на гребенке 4. Затем измерить оставшийся объем газа, для чего поднести напорную склянку 5 к бюретке 2 и установить уровни жидкости на одной высоте, чтобы уравнивать давление внутри бюретки 2 с атмосферным давлением. Замеренный объем записать. Объем считать постоянным, если разница между двумя измерениями будет меньше $0,2 \text{ см}^3$. Затем оставшийся газ перевести во вторую поглотительную склянку и поглотить остатки хлора. В такой же последовательности поглотить диоксид углерода 40 %-ным раствором гидроксида калия и кислород – раствором пирогаллола. Содержание компонентов в газовой смеси определяют по разности объемов газа до и после поглощения.

2.7. По окончании электролиза отключить ток, разобрать электрическую схему установки и электролизер.

2.8. Вычислить количество прошедшего электричества.

2.9. Провести анализ раствора катодного пространства электролизера на содержание гидроксида натрия.

Отобрать пипеткой 5 мл раствора и перенести в коническую колбу на 200 мл. Пробу разбавить водой, прибавить 3 капли индикатора метилоранжа и оттитровать $0,5 \text{ N}$ раствором H_2SO_4 . Если индикатор от действия гипохлорита натрия обесцвечивается, то его разрушают несколькими каплями раствора пероксида водорода с последующим кипячением раствора.

Содержание NaOH (C , г/л) в растворе найти по формуле

$$C = \frac{a \cdot 0,5 \cdot 0,04 \cdot 1000}{5,0} \text{ г/л}, \quad (9)$$

где a – количество (мл) $0,5 \text{ N}$ раствора H_2SO_4 , пошедшего на титрование.

Выход по току (η , %) гидроксида натрия определить из соотношения

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100, \% \quad (10)$$

где $m_{\text{практ}}$ – практически полученное количество продукта, г; $m_{\text{теор}}$ – теоретическое количество продукта (г), которое могло выделиться при 100 %-ном использовании электричества.

Согласно закону Фарадея:

$$m_{\text{теор}} = I \cdot \tau \cdot \mathcal{E}_в \quad (11)$$

где $I \cdot \tau$ – количество электричества, которое определяется по привесу кулонометра; $\mathcal{E}_в$ – электрохимический эквивалент вещества ($\mathcal{E}_{\text{Cu}} = 1,186 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$, $\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = 1,492 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$).

Практическое количество продукта ($m_{\text{практ}}$) определить по формуле

$$m_{\text{практ}} = C \cdot V_{\text{к}} \quad (12)$$

где C – концентрация гидроксида натрия в католите, г/л; $V_{\text{к}}$ – объем раствора в катодном пространстве, л.

Анодный выход по току рассчитывается по данным анализа анодного газа по следующей формуле:

$$A = 100 - \frac{100 \cdot 2 \cdot (b + c)}{a + 2 \cdot (b + c)}, \quad (13)$$

где a , b , c – соответственно содержание хлора, диоксида углерода и кислорода в объемных процентах (в расчете на безвоздушный газ); A – выход по току хлора, %.

При пользовании формулой (13) необходимо полученный состав газа пересчитать на безвоздушный. Например, если по анализу определен следующий состав газа: Cl_2 – 60 %, CO_2 – 2 %, O_2 – 10 %, то содержание азота, попавшего из воздуха, составит: $100 - (60 + 2 + 10) = 28$ %. Этому количеству азота в воздухе соответствует 7,2 % кислорода (состав воздуха 79 % азота и 21 % кислорода). Всего в газе содержится $28 + 7,2 = 35,2$ % воздуха. Затем

$100 - 35,2 = 64,8 \%$; приняв эту величину за 100% , пересчитывают состав анодного газа на безвоздушный газ: $\text{Cl}_2 = 92,5 \%$, $\text{CO}_2 = 3,1 \%$ и $\text{O}_2 = 4,4 \%$.

Выход по току составит:

$$A = 100 - \frac{100 \cdot 2 \cdot (3,1 + 4,4)}{92,5 + 2 \cdot (3,1 + 4,4)} = 91,85 \%. \quad (14)$$

Коэффициент использования энергии (N , %) вычислить по формуле

$$N = \frac{E_T}{E_\Phi} \cdot A, \quad (15)$$

где E_T – напряжение разложения, для хлорида натрия – $2,172 \text{ В}$; E_Φ – измеренное напряжение на ванне, В; A – выход по току гидроксида натрия, %.

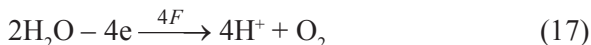
Количество пропущенного электричества в приходной статье баланса находят по привесу катода кулонометра согласно закону Фарадея.

Расход электричества на основную реакцию определяют по уравнению реакции в соответствии с количеством полученного в работе гидроксида натрия:



где F – константа Фарадея ($96\,500 \text{ А} \cdot \text{с}$ или $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$).

Количество электричества, пошедшее на образование кислорода и диоксида углерода, относят к побочным процессам. Образование кислорода и диоксида углерода происходит вследствие разряда молекул воды:



с последующим взаимодействием кислорода с графитовым анодом:



Результаты расчетов внести в таблицу.

Баланс количества электричества

Приход		Расход	
Статьи	Количество, А · ч	Статьи	Количество, А · ч
Пропущено электричества		На основную реакцию На побочные процессы Утечка тока	
<i>Итого</i>		<i>Итого</i>	

4. ИЛЛЮСТРАЦИИ И ТАБЛИЦЫ К ТЕМАМ КУРСА «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»

К теме 1

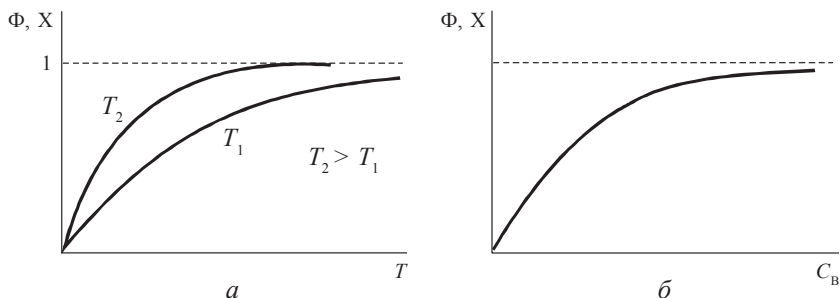


Рис. 4.1. Влияние температуры (а) и избытка реагента (б) на кинетику необратимых химических процессов:
X – степень превращения исходных веществ; Φ – выход продукта

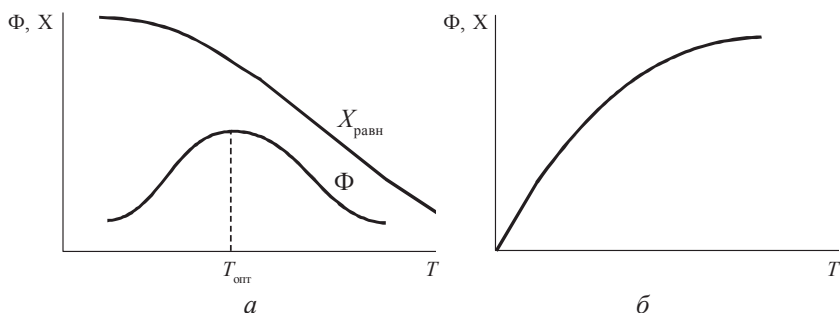


Рис. 4.2. Влияние температуры на кинетику обратимых процессов
 $A + B \rightleftharpoons C + D$, $A \rightleftharpoons B$:

а – экзотермическая реакция; б – эндотермическая реакция

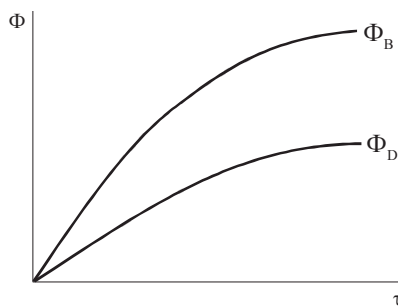


Рис. 4.3. Зависимость выхода продуктов для сложнопараллельных реакций
 $D \xleftarrow{K_2} A \xrightarrow{K_1} B \quad (K_1 > K_2)$

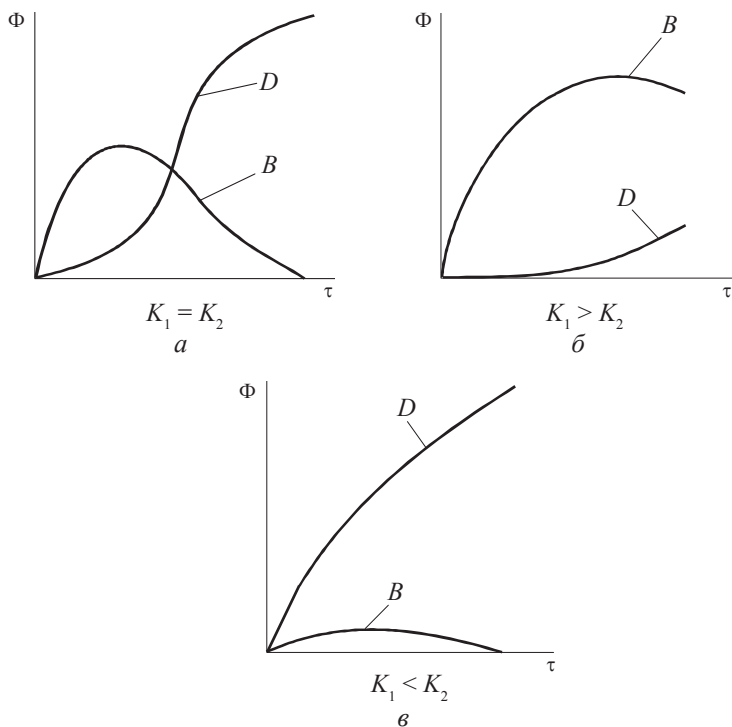


Рис. 4.4. Зависимость выхода продуктов
 для сложнопоследовательных реакций $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} D$:
a – $K_1 = K_2$; *б* – $K_1 > K_2$; *в* – $K_1 < K_2$

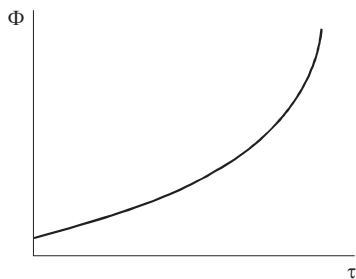


Рис. 4.5. Зависимость выхода продукта для автокаталитического процесса

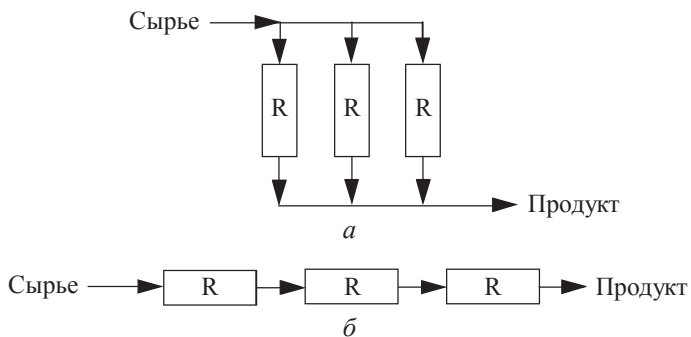


Рис. 4.6. Схемы параллельного (а) и последовательного (б) соединения реакторов

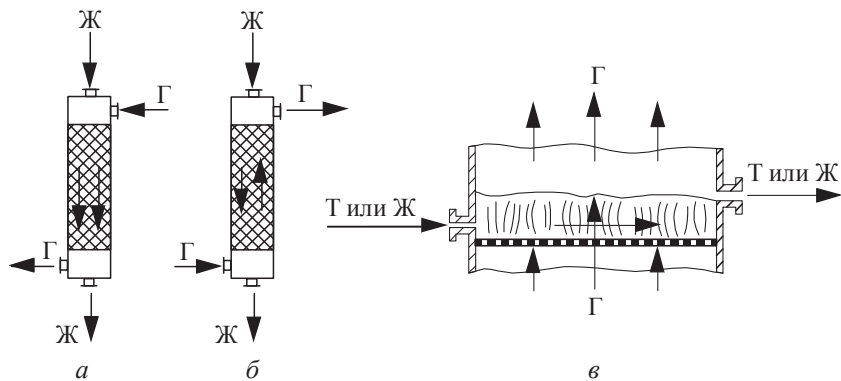


Рис. 4.7. Схемы взаимного перемещения реагентов:
а – прямоточные; б – противоточные; в – перекрестные

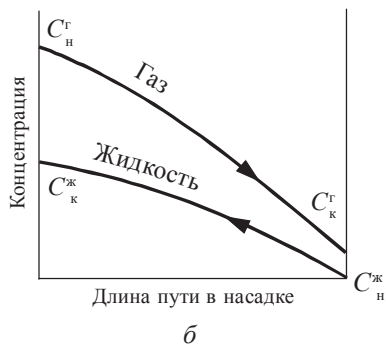
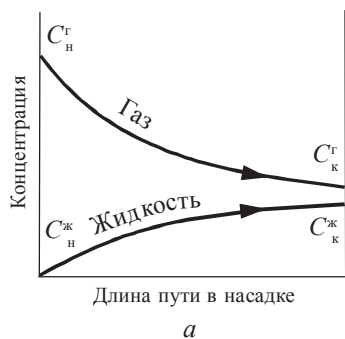


Рис. 4.8. Изменение концентраций реагирующих веществ для прямоточного (а) и противоточного (б) реакторов

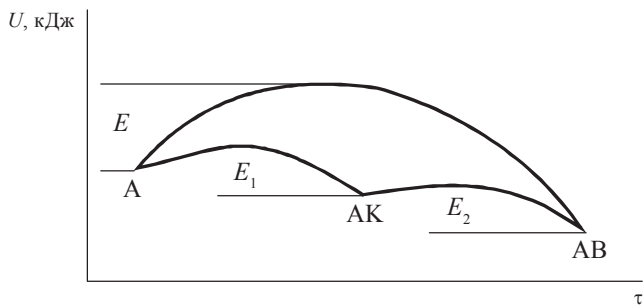


Рис. 4.9. Энергетическая схема каталитического процесса

Примеры каталитических процессов

Пример реакции	Продукты	Катализаторы
I. Окислительно-восстановительный катализ		
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. Кислотно-основный катализ		
1. Гидратация, дегидратация, поликонденсация		
Гидратация этилена Гидролиз хлорбензола Поликонденсация фенола и формальдегида	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ Фенолформальдегидная смола (ФФС)	H_2SO_4 MgCl_2 , H_3PO_4 H_2SO_4
2. Крекинг и изомеризация		
Крекинг нефти Алкилирование изобутана Полимеризация C_2H_4 Дегидрохлорирование $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	Бензин Изооктан Полиэтилен (ПЭ) C_2H_4	Алумосиликаты H_2SO_4 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ BaF_2

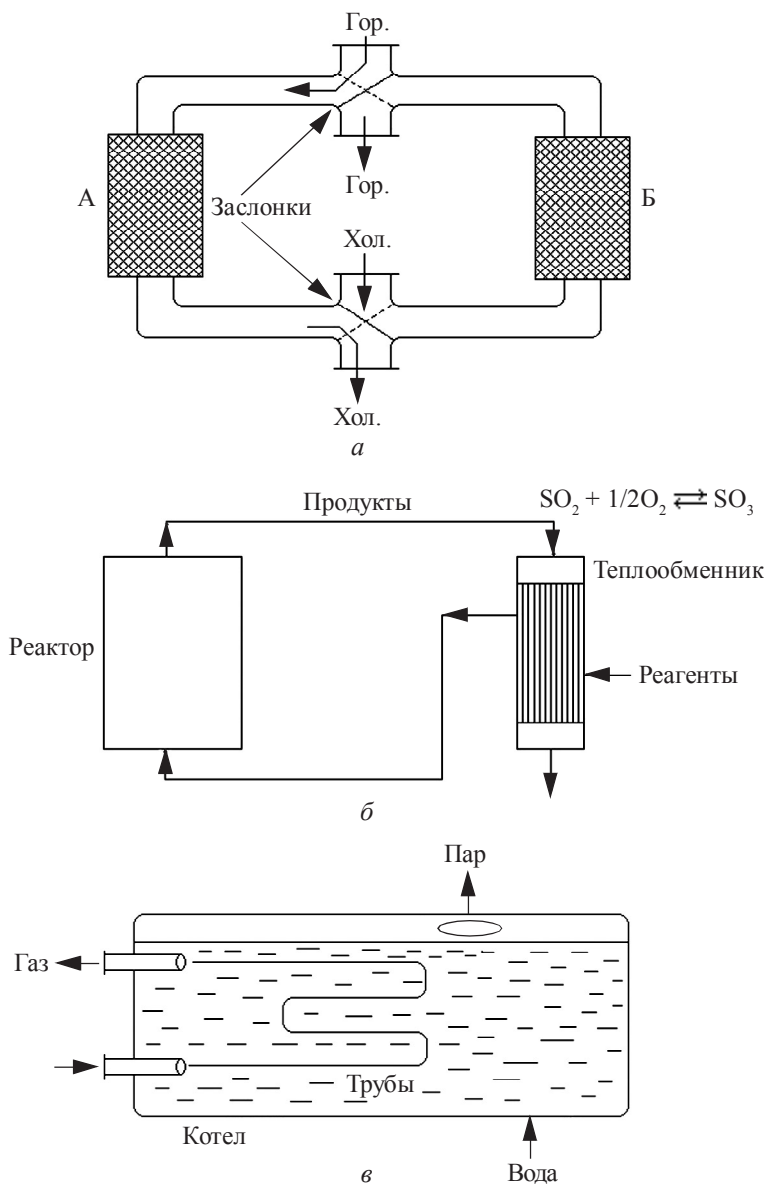


Рис. 4.10. Аппараты для регенерации тепла:
a – регенератор; *б* – рекуператор; *в* – котел-утилизатор

