

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Владимирский государственный университет имени  
Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

И. А. ХРИСТОФОРОВА

## ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Химико-технологические расчеты в процессах  
электролиза, синтеза материалов  
и химических реакторах

Учебное пособие



Владимир 2012

УДК 66.0

ББК 35

X 93

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

*В.А. Шарнин*

Кандидат технических наук, доцент кафедры общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

*Ю.Б. Швалёв*

Печатается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

**Христофорова, И. А.**

X93      Общая химическая технология. Химико-технологические расчеты в процессах электролиза, синтеза материалов и химических реакторах : учеб. пособие / И. А. Христофорова ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2012. – 51с.

ISBN 978-5-9984-0261-6

Освещены некоторые теоретические аспекты основ общей химической технологии, приведены многовариантные задачи по материальным расчетам, описание лабораторных работ, тематика разделов для самостоятельного изучения студентами.

Предназначено для бакалавров по направлениям 240100 - химическая технология, 241000 - энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, для студентов специальности 240304 - химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов и 240501 - технология переработки пластических масс и эластомеров очной, заочной и дистанционной форм обучения. Соответствует требованиям федерального государственного образовательного стандарта.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС 3-го поколения.

Табл. 11. Ил. 18. Библиогр.: 19 назв.

УДК 66.0

ББК 35

ISBN 978-5-9984-0261-6

© ВлГУ, 2012

## **ВВЕДЕНИЕ**

Курс общей химической технологии изучают студенты различных специальностей. Выпуск настоящего учебного пособия обусловлен спецификой подготовки бакалавров по направлениям 240100 "Химическая технология" и 241000 "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии", а также инженеров специальностей 240304 "Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов" и 240502 "Технология переработки пластмасс и эластомеров" очной, заочной и дистанционной форм обучения.

Учебное пособие состоит из четырех глав, в которых изложены краткий теоретический курс по материальным расчетам в химико-технологических процессах, в частности, расчет расходных коэффициентов и составление материальных балансов; примеры решения задач, многовариантные задачи для самостоятельного решения; пять лабораторных работ по некоторым типовым отраслям химического производства, представленным во Владимирской области; тематика разделов для самостоятельного изучения. Фундаментальные знания по курсу студенты имеют возможность получить из книг и учебников, представленных в библиографическом списке.

В пособии приведены в полной мере материалы, необходимые студентам для решения задач и выполнения контрольных мероприятий, что особенно важно при дистанционной форме обучения.

Издание ориентировано на студентов 2 – 4-го курсов, изучающих курс "Общая химическая технология", выполняющих курсовые проекты по дисциплинам "Процессы и аппараты химической технологии", "Оборудование и основы проектирования", выпускные квалификационные работы бакалавров, диссертационные работы магистров, дипломное проектирование по заочной и дистанционной формам обучения.

# Глава 1. РАСЧЕТЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## 1.1. Расходные коэффициенты

Материальные расчеты необходимы для полного и правильного выполнения технологических расчетов, лабораторного практикума, а также курсового проектирования и выпускных квалификационных работ на старших курсах.

Материальные расчеты, в частности составление материального баланса, начинают с расчета расходных коэффициентов. Расходный коэффициент – величина, характеризующая расход различного вида сырья, воды, топлива, электрической энергии, пара на единицу вырабатываемой продукции. Для расчета расходного коэффициента необходимо знать все стадии технологического процесса, в результате которого осуществляется превращение исходного сырья в готовый продукт.

Теоретические расходные коэффициенты  $A_T$  учитывают стехиометрические соотношения, по которым происходит превращение исходных веществ в целевой продукт.

Практические расходные коэффициенты  $A_{ПР}$  кроме этого учитывают производственные потери на всех стадиях процесса, а также побочные реакции, если они имеются.

Коэффициенты рассчитывают по следующей формуле:

$$A_T \text{ (либо } A_{ПР}) = m_C / m_{ПР},$$

где  $m_C$  – количество сырья, кг, необходимого для получения продукции массой  $m_{ПР}$ , кг.

### **Примеры решения задач по определению расходных коэффициентов**

**Пример 1.** Определить теоретические расходные коэффициенты для следующих железных руд, применяемых при производстве 1000 кг чугуна, который содержит 92 % железа, при условии, что руды не содержат пустой породы и примесей:

Шпатовый железняк  $FeCO_3$  ( $M = 115,8$  г/моль);

Лимонит  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 373$  г/моль);

Гетит  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 355$  г/моль);

Красный железняк  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $M = 159,7$  г/моль);

Магнитный железняк  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $M = 231,5$  г/моль).

Решение. *Расчет расходного коэффициента по  $\text{FeCO}_3$ .*

Из 1 кмоль  $\text{FeCO}_3$  можно получить 1 кмоль Fe или можно записать:

$115,8$  кг  $\text{FeCO}_3 \rightarrow 55,9$  кг Fe (где  $55,9$  – молекулярная масса железа). Отсюда для получения  $1000$  кг чугуна с содержанием железа  $92\%$  необходимо:

$$A_T = (1000 \cdot 0,92 \cdot 115,8) / 55,9 = 1905,8 \text{ кг шпатового железняка.}$$

Аналогично находим значения теоретических расходных коэффициентов для других руд:

*Для лимонита:*

$$A_T = (1000 \cdot 0,92 \cdot 373) / 4 \cdot 55,9 = 1534,7 \text{ кг.}$$

*Для гетита:*

$$A_T = (1000 \cdot 0,92 \cdot 355) / 4 \cdot 55,9 = 1460,6 \text{ кг.}$$

*Для красного железняка:*

$$A_T = (1000 \cdot 0,92 \cdot 159,7) / 2 \cdot 55,9 = 1314,2 \text{ кг.}$$

*Для магнитного железняка:*

$$A_T = (1000 \cdot 0,92 \cdot 231,5) / 3 \cdot 55,9 = 1270 \text{ кг.}$$

**Пример 2.** Рассчитать практический расходный коэффициент алунитовой руды, содержащей  $23\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , для получения  $1000$  кг алюминия, если потери алюминия на всех технологических стадиях составляют  $12\%$  по массе. Алунит имеет формулу  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 828$  г/моль).

Схематично производство алюминия можно отобразить следующим образом:



Решение. Для получения  $1000$  кг алюминия теоретически требуется следующее количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

$$A_T = (102 \cdot 1000) / (2 \cdot 27) = 1888,9 \text{ кг}$$

или чистого алунита:

$$A_T = 1888,9 \cdot 828 / (3 \cdot 102) = 5111,1 \text{ кг.}$$

Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в алуните составляет:

$$\omega = (3 \cdot 102 \cdot 100\%) / 828 = 37\%.$$

По условию в алунитовой руде содержится 23 %  $Al_2O_3$ . Следовательно, расход алунитовой руды заданного состава на 1000 кг алюминия при условии полного ее использования составит:

$$A_T = 5111,1 \text{ кг} \cdot 37 \% / 23 \% = 8222,2 \text{ кг.}$$

Практический расход, учитывающий производственные потери алюминия на всех стадиях, составит:

$$A_{\text{ПР}} = 8222,2 : 0,88 = 9343,4 \text{ кг.}$$

Ответ: для получения 1000 кг алюминия необходимо 9343,4 кг алунита.

**Задание для самостоятельного выполнения по п. 1.1.**

Определить расходные коэффициенты извести и кокса в производстве технического карбида кальция (ТКК), имеющего по анализу следующий состав:  $CaC_2 = A \%$ ,  $CaO = B \%$ ,  $C = B \%$ , прочие примеси (ПП) =  $\Gamma \%$ . Расчет вести на 1000 кг технического продукта. Содержание в коксе: золы –  $D \%$ , летучих компонентов (ЛК) –  $E \%$ , влаги –  $Ж \%$ , углерода –  $И \%$ . Известь содержит  $K \%$  чистого  $CaO$ . Карбид кальция получается по следующей реакции  $CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + 2CO$ . Варианты контрольного задания представлены в табл. 1.

**Таблица 1**

Варианты контрольного задания

Вариант	Состав ТКК, %				Состав кокса, %				CaO в извести, % (К)
	CaC <sub>2</sub> (А)	CaO (Б)	C (В)	ПП (Г)	Зола (Д)	ЛК (Е)	Влага (Ж)	C (И)	
1	78	15	3	4	4	4	3	89	96,5
2	77	16	3	4	3	3	5	89	96,0
3	78	15	4	3	2	3	6	89	97,0
4	76	15	3	6	4	4	4	88	96,4
5	76	14	5	5	2	2	3	93	96,6
6	77	13	3	7	4	4	3	89	96,5
7	77	12	3	8	3	3	5	89	96,0
8	77	11	3	9	2	3	6	89	97,0
9	77	14	3	6	4	4	4	88	96,4
10	77	15	3	5	2	2	3	93	96,6
11	78	15	3	4	4	3	2	91	96,5
12	77	16	3	4	3	3	2	92	96,0
13	78	15	4	3	2	3	2	93	97,0
14	76	15	3	6	4	2	1	93	96,4
15	76	14	5	5	2	2	1	95	96,6
16	77	13	3	7	4	2	1	93	96,5
17	77	12	3	8	3	2	1	94	96,0
18	77	11	3	9	2	4	1	93	97,0
19	77	14	3	6	4	4	1	91	96,4
20	77	15	3	5	2	4	1	93	96,6

## 1.2. Составление материальных и энергетических балансов

Материальный баланс отражает закон сохранения массы вещества: во всякой замкнутой системе масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, получившейся в результате реакции. Это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию - приход, равна массе всех веществ, получившихся в результате ее, - расходу, или

$$\Sigma m_{\text{исх}} = \Sigma m_{\text{кон.}}$$

Таким образом, если в какой-либо аппарат или технологический узел поступает  $m_A$  кг продукта  $A$ ,  $m_B$  кг продукта  $B$  и так далее, а в результате физической обработки или химической переработки получается  $m_C$  кг продукта  $C$ ,  $m_D$  кг продукта  $D$  и так далее, а также если в конечных продуктах остается часть начальных продуктов  $A$  ( $m_A'$  кг),  $B$  ( $m_B'$  кг) и так далее, то при этом должно сохраниться равенство

$$m_A + m_B + \dots = m_C + m_D + \dots + m_A' + m_B' + \dots + \Delta m,$$

где  $\Delta m$  - производственные потери продукта.

Результаты подсчетов сводят обычно в табл. 2 материального баланса как по массе исходных веществ, так и продуктов реакции в целом и по отдельным химическим элементам.

**Таблица 2**

Типовая таблица материального баланса

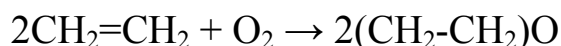
Приход		Расход	
Статья прихода	Количество, кг	Статья расхода	Количество, кг
Продукт $A$	$m_A$	Продукт $A$ (остаток)	$m_A'$
Продукт $B$	$m_B$	Продукт $B$ (остаток)	$m_B'$
		Продукт $C$	$m_C$
		Продукт $D$	$m_D$
		Производственные потери	$\Delta m$
<i>Итого</i>	$m$	<i>Итого</i>	$m$

Материальный баланс составляется (в зависимости от условий или задания) на единицу (1 кг, 1 кмоль), или на 100 единиц (100 кг и т.п.), или на 1000 единиц массы основного вида сырья или продукта.

Материальный баланс обычно составляют при проектировании нового технологического процесса, а также при анализе уже существующего.

**Примеры решения задач по расчету материальных  
и энергетических балансов**

**Пример 3.** Составить материальный баланс производства оксида этилена при прямом производстве каталитическим окислением этилена воздухом. Состав исходной газовой смеси, об. %: этилен – 3, воздух – 97. Степень окисления этилена  $x = 0,5$ . Расчет вести на 1000 кг оксида этилена. Производство оксида этилена происходит по следующей схеме:



Решение. *Рассчитываем статьи прихода*

По уравнению реакции находим расход этилена на 1000 кг оксида этилена. Из 28 кг этилена образуется 44 кг  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)\text{O}$  (где 28 – молярная масса этилена, 44 – молярная масса оксида этилена) или

$$A_T = (28 \text{ кг/моль} \cdot 1000 \text{ кг}) : 44 \text{ кг/моль} = 636,4 \text{ кг.}$$

С учетом степени окисления  $636,4 : 0,5 = 1272,8 \text{ кг}$  или  $1272,8 \text{ кг} \times 22,4 \text{ м}^3/\text{моль} : 28 \text{ кг/моль} = 1018,2 \text{ м}^3$ . Данные заносим в статью прихода табл. 3 материального баланса.

**Таблица 3**

Материальный баланс на 1000 кг оксида этилена

Приход			Расход		
Статья прихода	Количество		Статья расхода	Количество	
	кг	м <sup>3</sup>		кг	м <sup>3</sup>
Этилен	1272,8	1018,2	Оксид этилена	1000	509,1
Воздух, в том числе:			Этилен	636,4	509,1
кислород	9877	6913,9	Воздух, в том числе:		
азот	32511,5	26009,2	кислород	9513,4	6659,3
			азот	32511,5	26009,2
<i>Итого</i>	43661,3	33941,3	<i>Итого</i>	43661,3	33686,7

Так как этилен и воздух – газы, материальный баланс ведется также и по объему.

Объем воздуха в этилен-воздушной смеси составит:

$$V = 1018,2 \text{ м}^3 \cdot 97 \% : 3 \% = 32923,1 \text{ м}^3,$$

в том числе кислорода  $32923,1 \cdot 0,21 = 6913,9 \text{ м}^3$  (где 0,21 – доля кислорода в воздухе) или  $(6913,9 : 22,4) \cdot 32 = 9877 \text{ кг}$ ; азота  $32923,1 \times$



$\times 0,79 = 26009,2 \text{ м}^3$  (где 0,79 – доля азота в воздухе) или  $(26009,2 \times \times 22,4) \cdot 28 = 32511,5 \text{ кг}$ . Результаты заносим в табл. 3 в статью прихода.

*Рассчитываем статьи расхода.* Сразу записываем в статью расхода оксид этилена, которого необходимо получить 1000 кг. Этилена не израсходована половина количества, которое приходит на окисление, то есть  $1272,8:2 = 636,4 \text{ кг}$ . Объемы оксида этилена и этилен можно рассчитать как  $1018,2:2 = 509,1 \text{ м}^3$ . Запишем эти данные в статью расхода. Кислорода израсходовано на окисление:  $(1018,2 \cdot 0,5) : 2 = 254,6 \text{ м}^3$ . В продуктах окисления содержится следующее количество кислорода:  $6913,9 - 254,6 = 6659,3 \text{ м}^3$  или  $(6659,3 \cdot 32) : 22,4 = 9513,4 \text{ кг}$ .

Количество азота переписываем из прихода, так как он в реакции не участвует.

Ответ: для получения 1000 кг оксида этилена необходимо 1272, 8 кг этилена и 42388,5 кг воздуха. Объемы прихода и расхода не сходятся в пределах 5 %, поэтому данный ответ удовлетворителен.

**Пример 4.** На упаривание поступает 9200 кг 56%-ного раствора аммиачной селитры  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . После упаривания получается 5350 кг раствора с концентрацией 96 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Составить материальный баланс процесса упаривания.

Решение. В выпарной аппарат поступает 9200 кг раствора аммиачной селитры. Расходная часть процесса упаривания будет состоять: а) из выпаренного раствора аммиачной селитры в количестве 5350 кг; б) вторичного пара (пара, выделяющегося из раствора); в) производственных потерь, которые получаются по разности между массой поступающего в аппарат раствора и количеством выпаренного раствора и вторичного пара. Подсчитаем количество пара, удаляющегося из раствора аммиачной селитры в выпарном аппарате (кг).

Количество растворителя (воды), поступающего на выпаривание с 56%-ным раствором селитры,  $9200 (1 - 0,56) = 4048 \text{ кг}$ .

Количество растворителя (воды), уходящего из выпарного аппарата с выпаренным раствором селитры,  $5350 (1 - 0,96) = 214 \text{ кг}$ .

Количество растворителя (воды), удаляющегося из раствора в виде вторичного пара,  $4048 - 214 = 3834 \text{ кг}$ .

Количество выпаренного раствора и вторичного пара  $5350 + + 3834 = 9184 \text{ кг}$ . Производственные потери  $9200 - 9184 = 16$ .

Все расчеты сведем в табл. 4.

**Таблица 4**

Материальный баланс процесса упаривания аммиачной селитры

Приход		Расход	
Статья прихода	Количество, кг	Статья расхода	Количество, кг
Раствор неупаренный аммиачной селитры (концентрация 56 %)	9200	Раствор выпаренный (концентрация 96 %)	5350
		Пар вторичный	3834
		Производственные потери	16
<i>Итого</i>	9200	<i>Итого</i>	9200

**Задание № 1 для самостоятельного выполнения по п. 1.2**

Составить материальный баланс печи для сжигания серы. Расчет вести на производительность печи по сжигаемой сере, кг/ч. Процесс горения описывается уравнением  $S + O_2 \rightarrow SO_2$ . Исходные данные приведены в табл. 5.