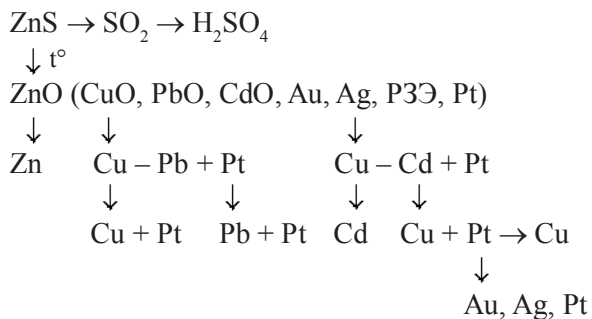


Рис. 4.11. Схема комплексного использования сырья при производстве цинка

Т а б л и ц а 2

Классы измельчения сырья

Класс измельчения	Размер кусков исходного материала, $d_{\text{и}}$, мм	Размер кусков измельченного материала, $d_{\text{к}}$, мм
Дробление:		
а) крупное	1 000	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
с) тонкий	0,1–0,04	0,005–0,001
д) коллоидный	< 0,1	< 0,001

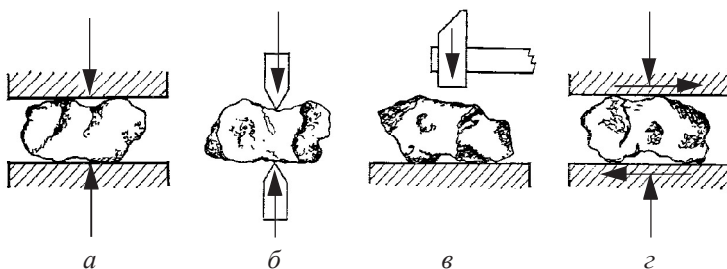


Рис. 4.12. Методы измельчения материалов:

a – раздавливание; *б* – раскалывание; *в* – удар; *г* – истирание

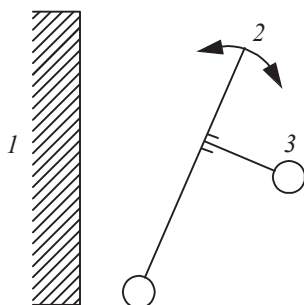


Рис. 4.13. Схема щековой дробилки:

1 – неподвижная щека; *2* – подвижная щека; *3* – механический привод

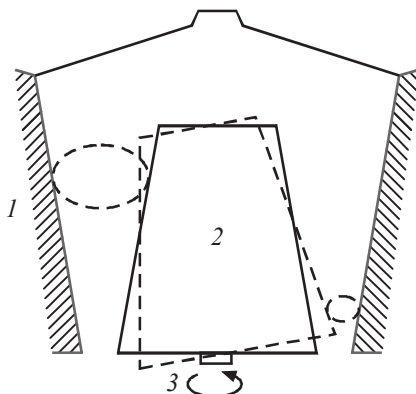


Рис. 4.14. Схема конусной дробилки:

1 – неподвижный конус; *2* – подвижный конус; *3* – механический привод

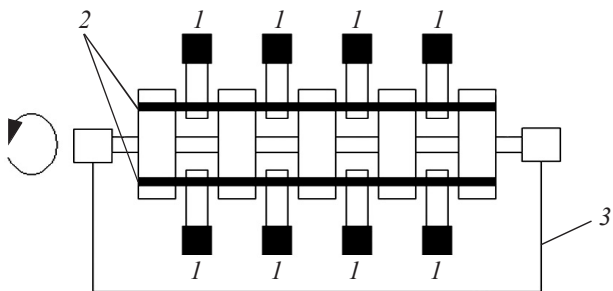


Рис. 4.15. Схема молотковой дробилки:
1 – молотки; 2 – вращающийся вал; 3 – приемный бункер

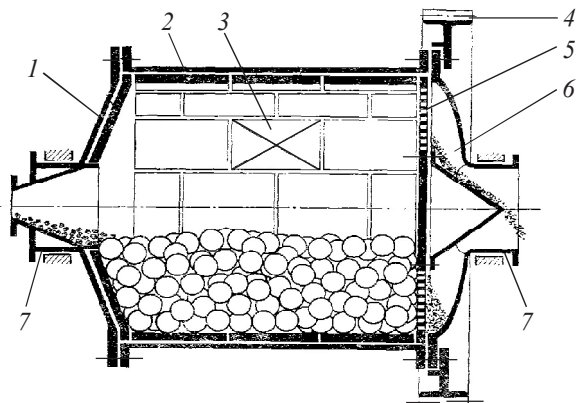


Рис. 4.16. Схема шаровой мельницы:
1 – неподвижный корпус; 2 – подвижный корпус; 3 – окно для загрузки шаров;
4 – механический привод; 5 – решетки; 6 – выгрузка измельченного материала;
7 – ось вращения

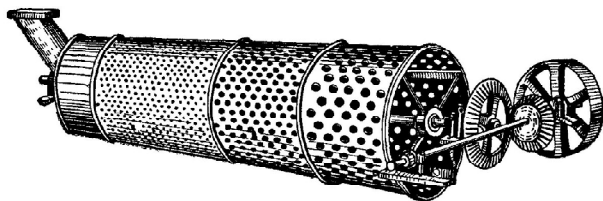


Рис. 4.17. Цилиндрический барабанный грохот

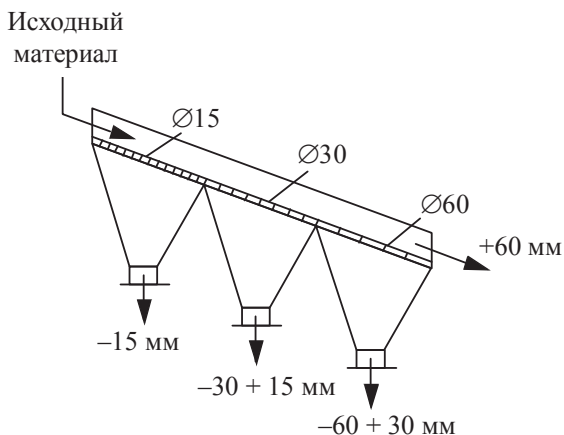


Рис. 4.18. Схема горизонтального качающегося грохота

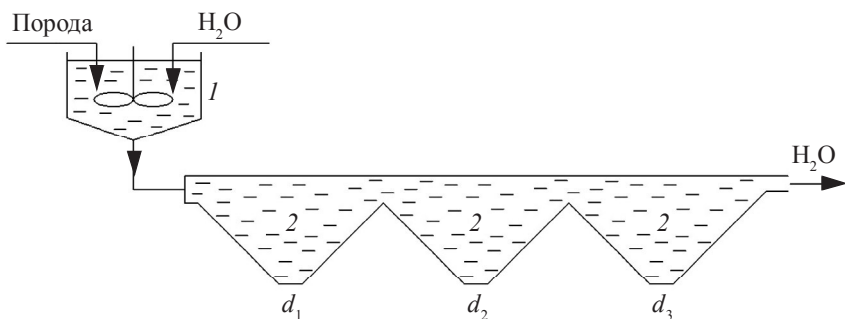


Рис. 4.19. Схема гравитационного разделения (классификации):

1 – приемный бункер; 2 – осадительные камеры

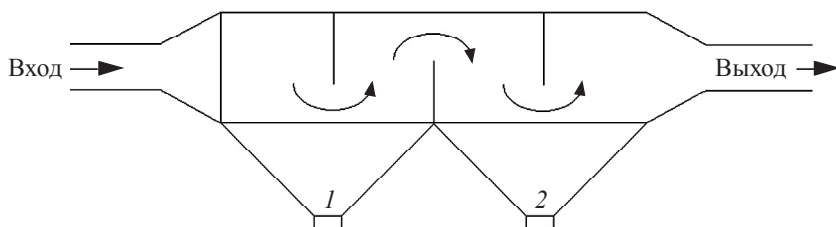


Рис. 4.20. Схема инерционного сепаратора:

1 – выход крупной фракции; 2 – выход мелкой фракции

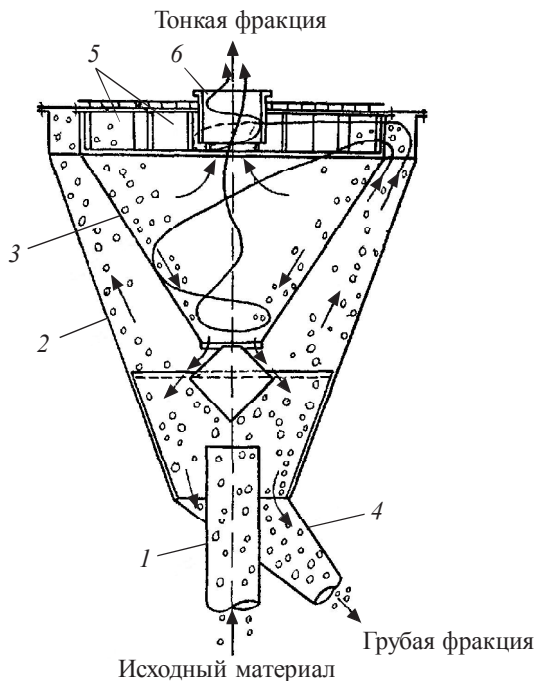


Рис. 4.21. Схема центробежного сепаратора:

1 – входной патрубок; 2 – внешний конус; 3 – внутренний конус; 4 – отводной патрубок; 5 – вентилятор; 6 – выходной патрубок

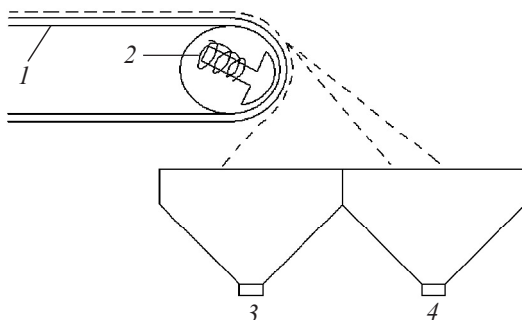


Рис. 4.22. Схема магнитного сепаратора:

1 – транспортная лента; 2 – электромагнит; 3 – бункер магнитной фракции; 4 – бункер немагнитной фракции

Углы смачивания материалов

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

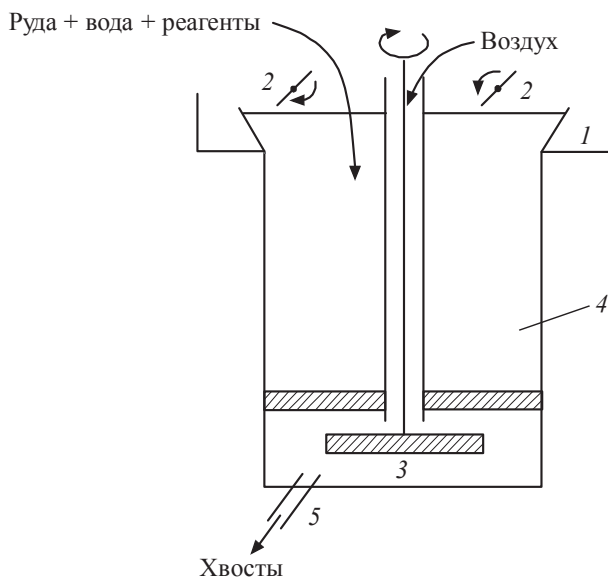


Рис. 4.23. Схема флотационной машины:

1 – приемник пены; 2 – пеногоны; 3 – шпеллер; 4 – корпус; 5 – отвод хвостов

К теме 2

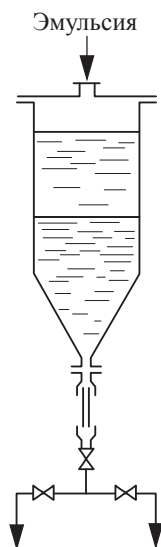


Рис. 4.24. Отстойник периодического действия

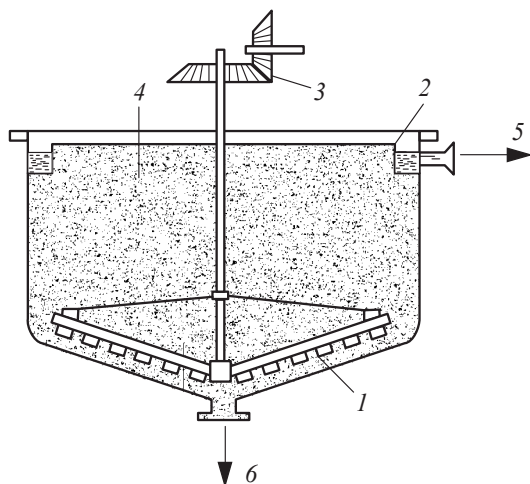


Рис. 4.25. Отстойник непрерывного действия:

1 – гребки; 2 – корпус; 3 – механический привод; 4 – вход суспензии;
5 – осветленная вода; 6 – шлам

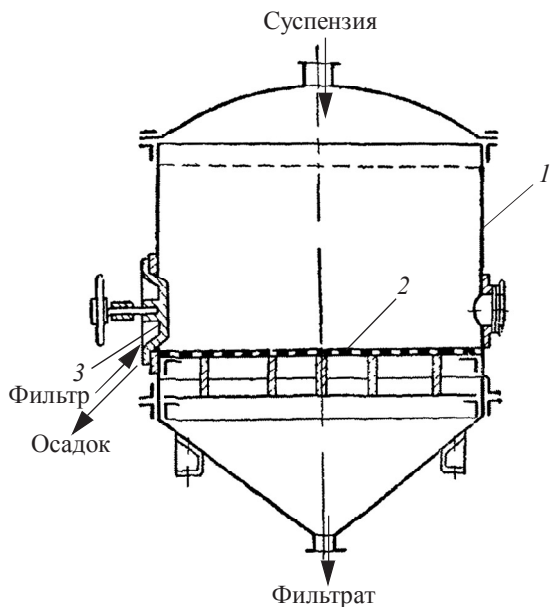


Рис. 4.26. Нутч-фильтр:

1 – корпус; 2 – ложное дно; 3 – окно выгрузки осадка

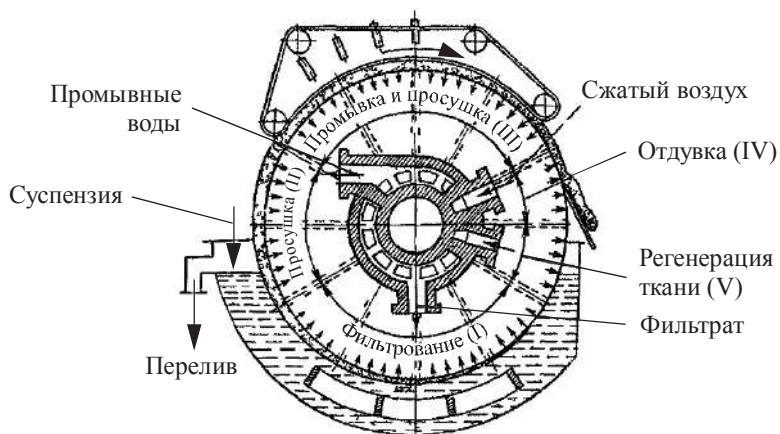


Рис. 4.27. Схема барабанного вакуумного фильтра:

I–V – стадии процесса

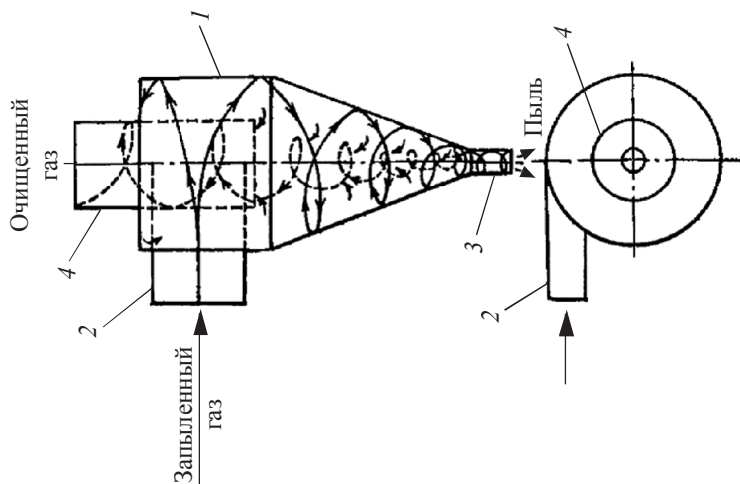


Рис. 4.28. Схема циклона:
 1 – корпус; 2 – входной патрубок; 3 – патрубок удаления пыли; 4 – выходной патрубок

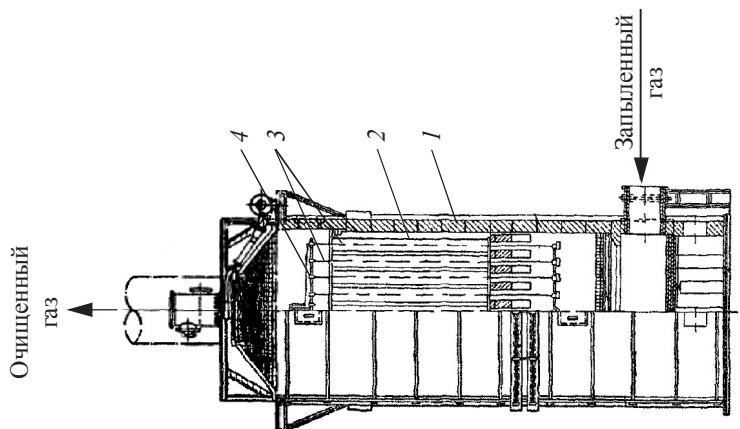


Рис. 4.29. Схема трубчатого электрофильтра:
 1 – корпус; 2 – осадительный электрод; 3 – коронирующие электроды; 4 – молоточки

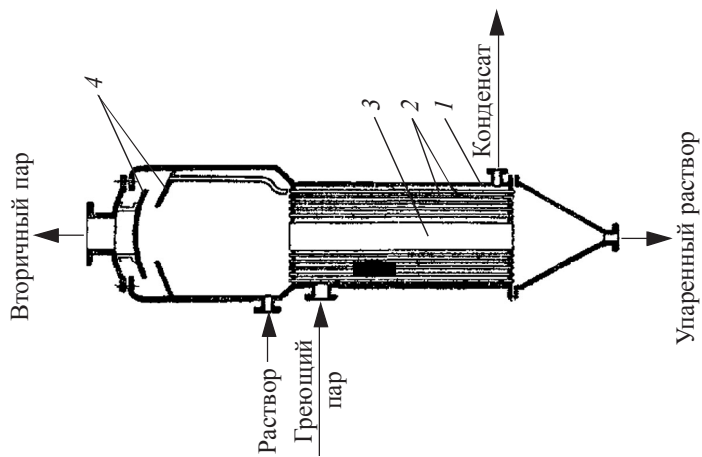


Рис. 4.30. Схема выпарного аппарата с естественной циркуляцией:

1 – корпус; 2 – выпарные трубы; 3 – тепловой насос; 4 – сепаратор

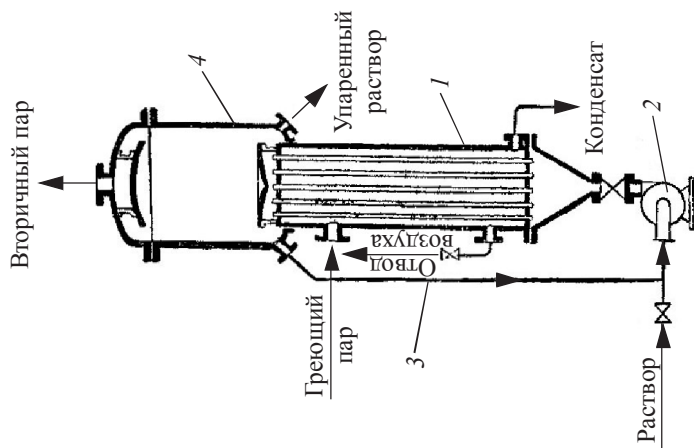


Рис. 4.31. Схема выпарного аппарата с принудительной циркуляцией:

1 – корпус; 2 – циркуляционный насос; 3 – оборотная труба рабочего раствора; 4 – корпус сепаратора

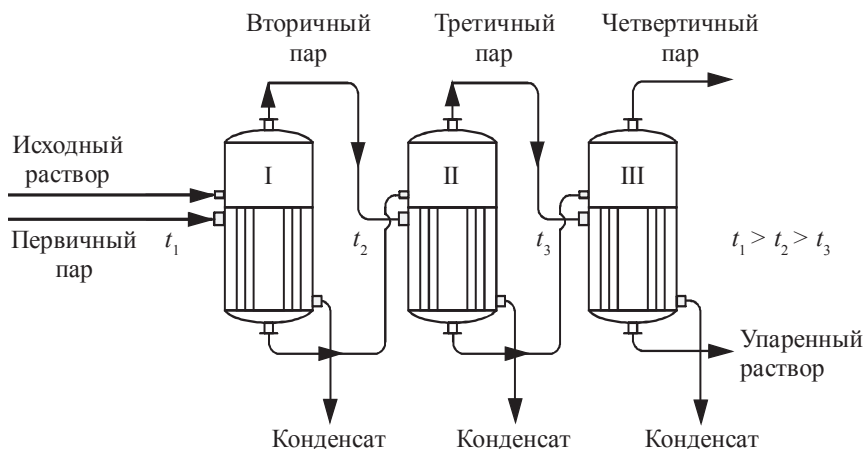


Рис. 4.32. Схема многоступенчатой выпарной установки:
I, II, III – выпарные аппараты

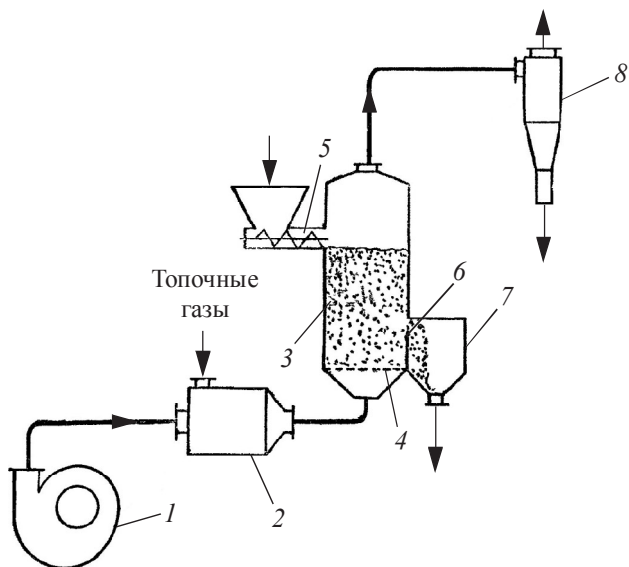


Рис. 4.33. Схема сушилki с кипящим слоем:
1 – компрессор; 2 – теплообменник; 3 – кипящий слой; 4 – решетка; 5 – дозатор;
6 – решетка; 7 – приемный бункер; 8 – циклон

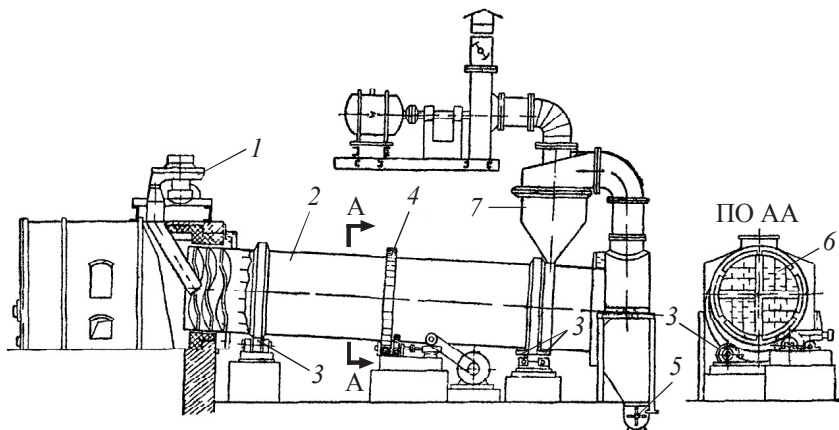


Рис. 4.34. Схема барабанной сушилки:

1 – бункер с исходным материалом; 2 – корпус; 3 – опорные ролики; 4 – механизм вращения; 5 – форсунка подачи горячего воздуха; 6 – внутренние решетки; 7 – циклон

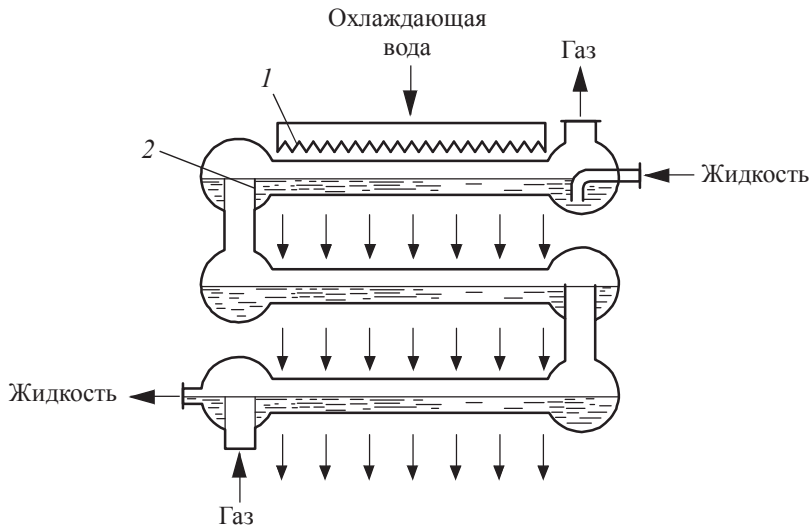


Рис. 4.35. Схема поверхностного абсорбера:

1 – рабочий объем аппарата; 2 – система перелива абсорбента

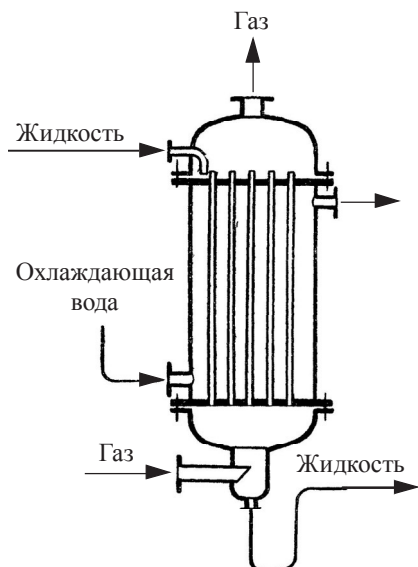


Рис. 4.36. Схема пленочного абсорбера

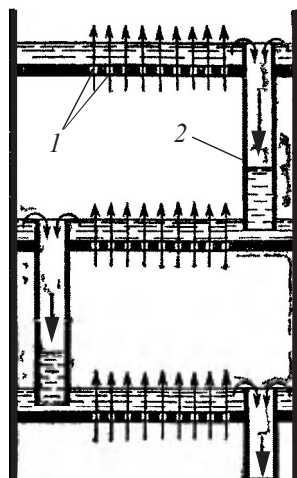


Рис. 4.37. Схема барботажного абсорбера:
1 – барботажные отверстия;
2 – система перелива абсорбента

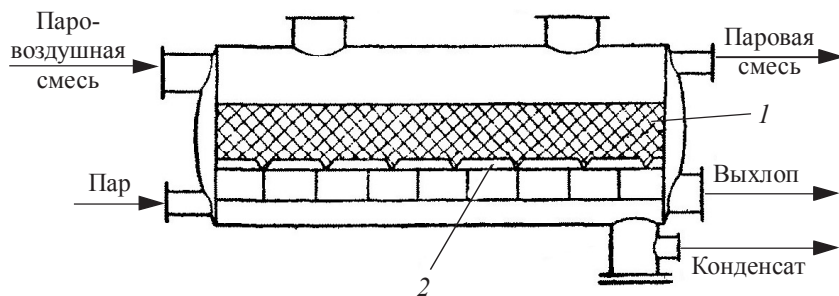


Рис. 4.38. Схема адсорбера периодического действия:
1 – сорбент; 2 – ложное дно

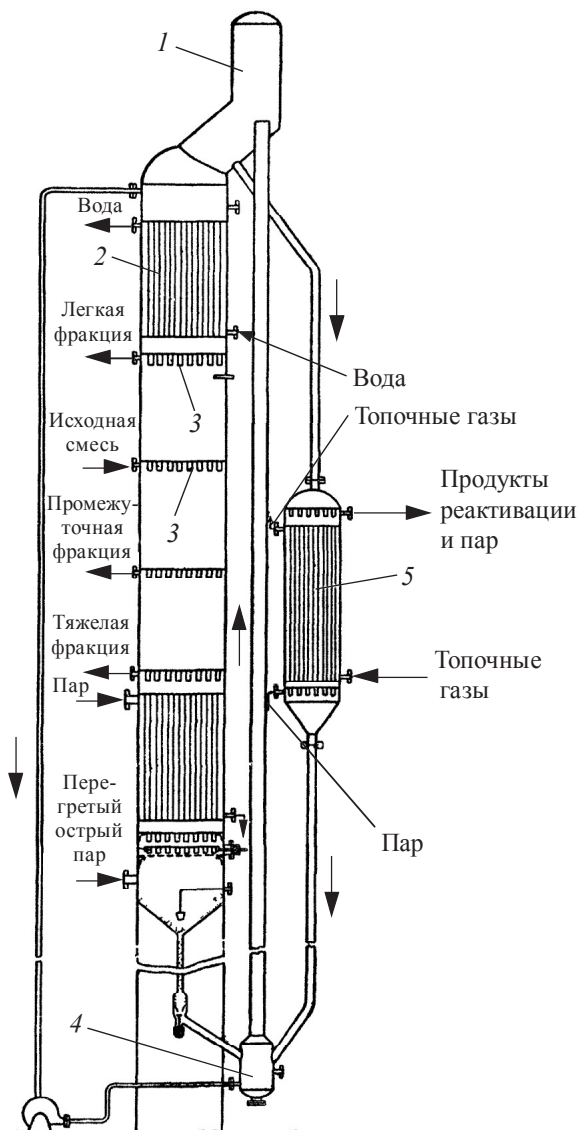


Рис. 4.39. Схема адсорбера непрерывного действия:

1 – патрубок подачи исходной смеси; 2 – сорбент; 3 – насыпные решетки;
4 – насос для перемещения газовой смеси; 5 – блок регенерации адсорбента

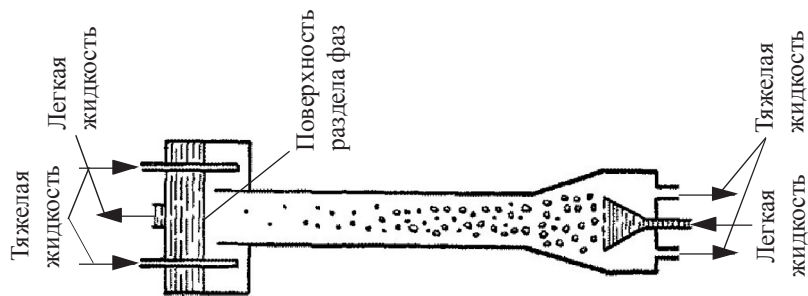


Рис. 4.40. Схема распылительного экстрактора

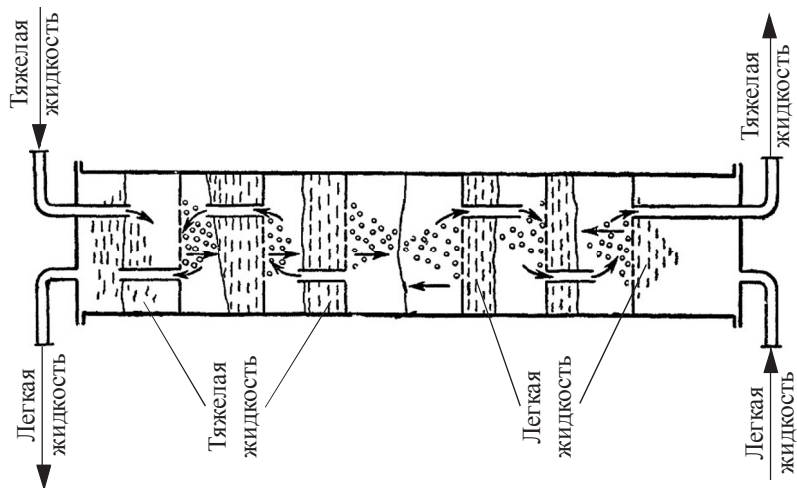


Рис. 4.41. Схема экстрактора с ситчатыми тарелками

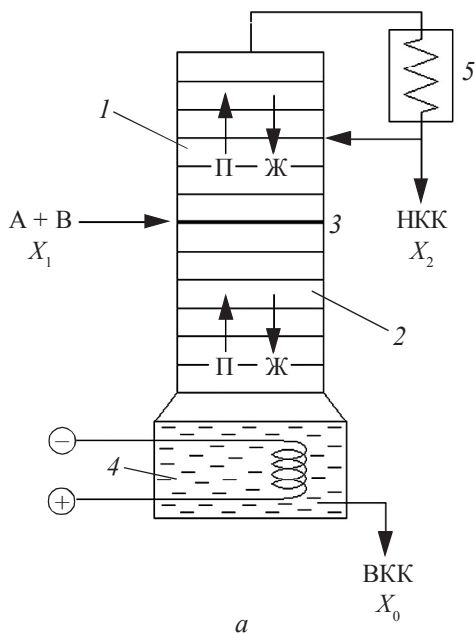


Рис. 4.42. Схема ректификации:

a – ректификационная колонна; b – теоретическая тарелка;
 1 – укрепляющая часть; 2 – исчерпывающая часть; 3 – питающая тарелка;
 4 – паровой куб; 5 – теплообменник