**Таблица 5**

Исходные данные контрольного задания

Вариант	Производительность печи, т/сутки	Степень окисления серы	Коэффициент избытка воздуха
1	60	0,95	1,5
2	60	0,95	1,4
3	60	0,95	1,3
4	60	0,95	1,2
5	60	0,95	1,1
6	50	0,95	1,5
7	50	0,95	1,4
8	50	0,95	1,3
9	50	0,95	1,2
10	50	0,95	1,1
11	55	0,95	1,5
12	55	0,95	1,4
13	55	0,95	1,3
14	55	0,95	1,2
15	55	0,95	1,1
16	60	0,96	1,5
17	60	0,96	1,4
18	60	0,96	1,3
19	60	0,96	1,2
20	60	0,96	1,1

**Энергетический баланс** составляют на основе закона сохранения энергии: в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна.

Обычно в химико-технологических процессах составляется тепловой баланс. Применительно к тепловому балансу закон сохранения энергии может быть сформулирован следующим образом: приход теплоты в данном цикле производства должен быть точно равен расходу ее в этом же цикле. При этом должны быть учтены вся теплота, подводимая к аппарату и выделяющаяся (поглощающаяся) в результате химической реакции или физического превращения; теплота, вносимая каждым компонентом, как входящим в процесс или аппарат, так и выходящим из него, а также теплообмен с окружающей средой.

Тепловой баланс выражают в виде формул, таблиц и диаграмм. В уравнение теплового баланса входят следующие величины.

**Приход:** 1)  $Q_{\phi}$  - физическая теплота материалов, поступающих в процесс или аппарат; 2)  $Q_p$  - теплота, выделяющаяся в результате химической реакции; 3)  $Q_{\phi.п}$  - теплота, выделяющаяся в результате физических превращений вещества (адсорбции, кристаллизации или др.); 4)  $Q_o$  - теплота, подводимая в аппарат извне, например обогрев.

**Расход:** 1)  $Q_{\phi}'$  - физическая теплота продуктов, выходящих из аппарата; 2)  $Q_p'$  - теплота, которая затрачивается на эндотермическую реакцию; 3)  $Q_{\phi.п}'$  - теплота, поглощающаяся в результате физических превращений вещества (плавление, испарение или др.); 4)  $Q_{п}$  - потери теплоты в окружающее пространство.

Таким образом, полное уравнение теплового баланса, составленное для одновременного протекания процессов с выделением ( $Q_p$ ,  $Q_{\phi.п}$ ) и поглощением ( $Q_p'$ ,  $Q_{\phi.п}'$ ) теплоты, принимает вид:

$$Q_{\phi} + Q_p + Q_{\phi.п} + Q_o = Q_{\phi}' + Q_p' + Q_{\phi.п}' + Q_{п}.$$

Теплоту, вносимую с материалом, обычно подсчитывают по уравнению

$$Q_{\phi} = G \bar{c} T,$$

где  $G$  - масса материала;  $\bar{c}$  - средняя удельная теплоемкость материала;  $T$  - температура.

Теплоту, выделяющуюся в результате химической реакции, можно рассчитать по формуле

$$Q_p = \frac{(\Delta H_0)_T}{e} \frac{10^3}{M},$$

где  $M$  - молярная масса вещества, кг;  $(\Delta H_0)_T$  - энтальпия образования вещества при температуре  $T$ ;  $e$  - стехиометрический коэффициент при готовом продукте.

Подвод теплоты в аппарат (обогрев)  $Q_0$  можно учитывать по потере теплоты теплоносителем, например для греющей воды:  $Q_0 = G\bar{c}(T_H - T_K)$ , для пара  $Q_0 = Gr$ , или по формуле теплопередачи через греющую поверхность

$$Q_0 = k_T F (T_G - T_X) \tau,$$

где  $T_H$  и  $T_K$  - начальная и конечная температура воды;  $r$  - удельная теплота парообразования;  $k_T$  - общий коэффициент теплопередачи;  $F$  - поверхность, через которую осуществляется теплопередача;  $T_G$  - температура греющего вещества;  $T_X$  - температура нагреваемого (холодного) материала;  $\tau$  - время теплопередачи.

Потери теплоты в окружающую среду рассчитываются по последнему уравнению.

**Пример 5.** Плотность стирола  $0,906 \text{ г/см}^3$ . Теплоемкость стирола при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$   $c = 1,742 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{ }^\circ\text{C)}$ , при  $145 \text{ }^\circ\text{C}$   $2,479 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{ }^\circ\text{C)}$ . Теплоемкость полистирола при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  равна  $c = 1,457 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{ }^\circ\text{C)}$ , при  $145 \text{ }^\circ\text{C}$   $3,119 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{ }^\circ\text{C)}$ . Рассчитать объем полимеризатора и составить тепловой баланс первого полимеризатора в килоджоулях на 1 тонну исходного стирола при коэффициенте заполнения реактора  $\phi_3$  ( $\phi$ ) =  $0,65$  и рабочем объеме аппарата на 1 т  $1,8 \text{ м}^3$ .

Решение. При производстве пластической массы - блочного полистирола - в каскаде аппаратов с мешалками процесс проводят при изотермическом режиме, для чего используют дисковые мешалки с развитой поверхностью. Приведем некоторые параметры процесса (табл. 6).

**Таблица 6**

Исходные параметры процесса

Аппарат	$T_{\text{нач}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон}}, \text{ }^\circ\text{C}$	Степень полимеризации	Время пребывания, ч
Полимеризатор 1	50	145	48	2
Полимеризатор 2	145	160	75	2
Полимеризатор 3	160	180	90	2

Реакция полимеризации мономера - стирола - с образованием полистирола имеет вид  $n\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2 \rightarrow \text{-}[\text{CH-CH}_2]_n\text{-}$

$$\begin{array}{c} | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

(тепловой эффект взят на основе опытных данных из расчета на мономер, молекулярная масса которого составляет 104 г/моль). Определяем

вместимость полимеризатора  $\phi_3 = \frac{v_p}{v_{II}}$ , тогда  $v_{II} = v_p / \phi_3 = 1,8 / 0,65 = 2,77\text{ м}^3$ . Тепловой эффект полимеризации будет равен  $68700 / 104 = 661$  кДж/кг.

*Приход теплоты:*

$$Q_{\phi} = 1000 \cdot 1,742 \cdot 50 = 87089 \text{ кДж.}$$

$$Q_{\text{полимер}} = 480 \cdot 661 = 317280 \text{ кДж.}$$

Итого 404369 кДж.

Расход теплоты:  $Q = (\Delta H_0)_T \cdot T \cdot G$  ( $G$  нашли как  $1000 \cdot$  степень полимеризации  $48 =$  для полистирола  $480$ , для стирола  $520$ ).

с полистиролом  $Q = 3,119 \cdot 145 \cdot 480 = 217082$  кДж,

со стиролом  $Q = 2,479 \cdot 145 \cdot 520 = 186916$  кДж.

Итого 403998 кДж.

Процесс идет с небольшим выделением теплоты:  $404369 - 403998 = 371$  кДж [7].

### ***Задание № 2 для самостоятельного выполнения по п. 1.2***

Степень окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  составляет:  $x_{\text{SO}_2}$  и  $x_{\text{SO}_3}$ . Рассчитать изменение температуры в зоне реакции, если средняя теплоемкость газовой смеси, содержащей  $\text{SO}_2 = \text{А} \%$ ,  $\text{O}_2 = \text{Б} \%$ ,  $\text{N}_2 = \text{В} \%$ , условно принимается неизменной и составляет  $1,382$  кДж/( $\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ ). Расчет вести на  $100 \text{ м}^3$  газовой смеси:  $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3 + 94400$  кДж/кмоль. Варианты условий приведены в табл. 7.

***Таблица 7***

Исходные данные для контрольного задания

Вариант	$x_{\text{SO}_2}$	$x_{\text{SO}_3}$	А, %	Б, %	В, %
1	0,55	0,96	8	11	81
2	0,54	0,94	8	11	81
3	0,55	0,96	9	10	81

Окончание табл. 7

Вариант	$x_{SO_2}$	$x_{SO_3}$	А, %	Б, %	В, %
4	0,55	0,96	10	9	81
5	0,54	0,95	8	11	81
6	0,54	0,93	9	10	81
7	0,56	0,98	10	9	81
8	0,56	0,98	8	11	81
9	0,56	0,98	9	10	81
10	0,55	0,91	8	11	81
11	0,55	0,91	9	10	81
12	0,53	0,93	5	15	80
13	0,53	0,93	6	14	80
14	0,53	0,93	7	13	80
15	0,53	0,93	8	12	80
16	0,53	0,93	9	11	80
17	0,53	0,93	10	10	80
18	0,58	0,89	8	12	80
19	0,58	0,89	9	11	80
20	0,58	0,89	10	10	80

## Глава 2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ

### 2.1. Понятие химических реакторов и их виды

**Химический реактор** – аппарат, предназначенный для проведения в нем химических превращений. Химический реактор – обобщенное понятие, относящееся к реакторам, колоннам, башням, автоклавам, камерам, печам, контактным аппаратам, полимеризаторам и другим аппаратам. Схемы приведены на рис. 1 – 3.

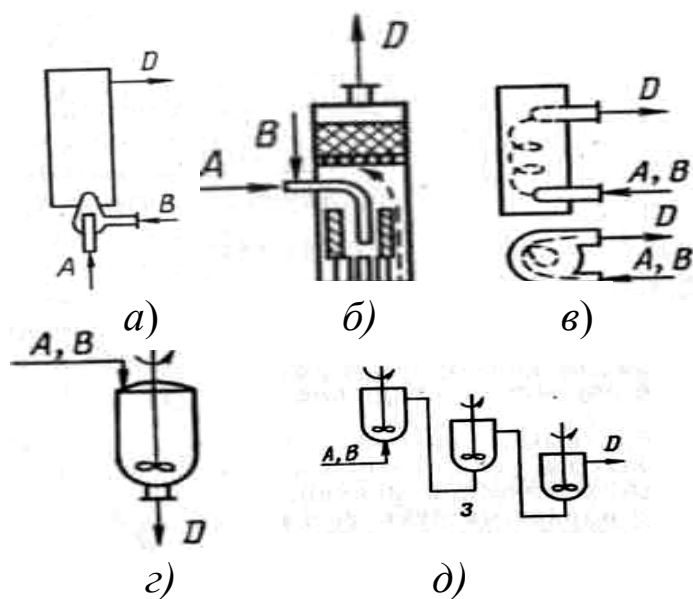
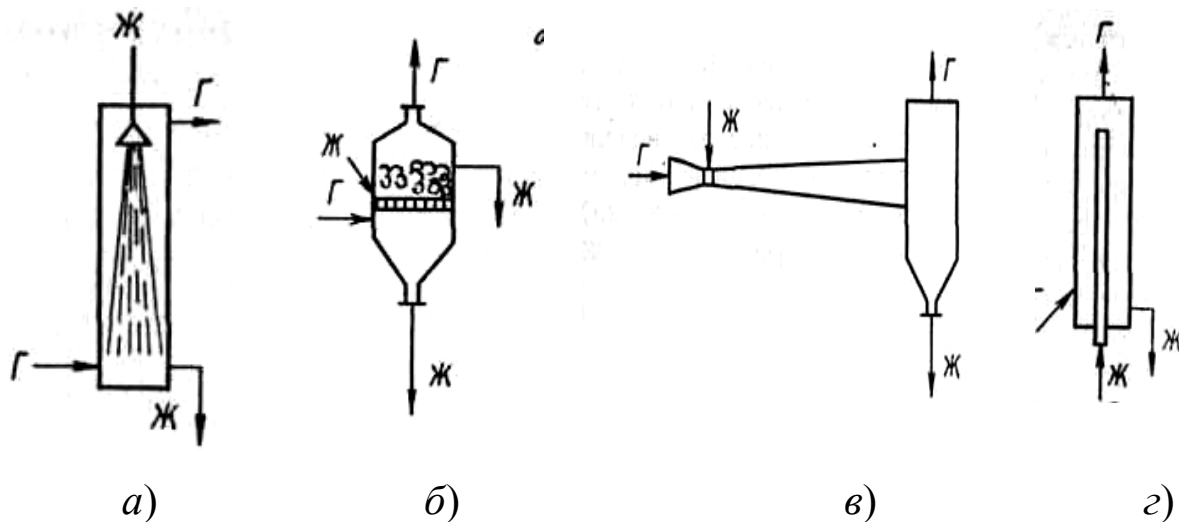


Рис. 1. Типы реакторов для гомогенных процессов: газифазных (а - в) и жидкофазных (г, д).

Химический реактор – обобщенное понятие, относящееся к реакторам, колоннам, башням, автоклавам, камерам, печам, контактными аппаратам, полимеризаторам и другим аппаратам. Схемы приведены на рис. 1 – 3.

Типы реакторов на рис. 1: а) камерный реактор с горелками (РИВ); б) ка-

мерный реактор с горелками (промежуточный режим); в) камерный реактор с сильным перемешиванием, изотермический; г) одиночный реактор с мешалкой периодического действия; д) каскад реакторов полного смешения.

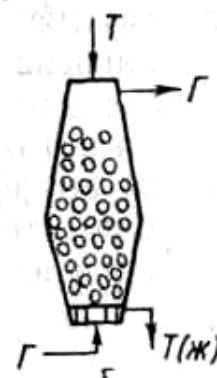


**Рис. 2.** Типы реакторов для гетерогенных процессов с участием газовых и жидких ингредиентов: а - полный колонный реактор с разбрызгиванием жидкости; б - пенный реактор; в - реактор с распылением жидкости; г - циклонный колонный реактор с разбрызгиванием жидкости

Эффективность всего технологического процесса определяется правильностью выбора конструкции реактора, материала, из которого он должен быть изготовлен, совершенством средств автоматизации, надежностью в эксплуатации.

Требования, предъявляемые к химическим реакторам: 1) обеспечение наибольшей производительности и интенсивности; 2) максимально высокая степень превращения при максимальной селективности процесса; 3) малые энергетические затраты на транспортировку и перемешивание реагентов; 4) простота устройства и дешевизна; 5) наиболее полное использование теплоты экзотермических реакций и теплоты, подводимой извне, для осуществления эндотермических реакций; б) надежность в работе, по возможности механизация и автоматизация ХТП.

Для реакторов характерны разнообразные конструктивные решения и различные способы их действия. Но несмотря на различия в кон-



**Рис. 3.** Реактор противоточный с движущейся твердой фазой (РИВ) и участием газового реагента

струкции, имеются общие для всех реакторов характеристики их функционирования. К ним относятся способ подвода реагентов и продуктов реакции; режим движения и перемешивания реагентов в реакционном пространстве реактора; условия теплообмена и температурный режим в аппарате; фазовый состав реагентов и продуктов реакции.

## ***2.2. Классификация химических реакторов***

Наиболее важными характеристиками работы реактора являются: 1) способ подвода и отвода реагентов; 2) режим движения и перемешивания реагентов; 3) температурный режим в реакционном объеме аппарата. Рассмотрим эти характеристики подробнее.

### **1. Способ подвода и отвода реагентов**

Подвод и отвод реагентов осуществляются периодически, непрерывно и полупериодически (полунепрерывно). Следовательно, существуют реакторы периодического, непрерывного и полупериодического действия.

*Реакторы периодического действия.* Реагенты в эти реакторы загружают в начале технологического процесса. После наступления определенной степени превращения продукта аппарат разгружают. Основные параметры процесса (температура, давление, концентрация реагентов и продуктов реакции) изменяются во времени. Реакторы периодического действия, как правило, работают при сильном перемешивании компонентов, близком к полному смешению, при одинаковой температуре во всем реакционном объеме в любой момент работы.

*Реакторы непрерывного действия (проточные)* от пуска до выгрузки непрерывно загружаются исходными веществами и выводят из них продукты реакции. Величина, обратная времени пребывания, называется объемной скоростью  $V$ , которую можно определить как отношение расхода материала (т.е. объем поступающего вещества  $V_p$  за время  $\tau$ ) к полезному реакционному объему  $v$ :  $V = V_p / v$ .

Таким образом, объемная скорость может характеризовать производительность непрерывно действующего аппарата.

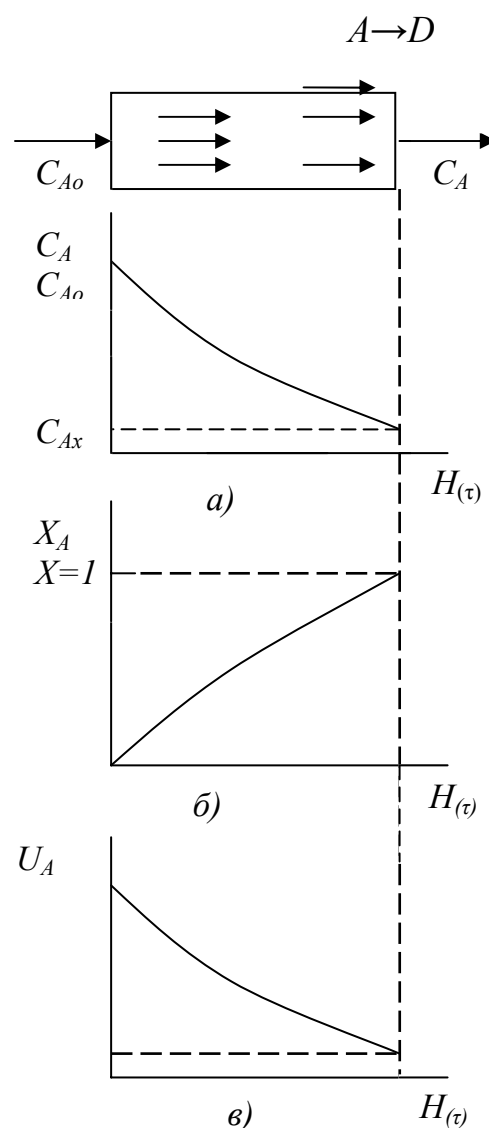
*Реакторы полупериодического (полунепрерывного) действия* характеризуются тем, что сырье поступает в аппарат непрерывно или отдельными частями через равные промежутки времени, а продукты реакции выгружаются периодически. Возможна и непрерывная выгрузка продукта при периодической подаче сырья. Эти реакторы работают в переходном режиме, основные параметры процесса изменяются во времени.