К теме 3

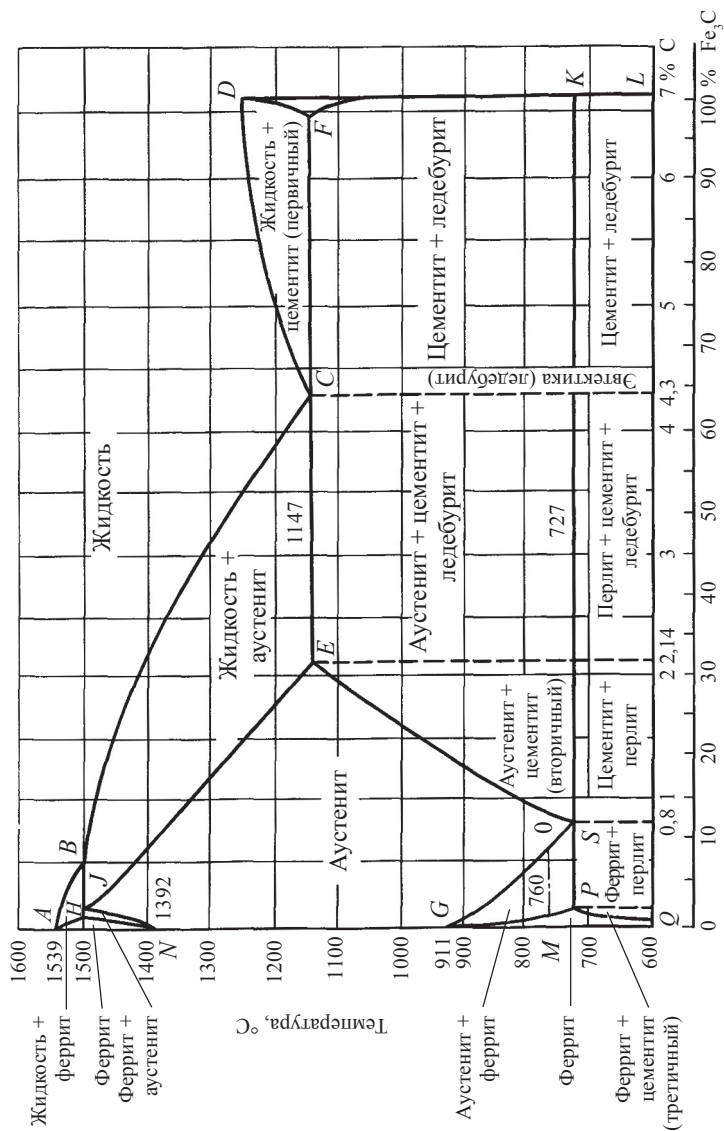


Рис. 4.43. Диаграмма состояния железо – цементит

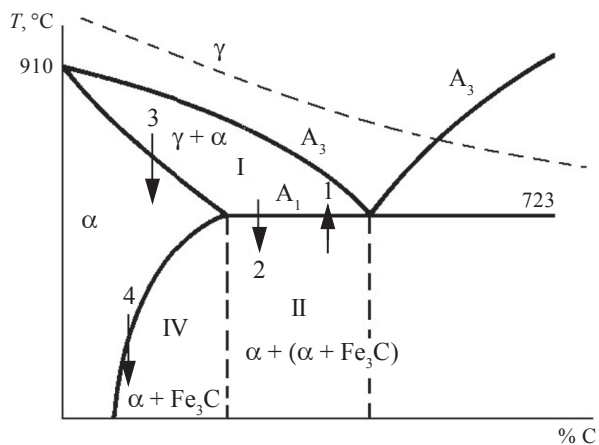


Рис. 4.44. Схема термообработки сталей

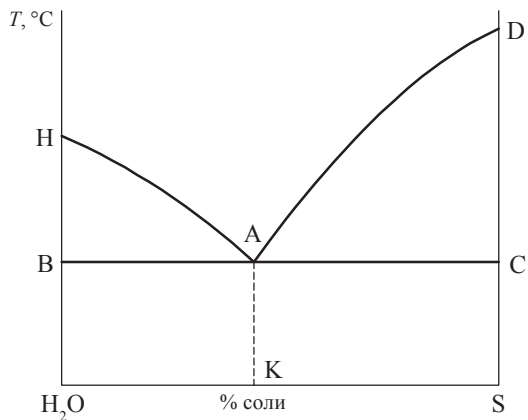


Рис. 4.45. Диаграмма растворимости двойной системы

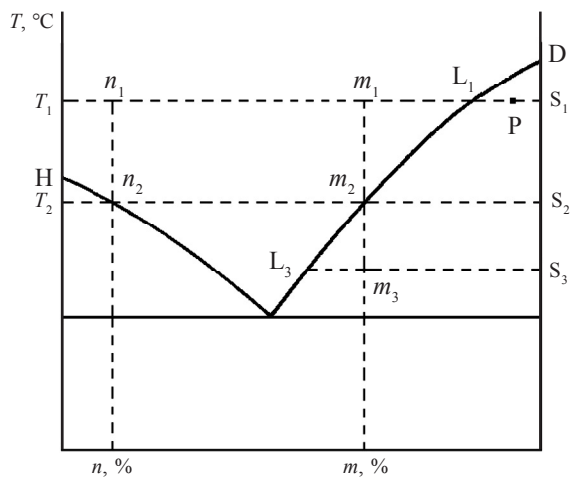


Рис. 4.46. Схема изотермической и политермической кристаллизации в двойной системе

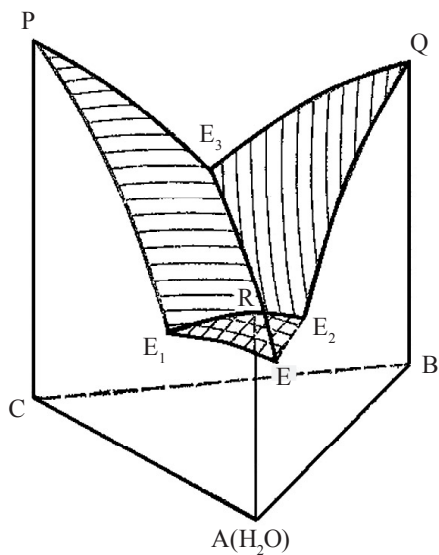


Рис. 4.47. Диаграмма растворимости тройной системы

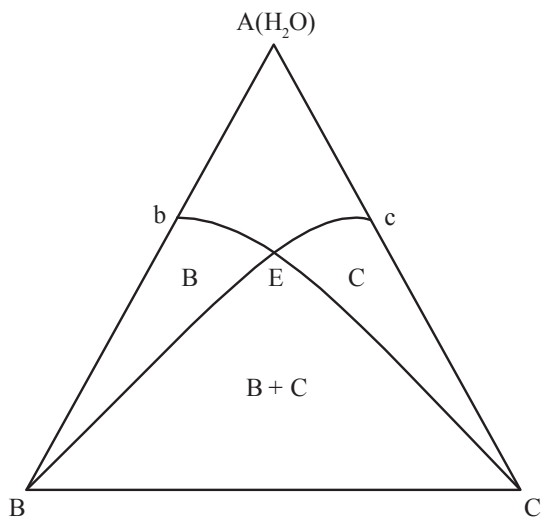


Рис. 4.48. Изотермические срезы в тройной диаграмме растворимости

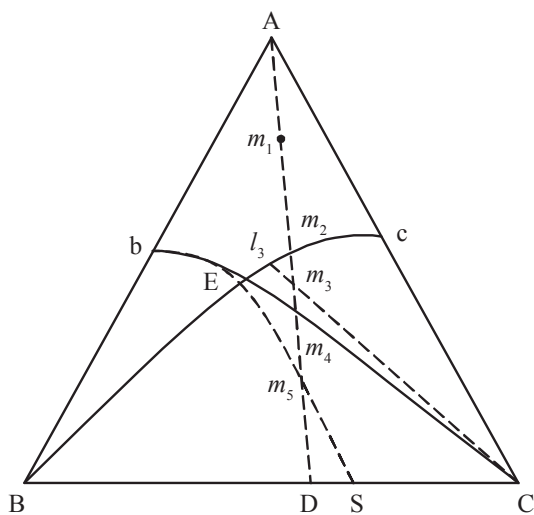


Рис. 4.49. Путь кристаллизации в тройной системе

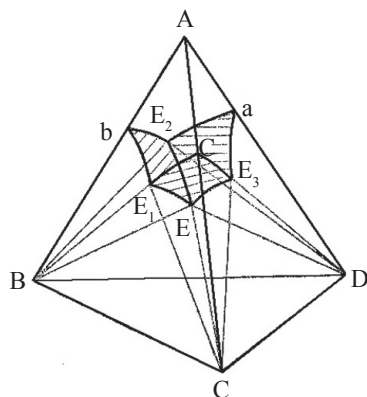


Рис. 4.50. Диаграмма растворимости четвертной системы

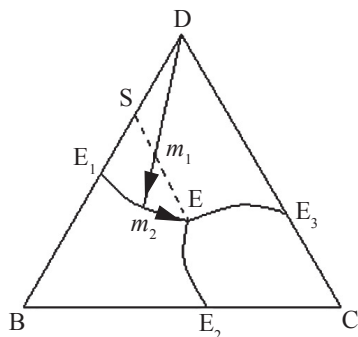


Рис. 4.51. Путь кристаллизации в четвертной системе

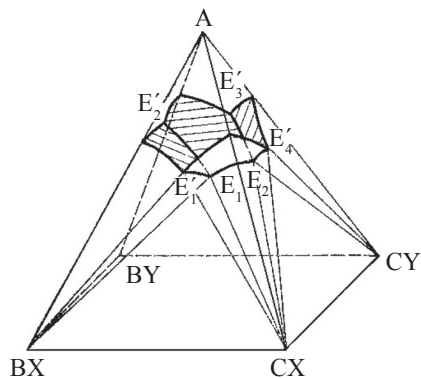


Рис. 4.52. Диаграмма растворимости четвертной взаимной системы

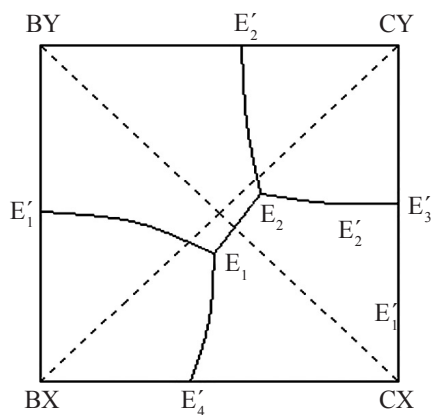


Рис. 4.53. Изотермическое сечение четвертной взаимной системы

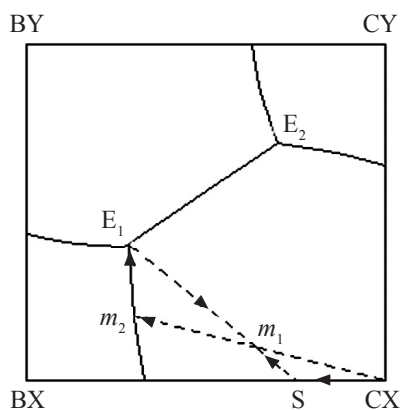


Рис. 4.54. Путь кристаллизации в четвертной взаимной системе

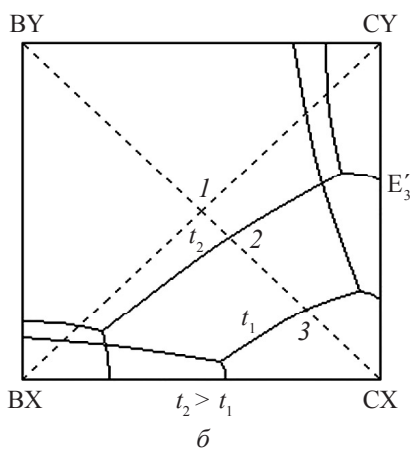
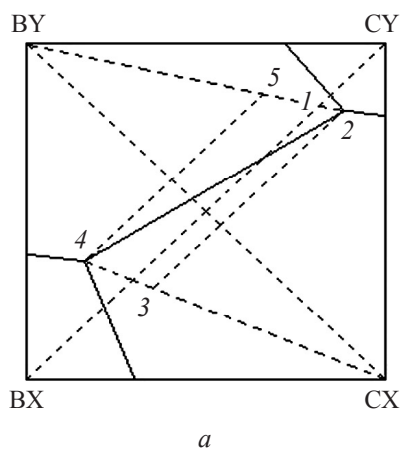


Рис. 4.55. Схема обменного разложения солей:
a – изотермический процесс; *б* – политермический процесс

К теме 4

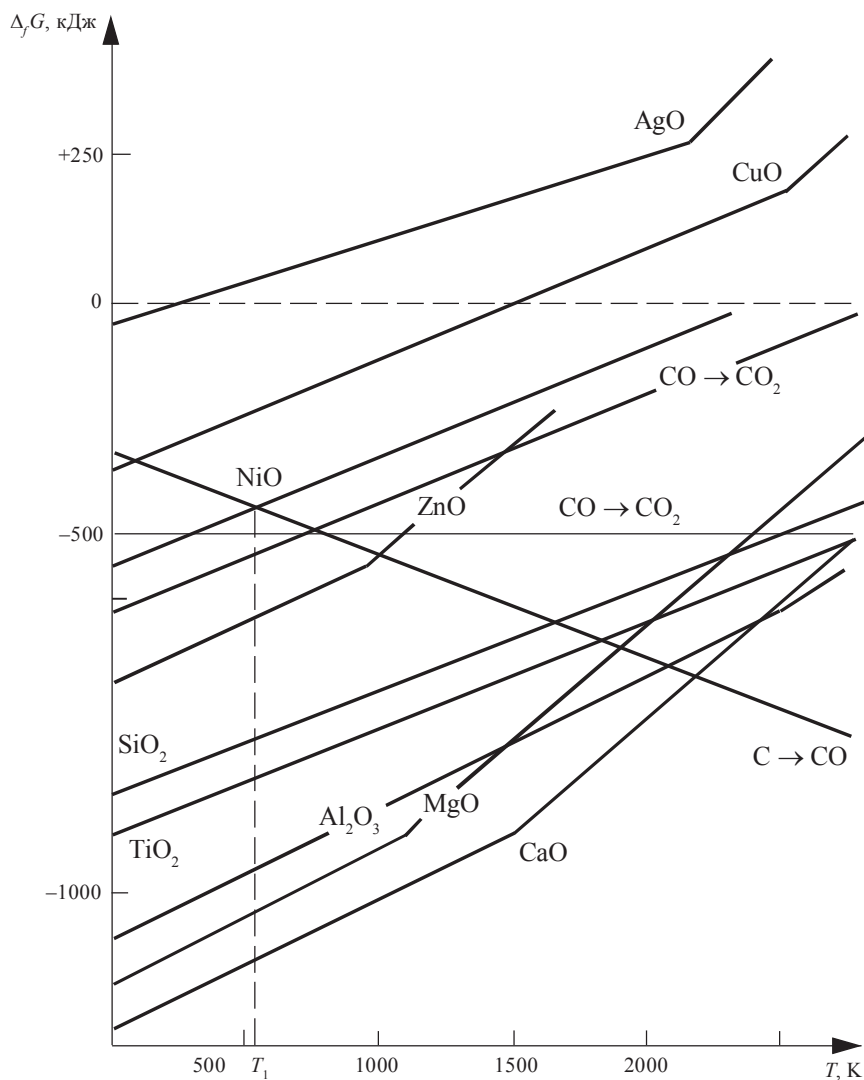


Рис. 4.56. Диаграмма Эллингема

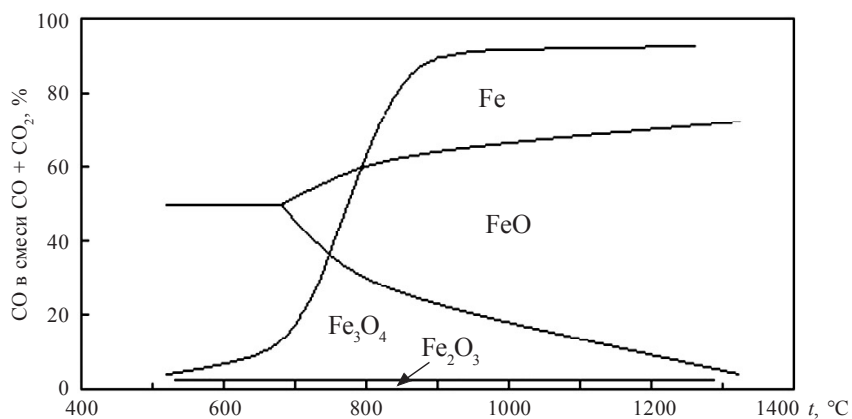


Рис. 4.57. Схема последовательного восстановления оксидов железа

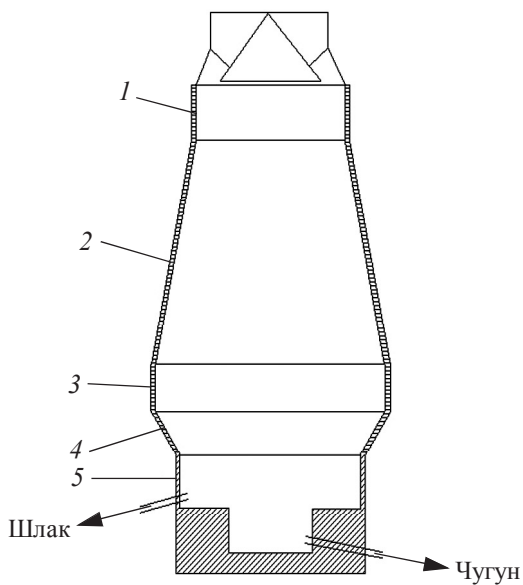


Рис. 4.58. Схема доменной печи:
1 – колошник; 2 – шахта; 3 – распар; 4 – запечники; 5 – горн

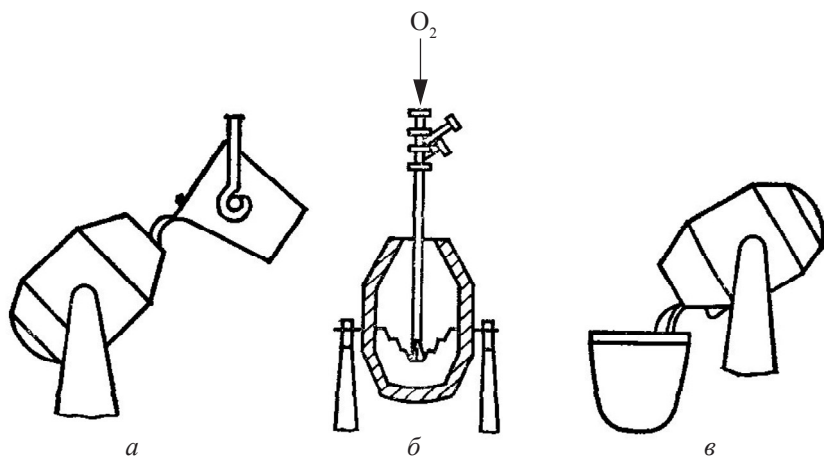


Рис. 4.59. Схема основных технологических операций конвертерного производства стали:
a – залив чугуна; *б* – продувка кислорода; *в* – разлив стали

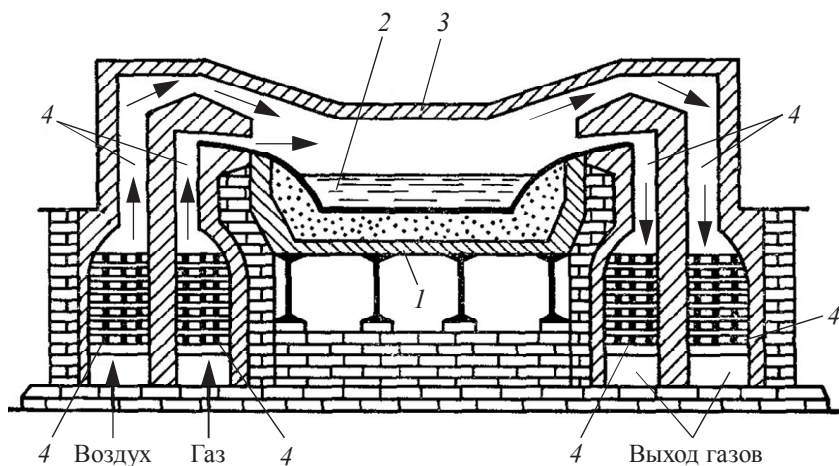


Рис. 4.60. Схема мартеновской печи:
1 – под; *2* – расплав; *3* – свод; *4* – регенераторы

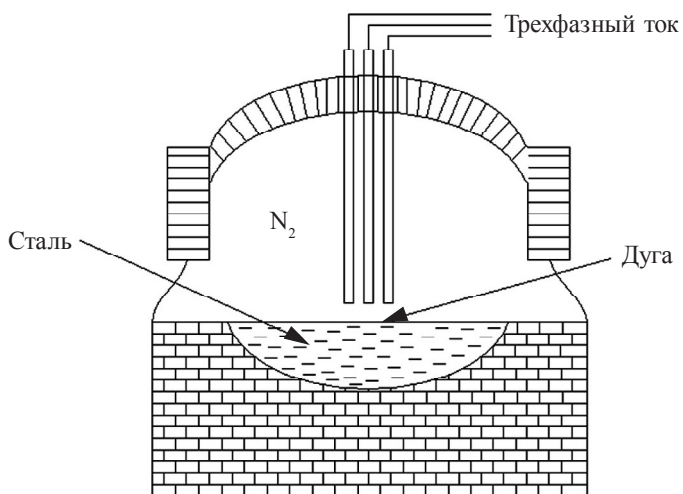


Рис. 4.61. Схема электропечи

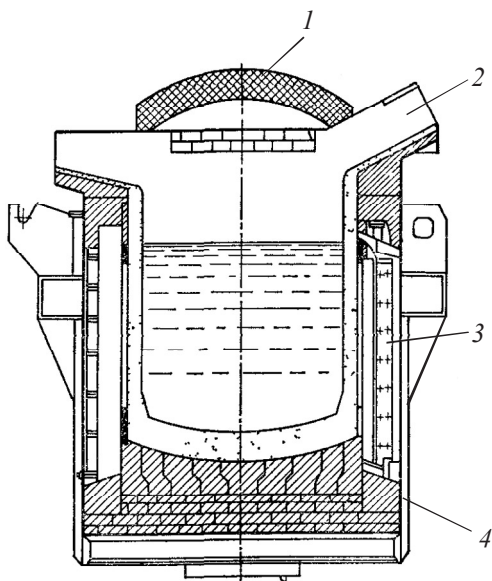


Рис. 4.62. Схема индукционной печи:
1 – крышка; 2 – сливное отверстие; 3 – индуктор; 4 – корпус

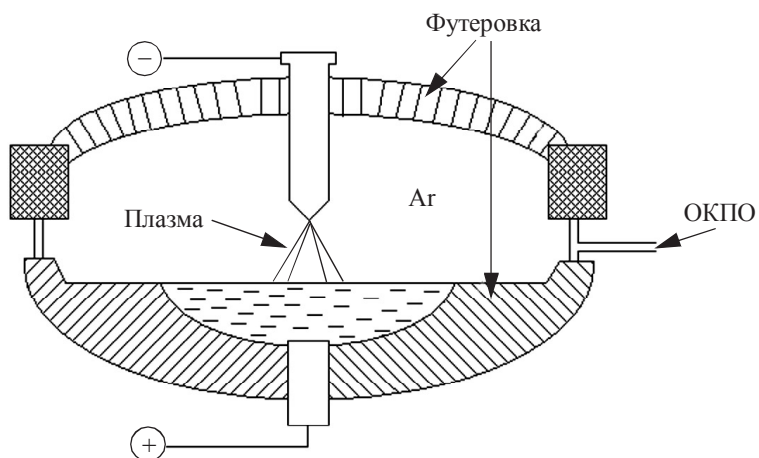


Рис. 4.63. Схема плазменной печи

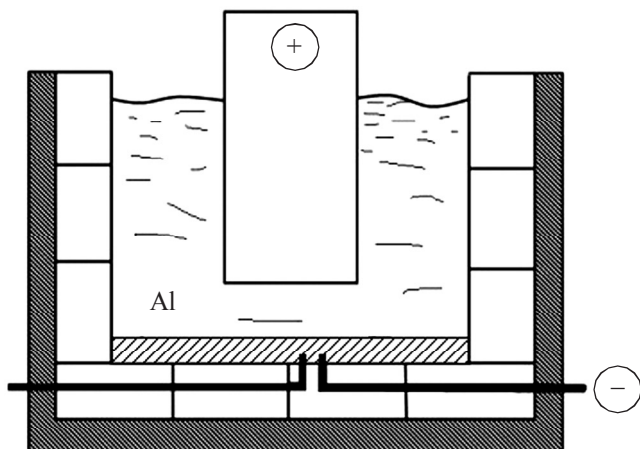


Рис. 4.64. Схема электролизера для получения алюминия

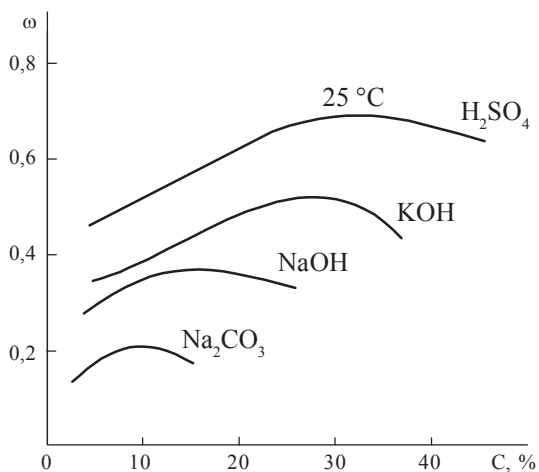


Рис. 4.65. Зависимость электропроводности электролитов для получения водорода от состава

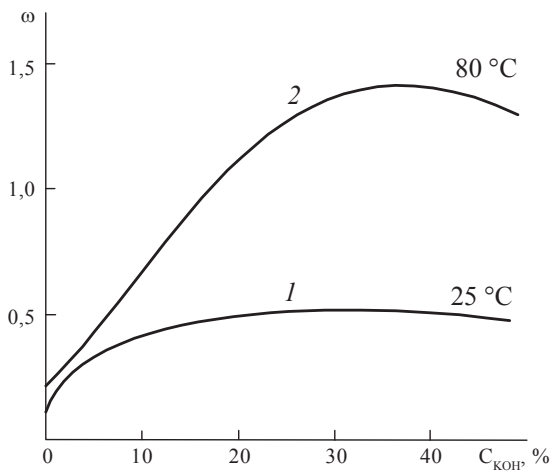


Рис. 4.66. Зависимость электропроводности раствора гидроксида калия от состава при:
1 – 25 °C; 2 – 80 °C

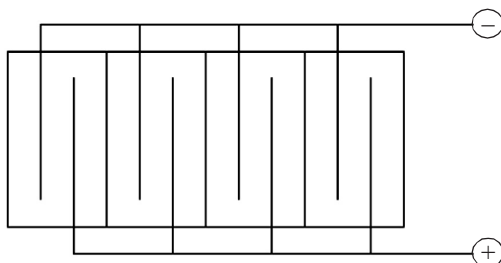


Рис. 4.67. Схема монополярного электролизера

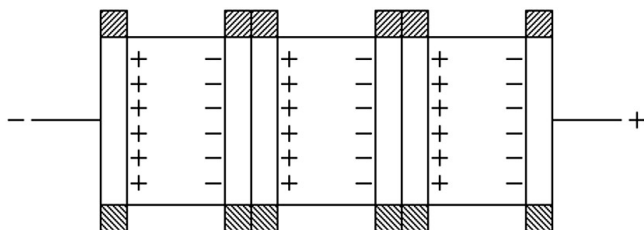


Рис. 4.68. Схема биполярного электролизера

К теме 5

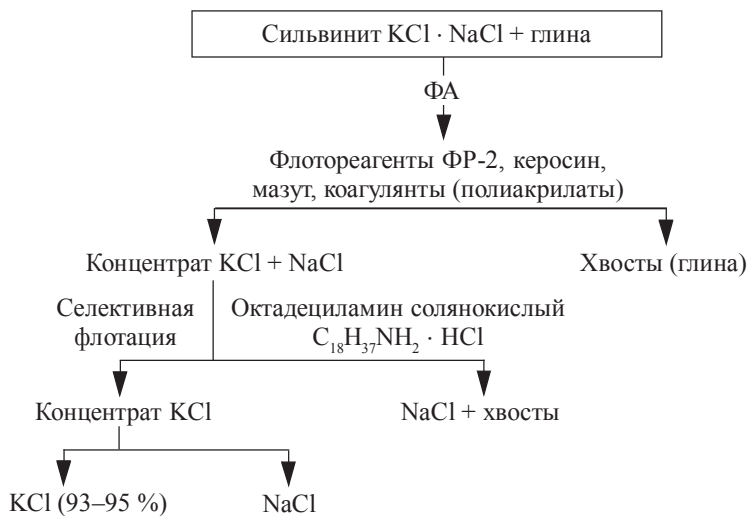


Рис. 4.69. Схема флотационного получения хлорида калия

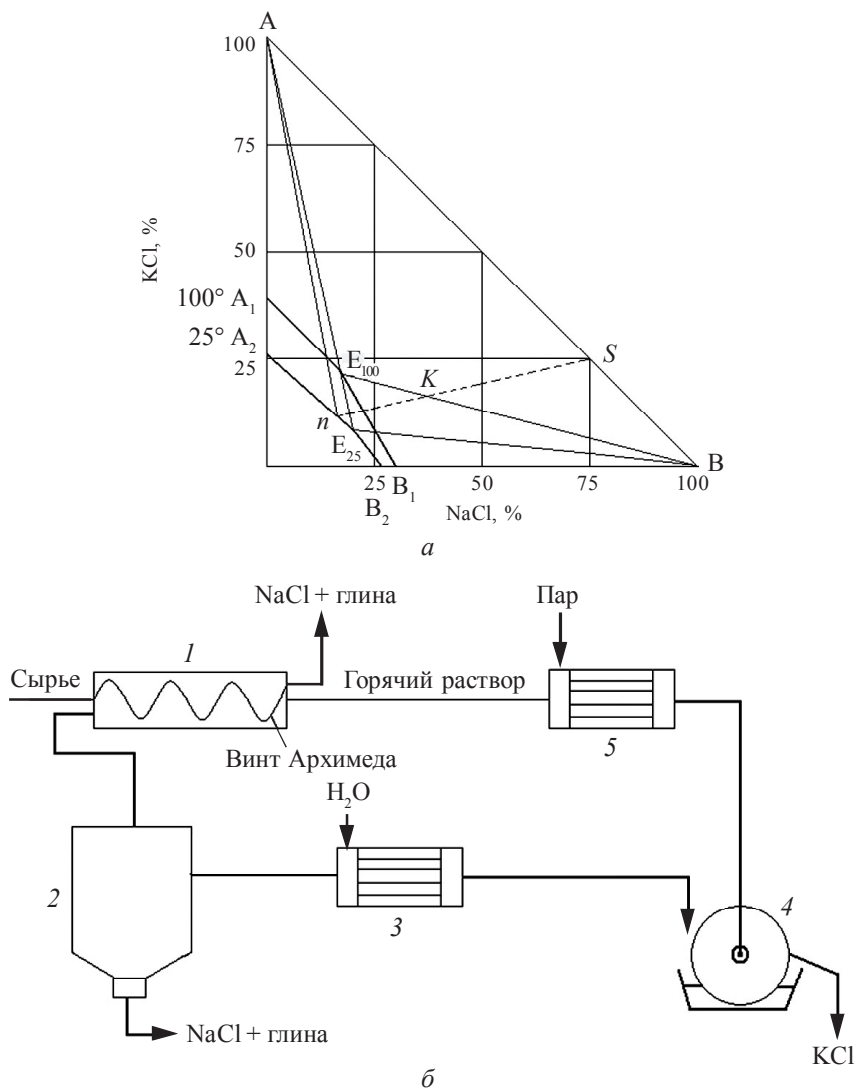


Рис. 4.70. Получение хлорида калия методом галлургии:

a – диаграмма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$;

b – технологическая схема:

1 – шнековый разлагатель; 2 – отстойник; 3 – теплообменник; 4 – фильтр;