## 2. Режим движения и перемешивания реагентов

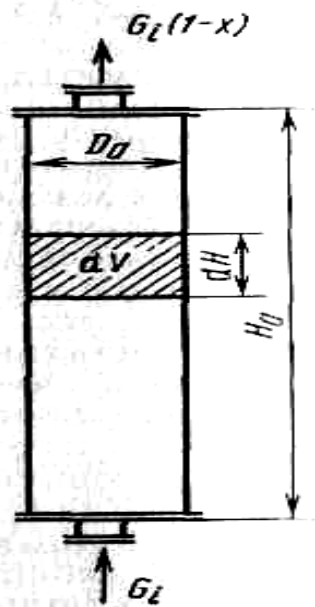
Имеются два вида перемешивания реагентов в потоке, проходящем через реактор, - продольное (осевое) и радиальное. *Продольное перемешивание* обуславливает смешение компонентов потока, только что вошедших в реактор, с ранее находящимися в нем, т.е. перемешивание вдоль длины (высоты) реактора. *Радиальное перемешивание* обуславливает смешение компонентов внутри слоя движущегося потока по его радиусу. Продольное перемешивание выравнивает концентрационные и температурные поля по длине реактора, а радиальное - по его радиусу. Продольное перемешивание определяет тип реактора, так как оно характеризует структуру потока, неоднородности поля скоростей, концентраций и температур, время пребывания компонентов в реакционной зоне, интенсивность смешения продуктов реакции и исходных веществ, т.е. все то, что наиболее существенно влияет на протекание химико-технологических процессов (ХТП). Поэтому по режиму движения и перемешивания реагентов существует два типа реакторов непрерывного действия: идеального вытеснения и полного смешения (идеального перемешивания).

*Реактор идеального вытеснения* (рис. 4) характеризуется тем, что реагенты последовательно без перемешивания ламинарным потоком проходят весь реакционный путь, который определяется длиной аппарата. Время пребывания  $\tau$  любого элемента объема равно среднерасходному времени  $\tau_{cp}$ , определяемому по уравнению  $\tau = \tau_{cp} = v/V_p = H/\bar{w}$ , где  $v$  - реакционный объем аппарата;  $V_p$  - объемный расход реагентов;  $H$  - высота реакционного пространства;  $\bar{w}$  - фиктивная, рассчитанная на полное сечение скорость потока.



**Рис. 4.** Изменение концентрации реагентов (а), степени превращения (б) и скорости реакции (в) в реакторе идеального вытеснения

По длине изотермического реактора (см. рис. 4) монотонно уменьшаются концентрация реагентов и скорость реакции, так как исходные реагенты расходуются, а выход продукта увеличивается.



Кинетическая модель реактора идеального вытеснения для необратимой реакции  $aA + \dots \rightarrow dD$  представлена на рис. 5. Характеристическое уравнение реактора идеального вытеснения имеет вид

$$\tau = \frac{v}{V_p} = c_A^0 \int_0^x \frac{dx_A}{k_B c_A^n} = \frac{1}{k_B (c_A^0)^{n-1}} \int_0^x \frac{dx_A}{(1-x_A)^n},$$

где  $v = \tau V_p$  – реакционный объем реактора;  $c_A^0$  – исходная концентрация  $A$ ;  $c_A$  – текущая концентрация  $A$ ;  $x_A$  – степень превращения  $A$ ;  $k_B$  – константа скорости реакции, осуществляемой в режиме вытеснения;  $n$  – порядок реакции.

Рис. 5. Модель аппарата идеального вытеснения

По модели вытеснения возможно рассчитывать многие технологические реакторы, например пленочные абсорберы, полые реакторы для гомогенных процессов в жидкой и газовой фазах, в частности башни для окисления (рис. 6), а также шахтные печи (рис. 7).



Рис. 6. Общий вид башни окисления

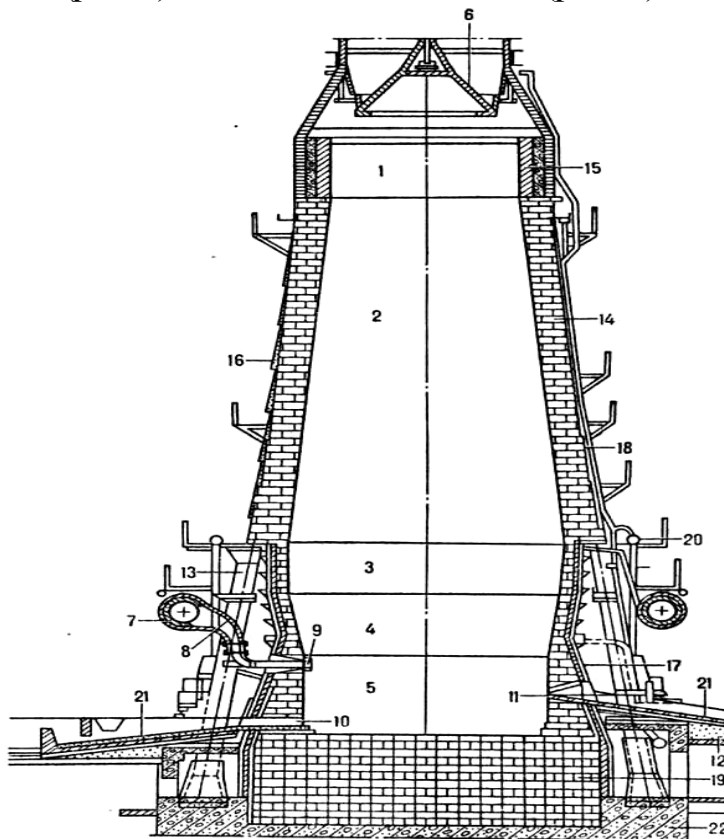


Рис. 7. Шахтная печь

Реактор идеального смешения (РИС) характеризуется тем, что частицы реагента, попавшие в данный момент времени в аппарат, при помощи интенсивного перемешивания имеют равную со всеми частицами вероятность первыми покинуть его. В реакторах полного смешения любой элемент объема мгновенно смешивается со всем содержимым реактора, так как скорость циркуляционных движений по высоте и сечению аппарата во много раз больше, чем скорость линейного перемешивания по оси реактора. Физической моделью реактора полного смешения может служить смеситель с пропеллерной мешалкой (рис. 8).

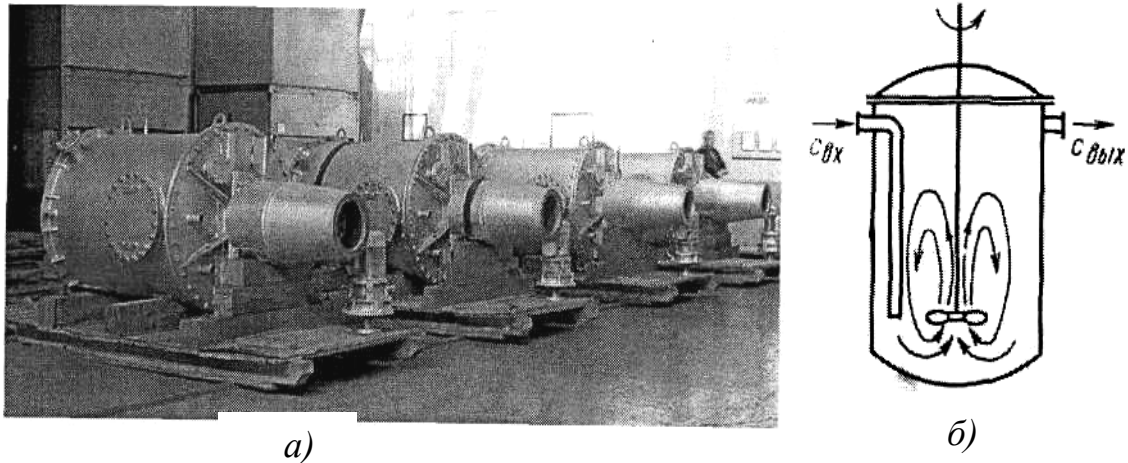


Рис. 8. Общий вид (а) и схема (б) реактора полного смешения – смесителя с пропеллерной мешалкой

Математическое описание реактора идеального смешения при начальной концентрации целевого продукта  $c_{\Pi} = 0$  может быть записано в виде

$$\tau_{cp} = \frac{v}{V_p} = \frac{c_u^0 x_u}{k_c c_u^n} = \frac{c_u^0 x_u}{k_c [c_u^0 (1 - x_u)]^n} = \frac{1}{k_c (c_u^0)^{n-1}} = \frac{x_u}{(1 - x_u)^n}.$$

Скорость процесса, осуществляемого при полном перемешивании веществ, можно записать в виде

$$r = G/\tau = k_c \cdot v \cdot \Delta c_k,$$

где  $v$  – реакционный объем;  $\Delta c_k$  – конечная движущая сила.