5 – теплообменник

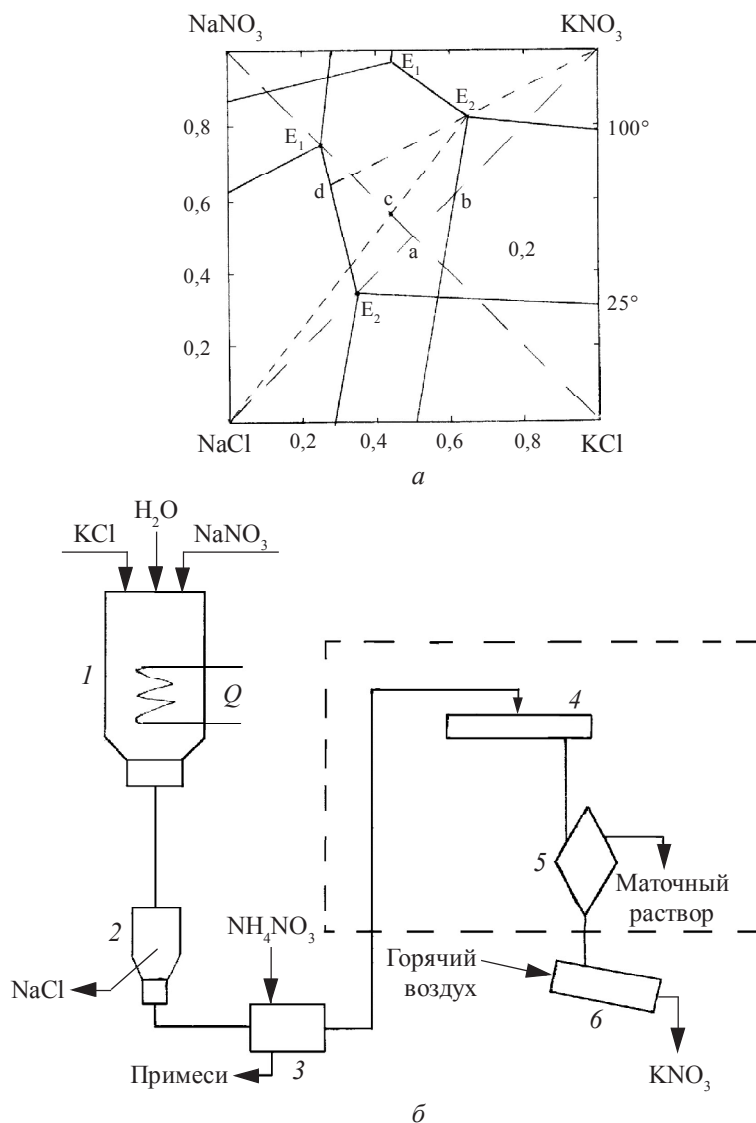


Рис. 4.71. Получение нитрата калия обменным разложением солей:
a – диаграмма растворимости системы $\text{KCl} - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$;
б – технологическая схема: 1 – разлагатель; 2 – фильтр; 3 – приемный бак;
 4 – кристаллизатор; 5 – фильтр; 6 – сушилка

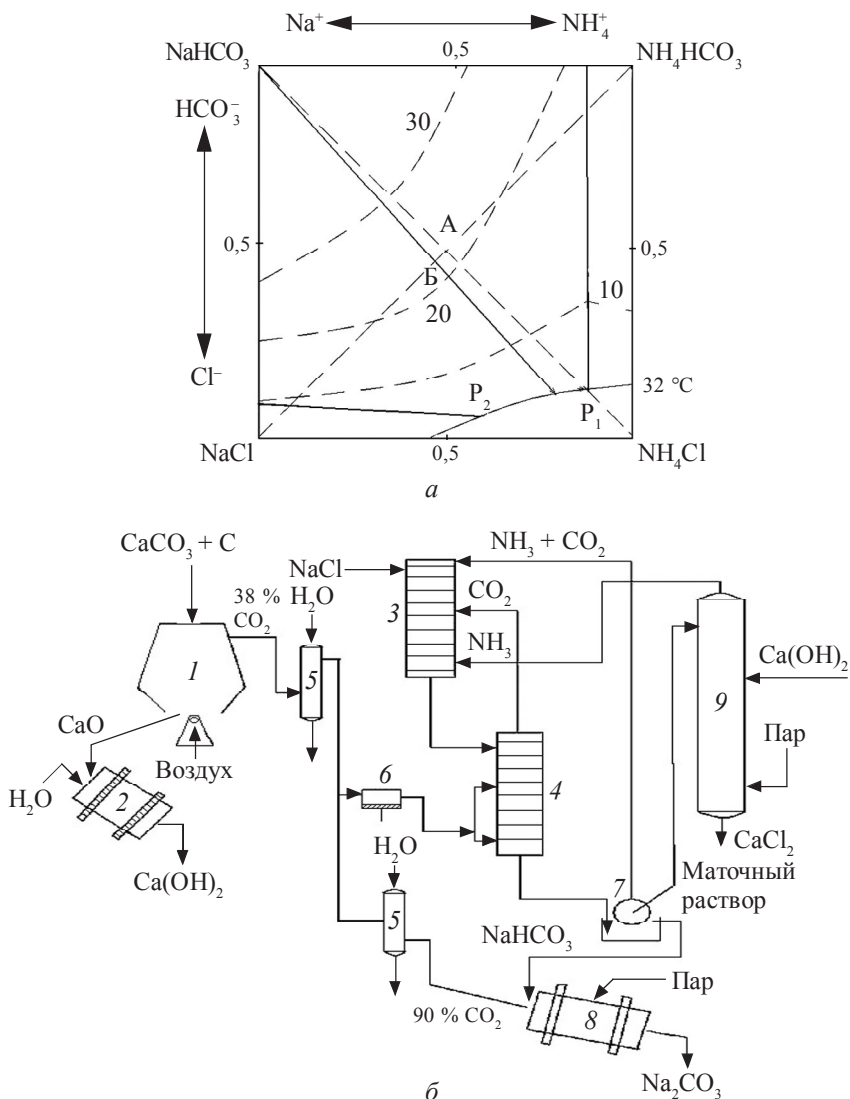


Рис. 4.72. Получение кальцинированной соды:

a – диаграмма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$;
б – технологическая схема: 1 – печь; 2 – гаситель извести; 3 – аммонизационная колонна; 4 – карбонизационная колонна; 5 – промывные колонны; 6 – компрессор; 7 – фильтр; 8 – печь кальцинации; 9 – регенерационная колонна

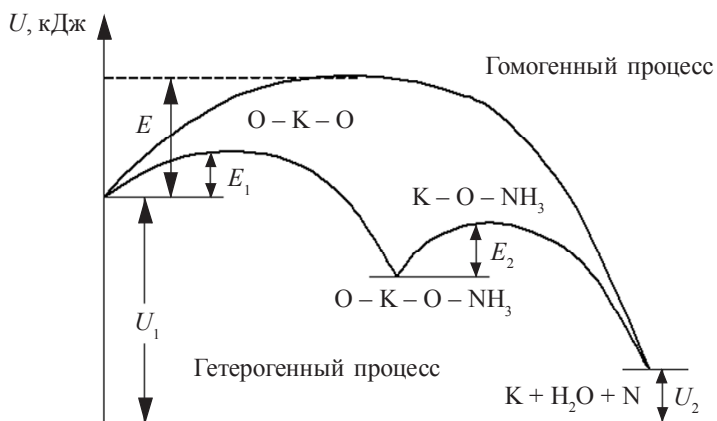


Рис. 4.73. Энергетическая диаграмма окисления аммиака

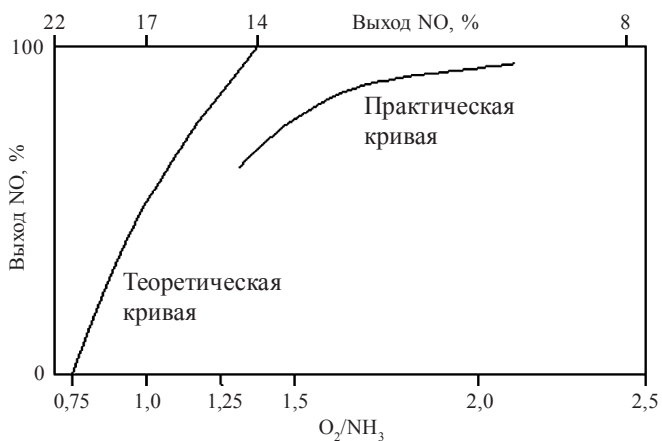


Рис. 4.74. Зависимость выхода NO от соотношения O_2/NO

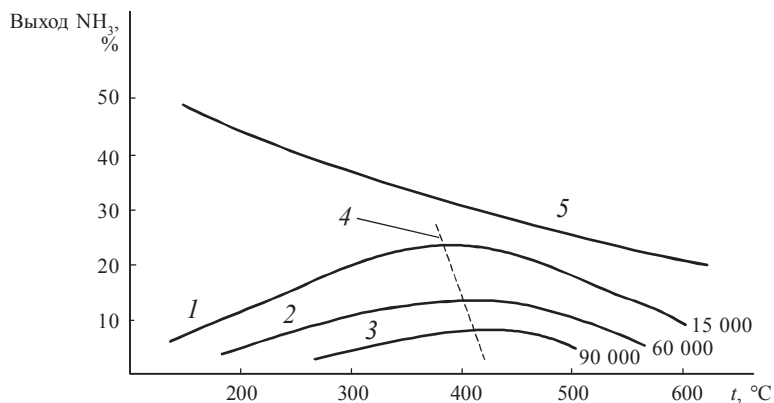


Рис. 4.75. Зависимость выхода аммиака от объемной скорости газовой смеси над катализатором:

1–3 – неравновесные кривые; 4 – линия оптимальных температур;
5 – равновесная кривая

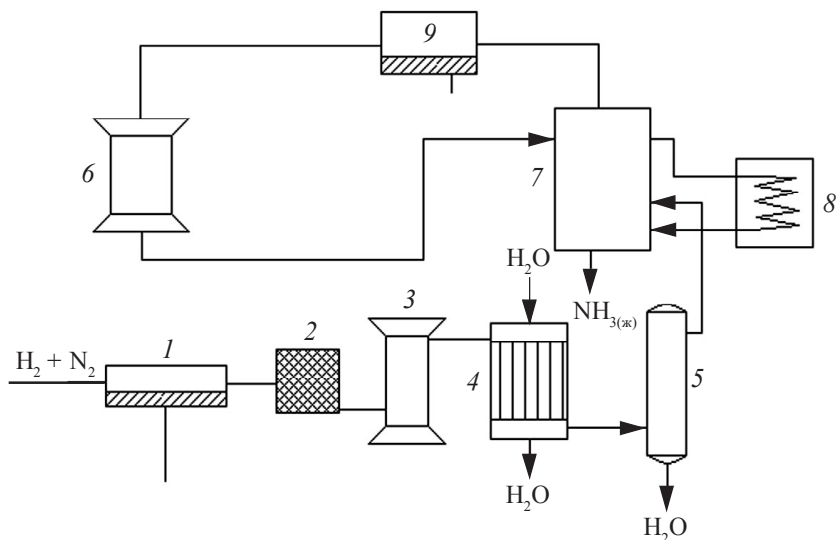


Рис. 4.76. Технологическая схема синтеза аммиака:

1 – компрессор; 2 – маслоотделитель; 3 – колонна предкатализа; 4 – теплообменник;
5 – отделитель примесей; 6 – колонна катализа; 7 – отделитель аммиака;
8 – холодильник; 9 – компрессор

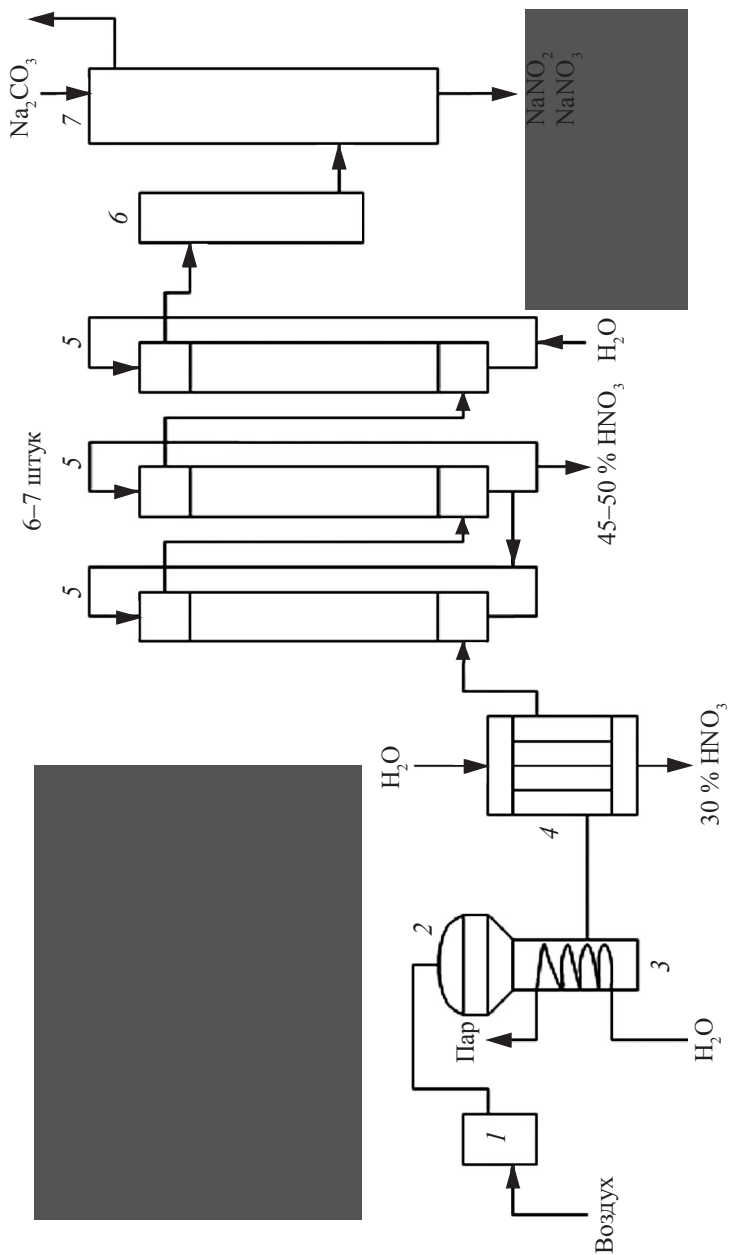


Рис. 4.77. Технологическая схема производства азотной кислоты:

1 – смеситель; 2 – реактор; 3 – котел-утилизатор; 4 – первичный абсорбер; 5 – абсорбционные колонны; 6 – теплообменник; 7 – абсорбер нитрозных газов

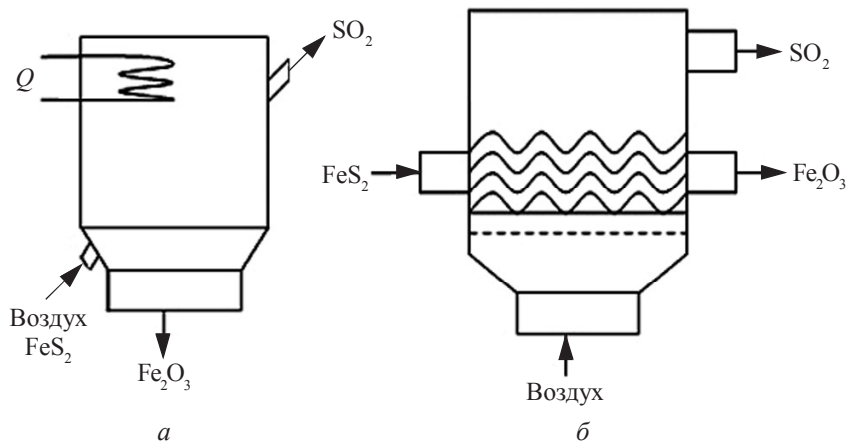


Рис. 4.78. Схема печи кипящего слоя для обжига колчедана:
a – печь пылевидного обжига; *б* – печь кипящего слоя

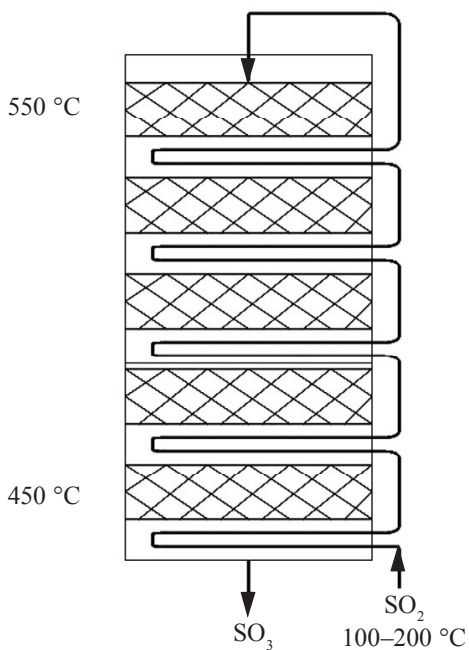


Рис. 4.79. Схема контактного аппарата окисления диоксида серы

К теме 6

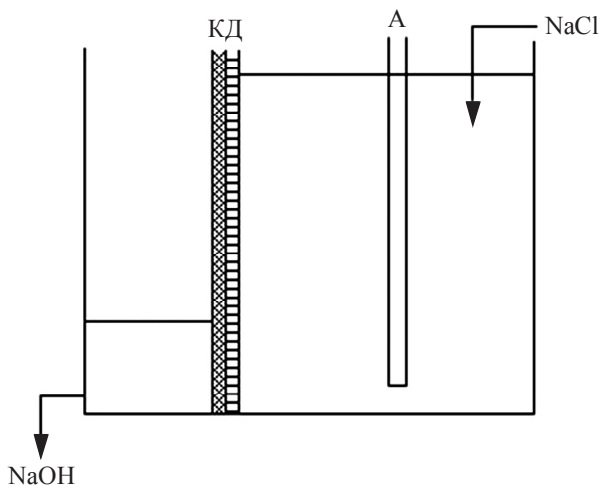


Рис. 4.80. Схема проточного электролизера с твердым катодом для получения хлора и щелочи

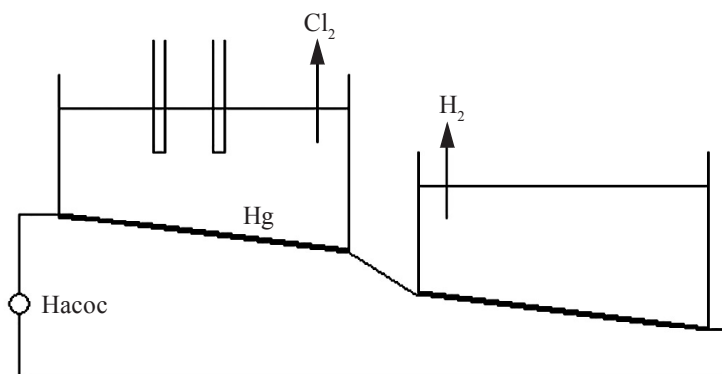


Рис. 4.81. Схема получения хлора и щелочи электролизом раствора хлорида натрия с жидким катодом

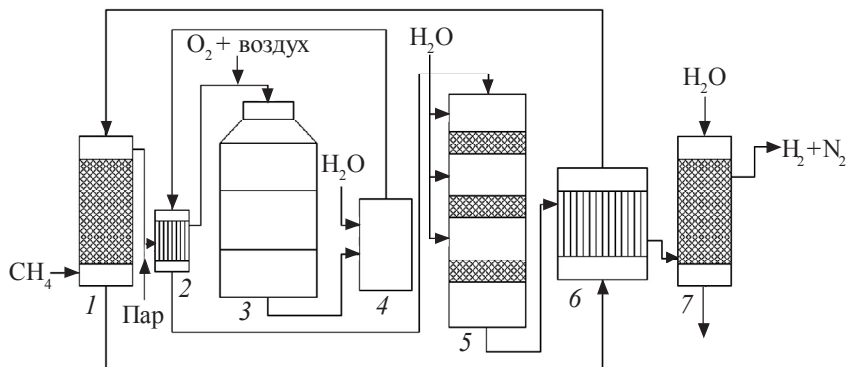


Рис. 4.82. Схема конверсионной установки получения водорода из метана:

1 – сатуратор; 2 – теплообменник; 3 – конвертер метана; 4 – увлажнитель; 5 – конвертер монооксида углерода; 6 – теплообменник; 7 – промыватель

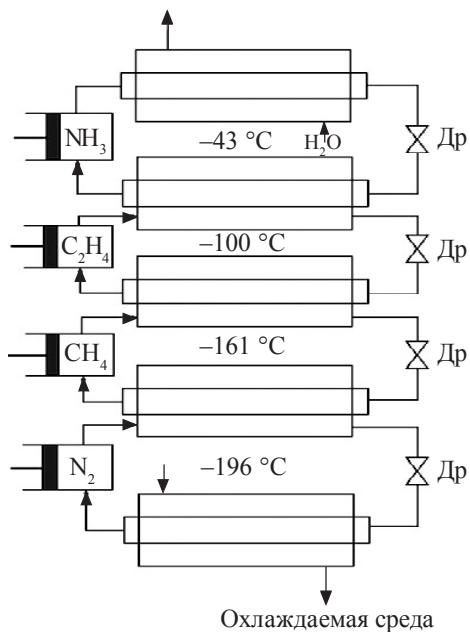


Рис. 4.83. Схема каскадного метода получения водорода из газовых смесей

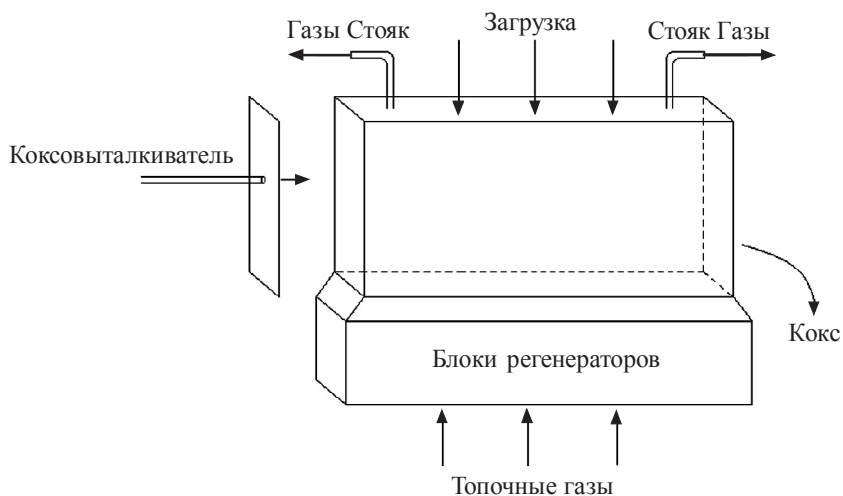


Рис. 4.84. Схема коксовой камеры

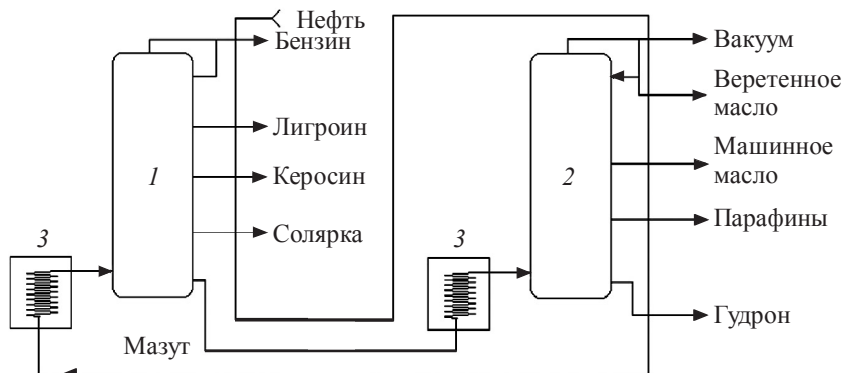


Рис. 4.85. Двухступенчатая схема переработки нефти:

1 – ректификационная колонна; 2 – вакуумная ректификационная колонна;
3 – теплообменники

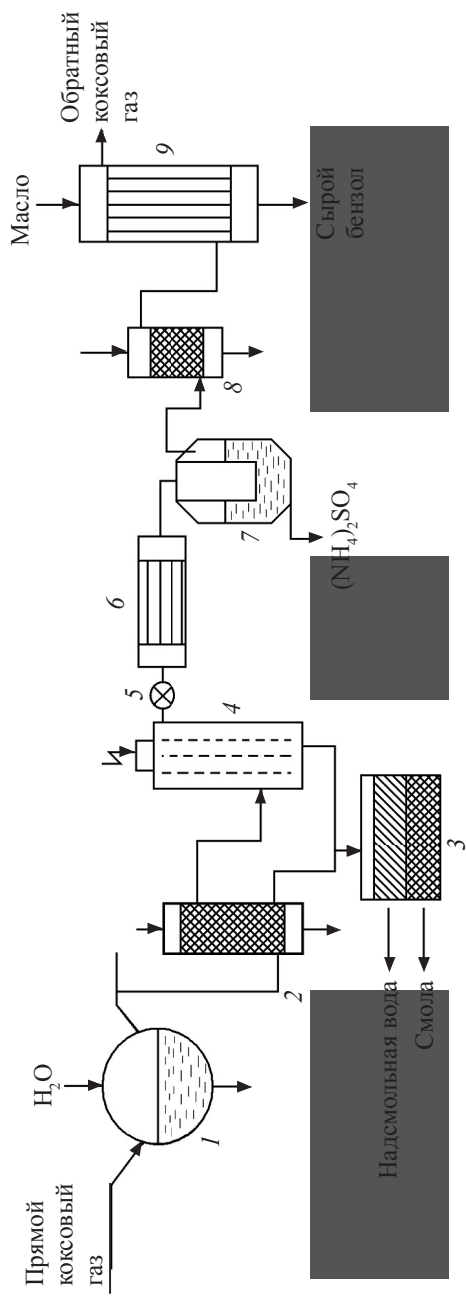


Рис. 4.86. Схема переработки прямого коксового газа:

1 – накопительный резервуар; 2 – теплообменник; 3 – отстойник; 4 – электрофильтр; 5 – насос; 6 – теплообменник; 7 – сатуратор; 8 – абсорбер

5. ИЗБРАННЫЕ ТЕМЫ КУРСА «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»

Тема 1

Экстрактивная ректификация

Экстрактивная ректификация применяется для разделения смеси жидкостей, имеющих близкую $t_{\text{кип}}$, с использованием разделяющего реагента (рис. 5.1).

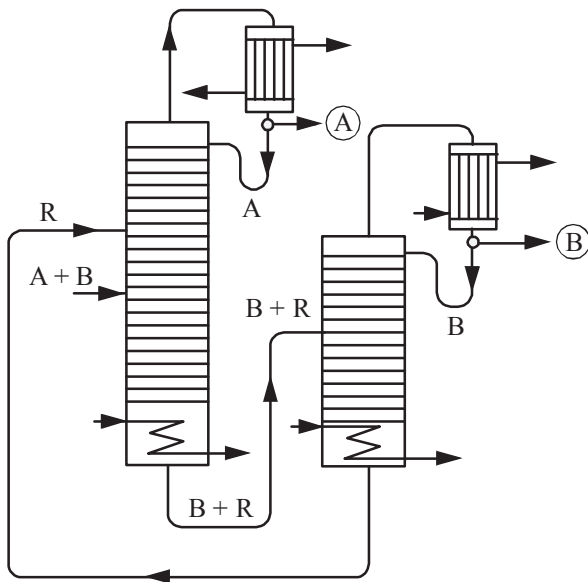


Рис. 5.1. Схема экстрактивной ректификации

Так, например, для ректификации смеси метилциклогексана (А) ($t_{\text{кип}} = 101\text{ }^{\circ}\text{C}$) и толуола (В) ($t_{\text{кип}} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$) в качестве разделяющего агента используют анилин (R). Установка состоит из двух обычных

ректификационных колонн, в первую из которых на верхнюю тарелку укрепляющей части вводят поток разделяющего агента. Он растворяется в потоке флегмы, повышая интенсивность отгона низкокипящего компонента (НКК), увлекая вниз, как бы экстрагируя высококипящий компонент (ВКК). Кубовая жидкость первой колонны представляет собой смесь $B + R$, которую разделяют во 2-й колонне, откуда кубовый остаток идет снова на 1-ю колонну.

Тема 2

Азеотропная ректификация

Азеотропная ректификация применяется для разделения жидкостей, дающих азеотропы, с добавлением разделяющего реагента, дающего свои азеотропы с одним или обоими компонентами исходной смеси (рис. 5.2).

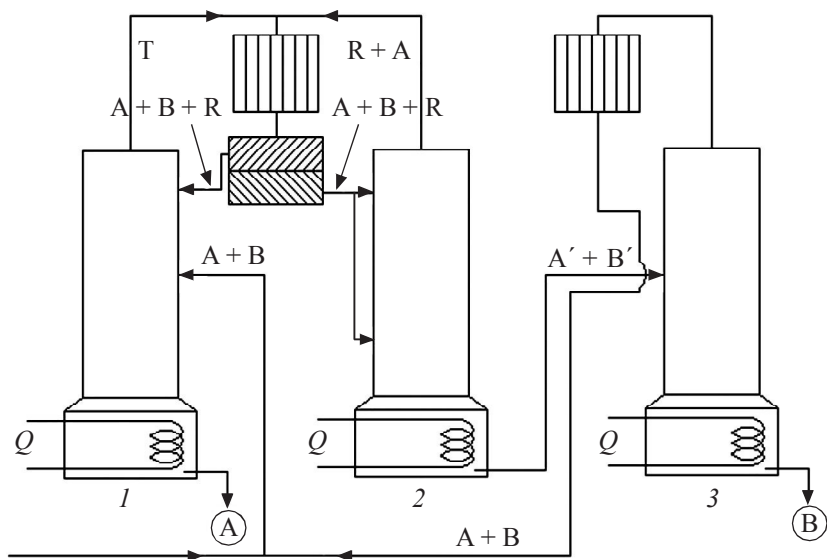


Рис. 5.2. Схема азеотропной ректификации (описание в тексте)

Например, для получения 100 %-ного спирта перегоняют смесь $C_2H_5OH(A) - H_2O(B)$ с бензолом (R). Тройной азеотроп Б – Э – $H_2O(T)$ имеет $t_{кип} = 65\text{ }^{\circ}C$, у Э – $H_2O - 78\text{ }^{\circ}C$. Установка состоит из трех колонн: азеотропной (1), отгонной (2) и укрепляющей (3). Из адсорбционной колонны, куда поступают 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 два 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) поступает на питающую тарелку укрепляющей колонны. Дистиллят укрепляющей колонны (96 % А + 4 % H_2O) смешивается с исходным азеотропом, а кубовый остаток представляет собой воду (В).

Тема 3

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:

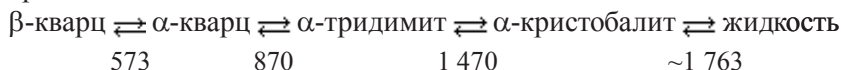
1. Огнеупорность – температура разложения изделий.
2. Механическая прочность.
3. Термическая устойчивость – сопротивление к резким перепадам температуры.
4. Химическая стойкость – стойкость к воздействию химических реагентов.

Огнеупорные изделия изготавливаются из смеси различных компонентов, которые не имеют определенной температуры плавления, так как переходят из твердого состояния в жидкое в интервале температур.

Сырьем для производства огнеупоров являются:

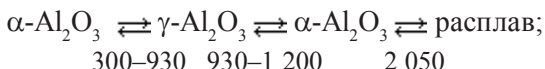
1) SiO_2 – кремнезем.

В зависимости от температуры ($^{\circ}\text{C}$) протекают следующие превращения:



2) Al_2O_3 – глинозем.

Наиболее устойчивые модификации:



$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – кубическая решетка;

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – ромбоэдрическая решетка.

3) CaO , MgO .

Простые огнеупоры

Все простые огнеупорные материалы получают исходя из диаграмм $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ (рис. 5.3, 5.4).

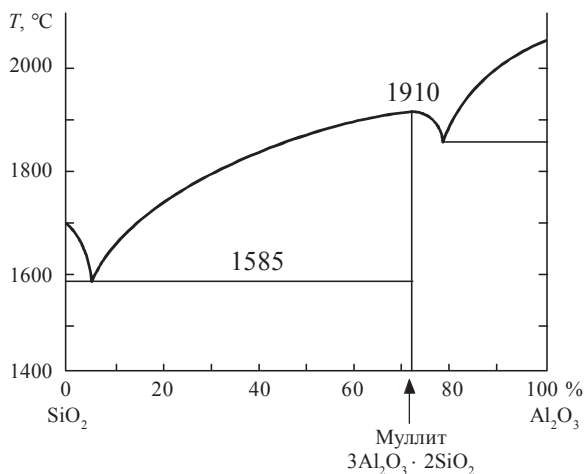


Рис. 5.3. Диаграмма состояния $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$

Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ обладает высокой химической стойкостью и огнеупорностью ($t_{\text{пл}} = 1\,910^{\circ}\text{C}$).

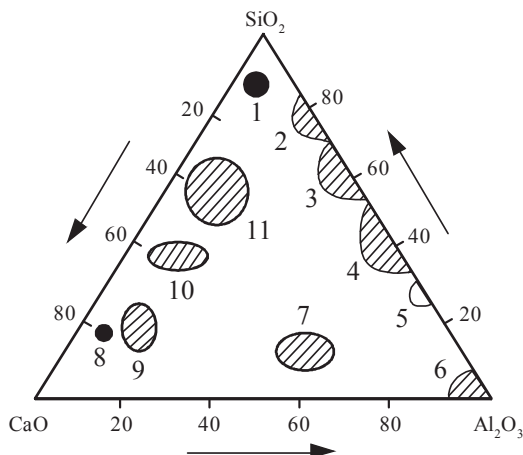


Рис. 5.4. Схема диаграммы состояния $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$

Все простые огнеупорные материалы в соответствии с этими диаграммами делятся на следующие группы:

1. Динас: $\text{SiO}_2 - 96 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \%$, $\text{CaO} - 2 \%$, огнеупорность $1\ 690 - 1\ 720\ ^\circ\text{C}$.

2. Полукислые огнеупоры: $\text{SiO}_2 - \sim 80 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \sim 20 \%$, огнеупорность $1\ 630 - 1\ 700\ ^\circ\text{C}$.

3. Шамот: $\text{SiO}_2 - 60 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40 \%$, огнеупорность $1\ 600 - 1\ 770\ ^\circ\text{C}$.

4. Высокоглиноземистые огнеупоры: $\text{SiO}_2 - 40 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 60 \%$.

5. Плавленный муллит: $\text{SiO}_2 - 28 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 72 \%$.

6. Корундовые огнеупоры, огнеупорность $> 1\ 950\ ^\circ\text{C}$.

7. Глиноземный цемент: $\text{SiO}_2 - 10 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 50 \%$, $\text{CaO} - 40 \%$.

8. Известковые огнеупоры: $\text{SiO}_2 - 22 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3 \%$, $\text{CaO} - 70 \%$.

9. Портландцемент: $\text{SiO}_2 - 20 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10 \%$, $\text{CaO} - 70 \%$.

10. Основные шлаки.

11. Кислые шлаки.

Магнезиальные огнеупоры

Они представляют собой высокоогнеупорные материалы, содержащие не менее 90% MgO . При хорошей огнеупорности (до $1\ 900 - 2\ 000\ ^\circ\text{C}$) они обладают низкой термостойкостью. Однако чистая переплавленная в электропечах MgO обладает высокой

огнеупорностью (до 2 800 °С), высокой термостойкостью и химической стойкостью к расплавленным силикатам.

Специальные огнеупоры

К специальным огнеупорам относятся:

1. Хромомагнезитовые (Cr_2O_3 , MgO , SiO_2), огнеупорность ~2000 °С. Используют при кладке сводов мартеновских печей и тиглей для плавки металлов.

2. Углеродистые огнеупоры. Изготовлены из графита. В восстановительной среде выдерживают до 3 500 °С, не разъедаются шлаками и силикатами.

3. Карборунд – технический SiC , огнеупорность до 2 500 °С. Применяются для плавления кварца, изготовления нагревателей в электропечах.

4. Изделия из ZrO_2 , огнеупорность до 2 000 °С. Применяются тигли из ZrO_2 для плавления кислых и щелочных расплавов.

5. Нитриды и карбиды некоторых элементов. Это особо огнеупорные материалы.

BN – 3 000 °С

$\text{TaC} + \text{ZrC}$ – 3 900 °С

$\text{TiC} + \text{TiN}$ – 3 200 °С

$\text{TaC} + \text{HgC}$ – 4 200 °С

Тема 4

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. Возможность устранить последствия перегрева деталей.

3. Большие различия между свойствами поверхности и сердцевины.

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 (окислирование, 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 °С. За 4–6 ч 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 °С. Цементацию проводят так, чтобы концентрация С 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, так как размеры деталей практически не изменяются. Азотирование проводят в закрытой печи при 500–600 °С в атмосфере NH_3 . На поверхности образуются нитридные фазы переменного состава. Для получения слоя 0,5 мм необходимо 30–40 ч (низкая температура).

3. Цианирование (нитроцементация) – насыщение поверхности С 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 °С. 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).

Тема 5

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 наполнителя композиты подразделяют на:

- волокнистые (волокна и нитевидные кристаллы);
- слоистые (пленки, пластинки, слоистые наполнители);
- объемные;
- дисперсные (наполнители – тонкодисперсные частицы).

Матрицы в композитах обеспечивают монолитность материала, передачу и распределение напряжения в наполнителе, определяют тепло-, влаго-, огне- и химстойкость.

Области использования: конструкционные, теплозащитные, антифрикционные, электротехнические материалы, машиностроение, металлургия, спортивное снаряжение.

Способы изготовления композитов

Существуют следующие 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 пресование.

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 композитов

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 °С. Армирование проволокой из молибдено- и вольфрамоникелевых сплавов повысит их жаропрочность на 200–300 °С (до 1 300–1 350 °С).

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.

Тема 6

Глубокое охлаждение газов

Все циклы глубокого охлаждения можно изобразить с помощью T - S -диаграммы (температура – энтропия), $Q = T\Delta S$ (рис. 5.5).

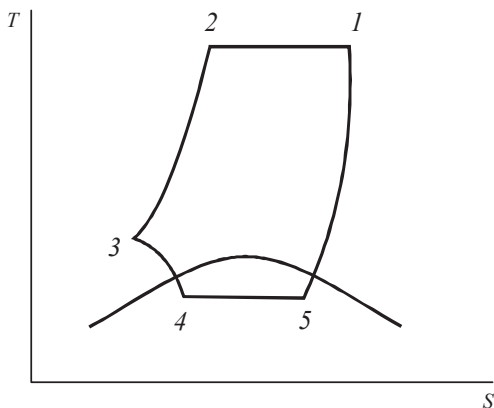


Рис. 5.5. T - S -диаграмма процесса дросселирования:

1–2 – изотермическое сжатие; 2–3 – изобарическое охлаждение; 3–4 – изоэнтальпийное дросселирование; 4–5 – изотермическое испарение жидкости; 5–1 – изобарическое нагревание

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 (рис. 5.6). При таком цикле протекают следующие физические процессы.

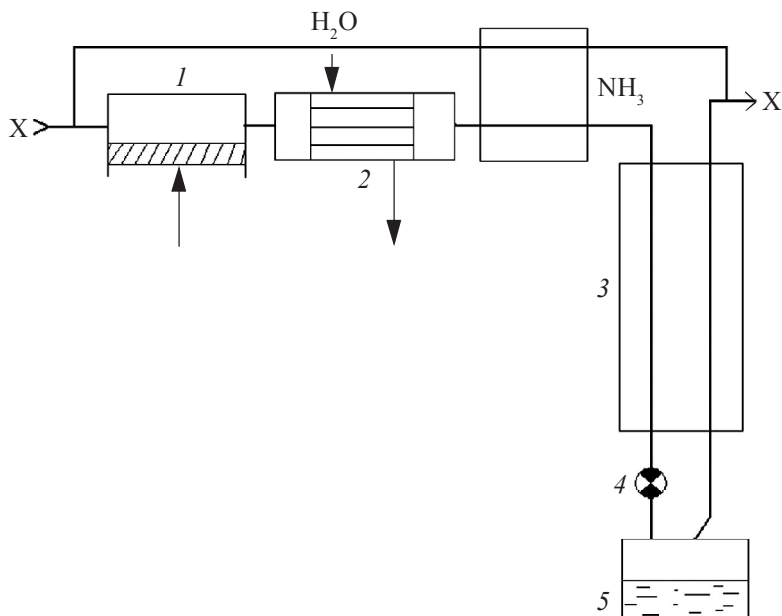


Рис. 5.6. Схема цикла Линде:

1 – компрессор; 2 – холодильник; 3 – теплообменник; 4 – дросель;
5 – отделитель жидкости

При изотермическом сжатии мы отводим тепло с охлаждающей водой, эквивалентное: 1) внешней работе сжатия; 2) возникающее за счет 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, и этот цикл станет неэкономичным.

В случае предварительного охлаждения воздуха до $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ при поглощении аммиачной холодильной установки цикл становится более экономичным.

Цикл среднего давления с детандером (цикл Клода)

Еще более экономичный цикл получается при расширении части газа с отдачей внешней работы и использовании этого холода для охлаждения сжатого газа (рис. 5.7).

Воздух сжимается в компрессоре до 40–60 атм, охлаждается в холодильнике и теплообменнике Π_1 . Выходящий из Π_1 воздух делится на две части. Одна часть (1–М) поступает в детандер, расширяется до атмосферного давления (3–4). Вторая часть (М) охлаждается в теплообменниках Π_2 и Π_3 (3–5) и дросселирует (5–6). Образующиеся после отделения жидкости пары соединяются с воздухом из детандера и охлаждают исходный воздух в Π_1 и Π_2 (7–1).

Регенеративный цикл с турбодетандером (цикл Капицы) и изоэнтروпийным расширением

В настоящее время большая часть установок по сжижению воздуха работают по циклу низкого давления с турбодетандером (цикл П. Л. Капицы). Его схема почти такая же, как и у цикла среднего давления (рис. 5.8). 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 $-158\text{ }^{\circ}\text{C}$ проходит через направляющие сопла на лопатки, расширяется, раскручивает турбину и охлаждается до $-188\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Исходная смесь сжимается (1–2) турбокомпрессором и охлаждается (2–3) в теплообменнике. Охлажденный газ поступает на два потока. Один – в ожижитель, где охлаждается и конденсируется

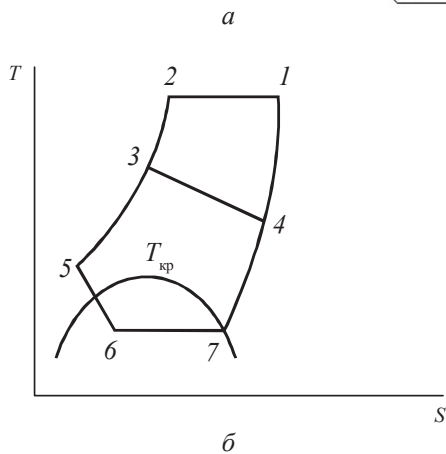
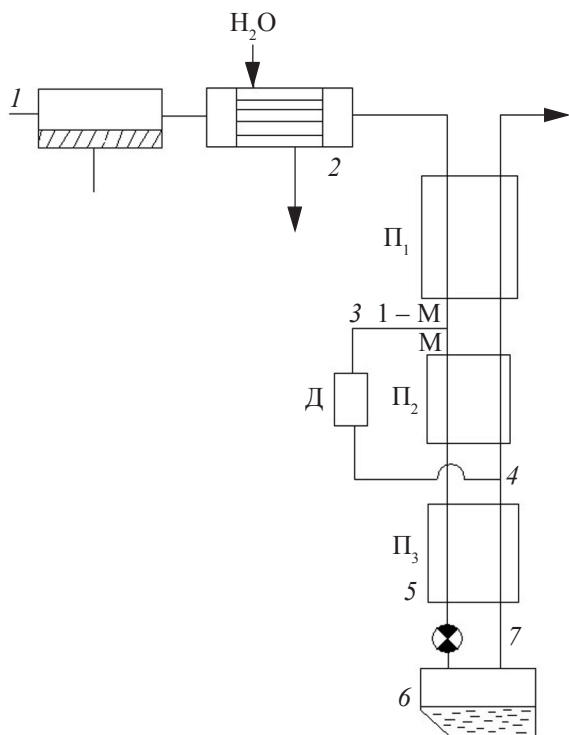


Рис. 5.7. Схема цикла Клода:
 а – цикл Клода; б – $T-S$ -диаграмма (описание в тексте)

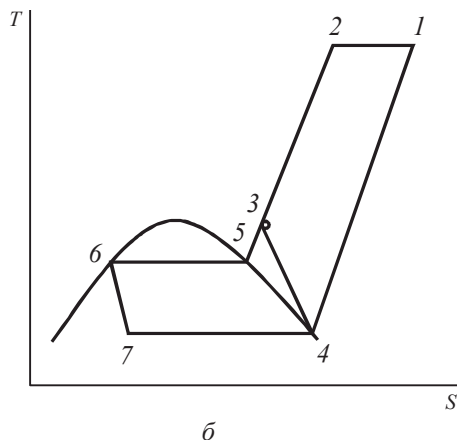
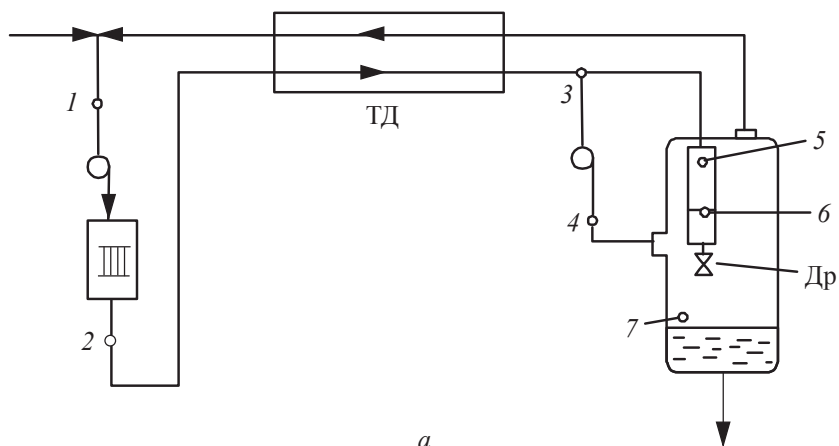


Рис. 5.8. Схема цикла Капицы:

а – цикл Капицы; б – T - S -диаграмма (описание в тексте)

(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 (ТД). Охлажденный после ТД газ направляется на охлаждение очистителя и далее в теплообменник (4–1). Турбина вырабатывает электрический ток, КПД ~80–82 %.

Тема 7

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 ее можно разделить ректификацией (см. таблицу).

Состав воздуха

Компонент	Содержание, об. %	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
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.

Однако разделение смеси простой дистилляцией дает 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 при -196°C ; 5 атм при -178°C ; 10 атм при -170°C).

Аппарат состоит из трех основных частей (рис. 5.9): 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

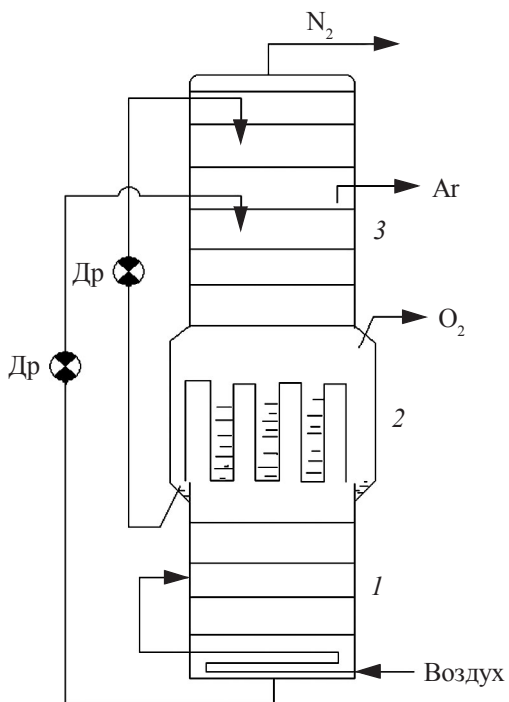


Рис. 5.9. Схема колонны
для ректификации
жидкого воздуха
(описание в тексте)

случаев со средней части верхней колонны выводят сырой Ар (Ар и другие инертные газы) и подвергают дальнейшей ректификации. Азот получается чистоты 99,95 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гуляев А. П.* Металловедение / А. П. Гуляев. М., 1986.
- Девятых Г. П.* Глубокая очистка веществ / Г. П. Девятых, Ю. Е. Еллиев. М., 1991.
- Кутепов А. М.* Общая химическая технология / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. М., 1985.
- Лебедев Н. Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев. М., 1981.
- Методические указания по использованию ТСО в курсе «Химическая технология и моделирование технологических процессов». Свердловск, УрГУ, 1987.
- Общая химическая технология / под ред. И. П. Мухленова и др. М., 1984.
- Основы химической технологии / И. П. Мухленов и др. М., 1991.
- Плановский А. Н.* Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А. Н. Плановский, П. И. Николаев. М., 1987.
- Позин М. Е.* Технология минеральных удобрений / М. Е. Позин. Л., 1989.
- Позин М. Е.* Физико-химические основы неорганической технологии / М. Е. Позин, Р. Ю. Зинюк. Л., 1993.
- Химическая энциклопедия : в 5 т. М., 2000.
- Якимов М. А.* Основы неорганического синтеза / М. А. Якимов. М., 1988.

Учебное издание

Атманских Ирина Николаевна
Нохрин Сергей Семенович
Шарафутдинов Альберт Рашидович

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *С. Г. Галинова*
Корректор *С. Г. Галинова*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головиной*

План изданий 2015 г. Подписано в печать 20.11.2015.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Уч.-изд. л. 6,1. Усл. печ. л. 6,98. Тираж 200 экз. Заказ 444.

Издательство Уральского университета
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: + (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс +7 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru