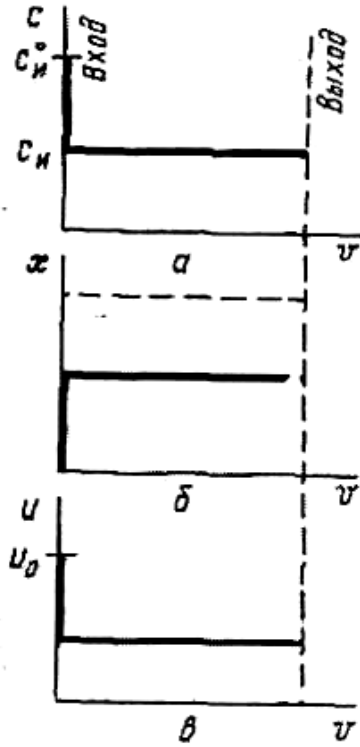


Рис. 9. Изменение концентрации (а), степени превращения (б) и скорости превращения (в) в реакторе полного перемешивания

На рис. 9 показаны характеристические зависимости реактора полного перемешивания.

По типу реакторов полного смешения работают смесители с механическими, пневматическими и струйными смесительными устройствами, реакторы с разбрызгиванием жидкости за счет кинетической энергии потока газа (абсорберы Вентури – рис. 10).

Каскад реакторов полного перемешивания применяется для обеспечения достаточно высокого значения выхода продукта, так как в единичном реакторе смешения при больших степенях превращения движущая сила процесса стремится к нулю и его скорость оказывается очень низкой. В каскаде реакторов полного перемешивания со сравнительно небольшой степенью превращения в каждой ступени (рис. 11) состав реакционной смеси изменяется при переходе из одного аппарата в другой, а в каждом реакторе концентрационные и температурные поля безградиентны. Расчет каскада ведется путем

суммирования всех изменений, проходящих в каждой ступени каскада.

Концентрация основного вещества, выходящего из  $N$ -го реактора каскада, для необратимой реакции будет иметь вид

$$c_{uN} = \frac{c_u^0}{(1 + k_c \tau)^N}.$$

Число реакторов в каскаде определится по следующему выражению:

$$N = \frac{\lg(c_u^0 / c_{uN})}{\lg(1 + k_c \tau)} = \frac{\lg x}{\lg(1 + k_c \tau)}.$$

Уравнение скорости процесса для каскада из  $N$  реакторов можно записать следующим образом:

$$r = \frac{dG}{d\tau} = k_c \left( \sum_{i=1}^m v_i \right) N \Delta c_{cp},$$

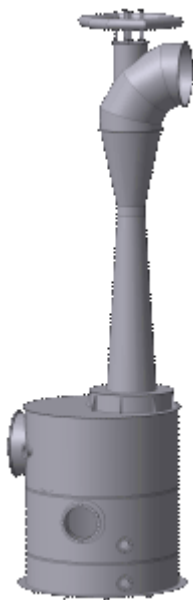


Рис. 10. Абсорбер Вентури

где  $\sum_{i=1}^m v_i$  - сумма реакционных объемов;  $\Delta c_{cp}$  - средняя движущая сила по всему каскаду, которая вычисляется как средняя логарифмическая.

Схема и общий вид каскада реакторов приведен на рис. 11, 12.

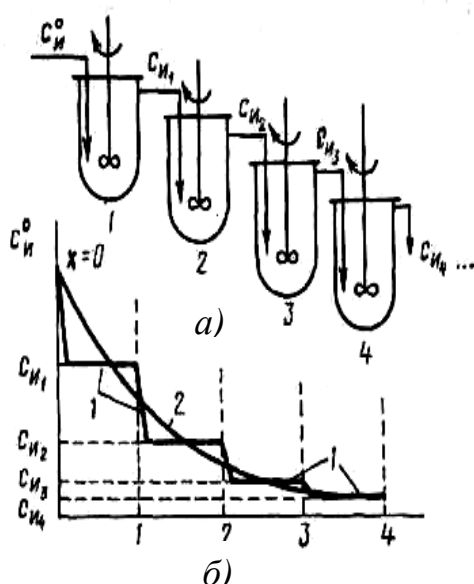


Рис. 11. Схема каскада реакторов смешения: а – схема; б – изменение концентрации основного исходного вещества по ступеням каскада (1) и среднее (2)



Рис. 12. Общий вид каскада реакторов (V-1000 куб.м) на месторождении Хаканджа [www.Zielenski.narod.ru]

### 3. Температурный режим в реакционном объеме аппарата

По температурному режиму реакторы делятся на адиабатические, изотермические и политермические.

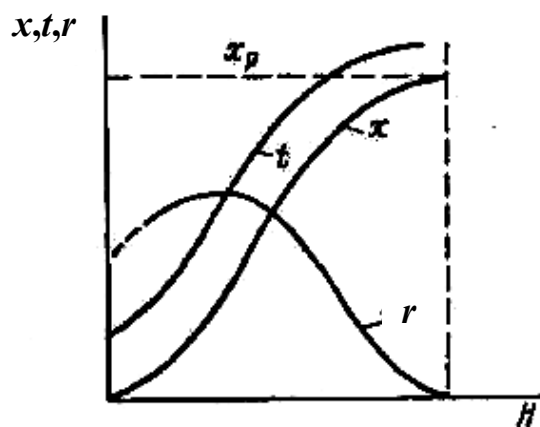
*Адиабатические реакторы.* Данного вида аппараты при спокойном течении потока реагентов не имеют теплообмена с окружающей средой, т.е. снабжены хорошей изоляцией. Вся теплота реакции аккумулируется потоками реагирующих веществ. Температурный режим процесса в любой точке по высоте реактора описывается уравнением

$$t_k = t_n \pm \frac{\sum q_p}{G\bar{c}} x = t_n \pm \frac{c_u^0 q_p}{\bar{c}} x,$$

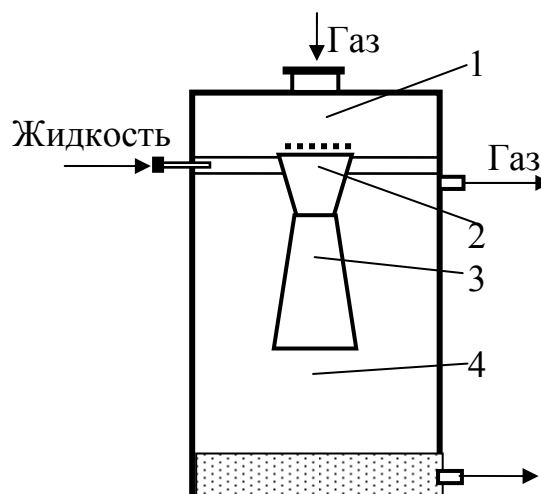
где  $t_k$ ,  $t_n$  - конечная и начальная температуры системы;  $q_p$  - тепловой эффект реакции при полном превращении исходного вещества;  $G$  - общая масса реакционной смеси;  $\bar{c}$  - средняя удельная теплоемкость смеси в интервале температур  $t_n - t_k$ ;  $x$  - степень превращения;  $c_u^0$  - на-

чальная концентрация исходного вещества. Знак “+” соответствует экзотермическому процессу, а знак “-” - эндотермическому.

Степень превращения, скорость реакции и температура по высоте адиабатического реактора вытеснения, в котором протекает экзотермическая реакция, изменяется по кривой, представленной на рис. 13.



**Рис. 13.** Изменение температуры  $t$ , скорости реакции  $r$  и степени превращения  $x$  по высоте  $H$  адиабатического реактора идеального вытеснения



**Рис. 14.** Прямоточный распыливающий абсорбер: 1 - конфузор; 2 - горловина; 3 - диффузор; 4 - сепарационная камера

Скорость реакции на входе в реактор невысокая из-за низкой температуры системы, а на участках, близких к выходу, она тоже мала, так как степень превращения стремится к равновесной степени превращения  $x_p$  (или к единице).

По типу, близкому к адиабатическому реактору вытеснения, работают контактные аппараты с фильтрующим слоем катализатора, камерные реакторы для осуществления гомогенных реакций, прямоточные абсорберы с изолирующей футеровкой (рис. 14) и др.

Адиабатические реакторы имеют постоянную температуру во всех точках реакционного объема, т.е.  $t_k = t_{cp}$  во времени и пространстве. Способы достижения изотермичности различны. Возможно приблизиться к изотермическим условиям процесса при помощи теплообменников, помещенных в реакционный объем (для теплоты в экзотермических и подвода в эндотермических реакциях). При этом в каждом элементарном объеме аппарата отвод или подвод теплоты  $Q_{п}$  должен быть равен теплоте реакции  $Q_p$ , т.е.

$$Q_p = q_p c_u^0 x G = k_T F \Delta t_{cp} \tau = Q_{п},$$

где  $k_T$  - коэффициент теплопередачи через теплообменную поверхность  $F$  при средней движущей силе  $\Delta t_{cp}$  за время  $\tau$ .

В *изотермических* реакторах постоянство температуры обеспечивается перемешивающими устройствами и применением кипящего слоя.

*Политермическими* называются реакторы, в которых теплота реакции лишь частично компенсируется за счет отвода (подвода) теплоты или процессов с тепловым эффектом, противоположным по знаку основному.

К политермическим аппаратам относят реакторы с малой степенью смешения реагирующих веществ и теплообменниками, помещенными внутри реакционного объема, например трубчатые контактные аппараты [3, 4].

### ***2.3. Лабораторная работа "Изучение работы реактора идеального смешения периодического действия"***

**Отчет по лабораторной работе должен включать в себя следующие разделы:**

Титульный лист.

Цель работы.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

2.1. Задание.

2.2. Приборы, оборудование, материалы.

2.3. Методика проведения эксперимента.

2.4. Экспериментальные данные.

2.5. Обработка экспериментальных данных.

3. ВЫВОД.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.

***Цель работы:*** изучение работы реактора идеального смешения; исследование кинетики реакции и начального мольного соотношения реагентов на показатели процесса.

#### **Экспериментальная часть**

Реактор смешения периодического действия характеризуется единовременной загрузкой реагентов в аппарат и отсутствием потоков. Вследствие этого режим работы реактора является нестационар-

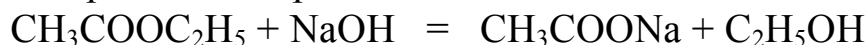
ным: концентрации реагентов изменяются во времени, при этом во всех точках реактора концентрации постоянны в фиксированный момент времени вследствие интенсивного перемешивания. По достижении заданной степени превращения аппарат разгружается.

Время проведения химической реакции, необходимое для достижения заданной степени превращения, определяется характеристическим уравнением

$$\tau_{x.p.} = c_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{w_{rA}},$$

где  $c_{A,0}$  – начальная концентрация реагента А;  $c_A$  – текущая концентрация реагента А;  $w_{rA}$  – скорость химической реакции, являющаяся функцией концентрации (степени превращения);  $x_A$  – степень превращения реагента А.

Изучение работы данного реактора проводится на примере реакции омыления этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата) раствором гидроксида натрия:



Это необратимая реакция второго порядка. Кинетическое уравнение имеет вид

$$w_{rA} = -\frac{dc_A}{dt} = kc_{A,0}c_{B,0},$$

где  $c_{A,0}$  – текущая концентрация этилацетата;  $c_{B,0}$  – текущая концентрация гидроксида натрия;  $k$  – константа скорости реакции.

Текущие концентрации, а следовательно, и скорость реакции являются переменными величинами (изменяются во времени), их значения выражаются через значение степени превращения реагента следующим образом:

$$c_A = c_{A,0}(1 - x_A), \quad c_B = c_{B,0} - c_{A,0}x_A, \\ w_{rA} = kc_{A,0}(1 - x_A)(c_{B,0} - c_{A,0}x_A).$$

В случае, если начальное мольное соотношение равно 1, т.е.

$$c_A = c_{B,0}, \quad x_A = x_B, \quad c_{A,0} = c_B = c_{A,0}(1 - x_A), \\ \text{то } w_{rA} = kc_{A,0}(1 - x_A)^2.$$

### **Задание**

1. Изучить теоретические основы данной работы [10-12], ознакомиться с оборудованием и методикой проведения эксперимента.



2. Получить у преподавателя допуск к работе и задание на проведение лабораторной работы (массу навески, начальное мольное соотношение ингредиентов).

3. В соответствии с заданием провести эксперимент по изучению работы реактора идеального смешения.

4. Сделать необходимые расчеты и построить графики зависимости параметров реакционной смеси от времени.

5. Рассчитать теоретическое значение достигаемой степени превращения по тому или иному ингредиенту.

6. Составить отчет о работе и защитить его.

#### ***Приборы, оборудование, материалы***

0,1 М водный раствор этилацетата; 0,1 М водный раствор NaOH; 0,1 н. раствор HCl; 0,1%-ный спиртовой раствор фенолфта-  
леина; поддон со льдом; колбы для отбора проб на 250 мл (6 шт.); колбы для титрования на 250 мл (6 шт.); пипетка на 10 мл; бюретка с ценой деления 0,1 мл; секундомер.

#### ***Методика проведения эксперимента***

1. Этилацетат и гидроксид натрия отмерить мерным цилиндром в заданном количестве.

2. Залить в реактор необходимое количество раствора этилацетата и включить мешалку реактора (рис. 15).

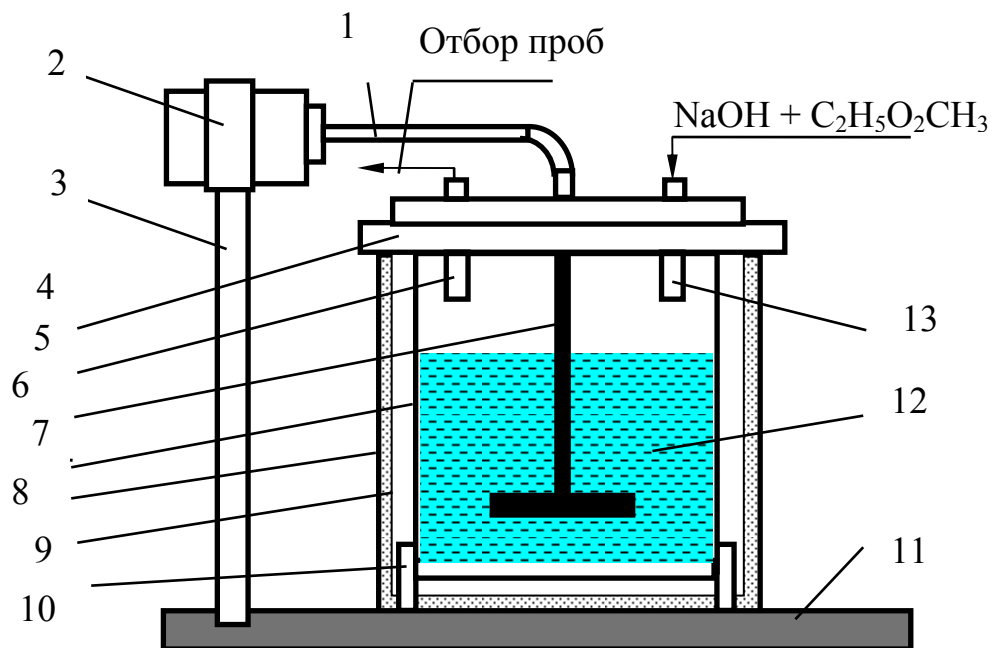
3. Быстро залить в реактор раствор NaOH в требуемом количестве. Включить секундомер.

4. Через 20 – 30 с после начала реакции отобрать в чистую сухую колбу около 10 мл реакционной смеси. Далее с интервалом в 20 – 30 с отобрать еще 5 проб. Для снижения скорости реакции после отбора пробы рекомендуется ставить колбы с пробами на поддон со льдом.

5. После окончания отбора проб выключить установку.

6. Каждую пробу довести дистиллированной водой до 100 мл и перенести пробу для титрования в количестве 10 мл в колбы для титрования.

7. В каждую пробу добавить 2 капли индикатора и оттитровать непрореагировавшую щелочь 0,1 н. раствором соляной кислоты. Полученные данные занести в табл. 8.



**Рис.15.** Лабораторная установка реактора смешения периодического действия: 1 - гибкий вал; 2 - электродвигатель; 3 - вертикальная стойка; 4 - крышка реактора; 5 - патрубок отбора проб; 6 - мешалка; 7 - внутренний цилиндр реактора; 8 - внешний цилиндр реактора; 9 - воздушная прослойка; 10 - подставка; 11- основание; 12 - реакционная смесь; 13 - патрубок ввода реагентов

**Таблица 8**

Результаты проведенных опытов

Объем 0,1 н. NaOH, мл	Объем 0,1 н. этилацетата, мл	Время от начала опыта, с	Объем пробы, мл	Объем титранта (0,1 н. HCl), мл
1.				
2.				
3.				
4.				
5.				
6.				

8. По результатам титрования проб реакционной смеси рассчитать текущие концентрации NaOH в реакторе, соответствующие времени отбора проб:

$$C_{\text{NaOH},m} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{V_p},$$

где  $V_{\text{HCl}}$  – объем HCl, пошедший на титрование, мл;  $C_{\text{HCl}}$  – концентрация HCl, используемой в качестве титранта, моль/л;  $V_p$  – объем пипетки, используемой для отбора проб, мл.

Текущая концентрация этилацетата рассчитывается с учетом его начальной концентрации после смешения с NaOH и количества этилацетата, вступившего в химическую реакцию в соответствии со стехиометрическим уравнением (равно количеству прореагировавшей щелочи):

$$c_{\text{Э-а},t} = c_{\text{Э-а},0} - (c_{\text{NaOH},0} - c_{\text{NaOH},t}),$$

$$c_{\text{Э-а},0} = \frac{V_{\text{Э-а}} c_{\text{исх.Э-а}}}{V_{\text{Э-а}} + V_{\text{NaOH}}}, \quad c_{\text{NaOH},0} = \frac{V_{\text{NaOH}} c_{\text{исх. NaOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{Э-а}}},$$

где  $c_{\text{Э-а},t}$  и  $c_{\text{NaOH},t}$  – текущие концентрации этилацетата и щелочи, моль/л;  $c_{\text{Э-а},0}$  и  $c_{\text{NaOH},0}$  – начальные концентрации этилацетата и щелочи после смешения реагентов, моль/л;  $c_{\text{исх. Э-а}}$  и  $c_{\text{исх. NaOH}}$  – концентрации исходных реагентов, моль/л;  $V_{\text{Э-а}}$  и  $V_{\text{NaOH}}$  – объемы исходных реагентов, взятые для реакции, мл.

Рассчитав текущие концентрации щелочи и этилацетата, определите значения степеней превращения исходных веществ в соответствующие моменты времени:

$$x_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{NaOH},0} - c_{\text{NaOH},m}}{c_{\text{NaOH},0}}; \quad x_{\text{Э-а}} = \frac{c_{\text{Э-а},0} - c_{\text{Э-а},m}}{c_{\text{Э-а},0}}.$$

Данные расчетов занести в табл. 9.

**Таблица 9**

**Данные расчетов**

Время от начала опыта, с	Текущая концентрация NaOH, мл	Текущая концентрация этилацетата, мл	Степень превращения NaOH	Степень превращения этилацетата
30				
60				
90				
120				
150				
180				

9. Рассчитать производительность  $P$  реактора (моль/мин) по количеству полученного ацетата натрия:

$$P = \frac{c_{\text{NaOH},0} x_{\text{NaOH}} V}{\tau_{\text{цикл}}},$$

где  $\tau_{\text{цикл}} = \tau_{x,p} + \tau_{\text{всп}}$  – время цикла, мин;  $\tau_{x,p}$  – время проведения химической реакции, мин;  $\tau_{\text{всп}}$  – время вспомогательных операций (загрузки и выгрузки), принимается равным 0,5 мин;  $c_{\text{NaOH},0}$  – начальная концентрация NaOH, моль/л;  $x_{\text{NaOH}}$  – конечная степень превращения NaOH;  $V$  – объем реактора, л.

10. Исходя из значений  $\tau_{x,p}$  и начальных концентраций реагентов, рассчитать по характеристическому уравнению РИС-п теоретическое значение достигаемой степени превращения для опыта, в котором начальное мольное соотношение равно 1:1. Значение константы скорости реакции для соответствующей температуры взять из справочника физико-химических величин. Сравнить теоретическое значение степени превращения с полученными экспериментально.

11. По данным табл. 9 построить графики зависимости параметров реакционной смеси  $c_A$ ,  $c_B$ ,  $x_A$ ,  $x_B$  от времени.

12. Сравнивая данные, полученные в опытах, проведенных при различных начальных мольных соотношениях реагентов, сделать вывод о влиянии этих условий на достигаемую степень превращения реагентов.

### ***Контрольные вопросы***

1. Понятие химического реактора.
2. Требования, предъявляемые к химическим реакторам.
3. Классификация химических реакторов.
4. Понятие и характеристика реактора идеального смешения.
5. Понятие и характеристика реактора идеального вытеснения.
6. Каскад реакторов смешения.
7. Адиабатические и политермические реакторы.
8. Расскажите о методике проведения эксперимента.
9. Запишите уравнение реакции взаимодействия веществ, применяемых в данной работе.

10. Напишите формулы для определения текущих концентраций этилацетата и гидроксида натрия.

11. Напишите формулы для определения текущих значений степени превращения этилацетата и гидроксида натрия.

12. Каким образом ведут расчет производительности реактора?

13. Нарисуйте графики зависимостей текущих концентраций и степеней превращения ингредиентов от времени и опишите их.

### Глава 3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

#### 3.1. Теоретические основы электролиза растворов

Под электролизом понимают химические процессы, протекающие в электропроводящей жидкости (электролите) под действием электрического тока. При этом происходит выделение или осаждение веществ из электролита.

Принципиальная схема электролизера одинакова для всех электролизов (рис. 16). Два электрода, присоединенные к источнику постоянного тока, погружены в сосуд с электролитом. Материалы для элект-

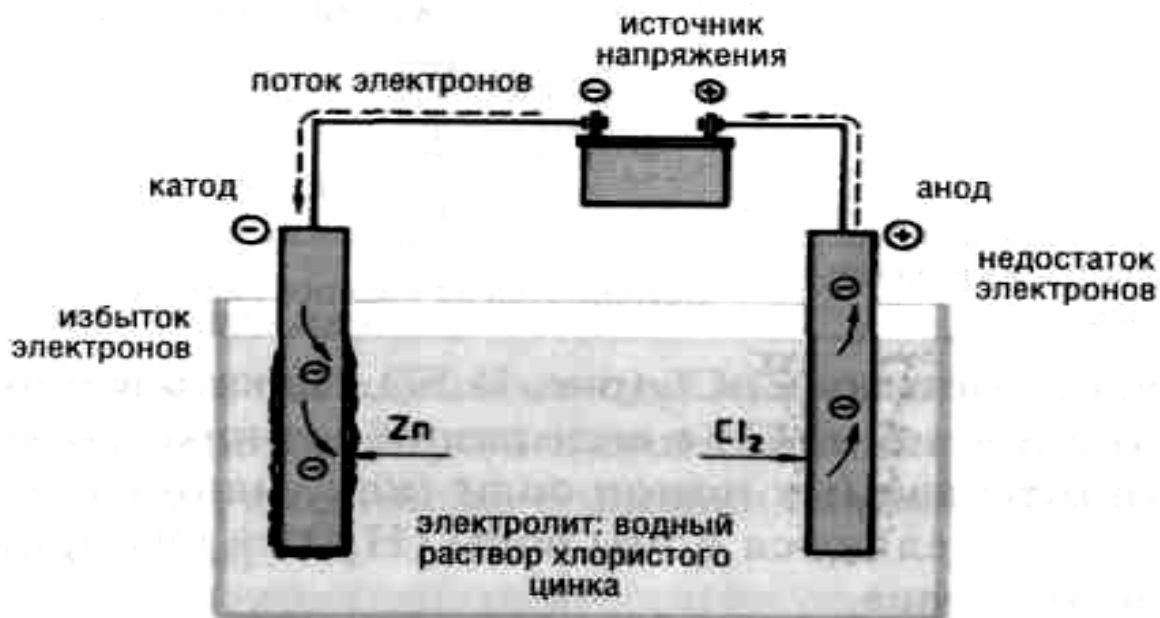


Рис. 16. Схема электролиза раствора хлористого цинка

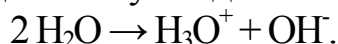
тродов выбираются с таким расчетом, чтобы они не растворялись во время электролиза. Электролитом является токопроводящий раствор или солевой расплав.

Например, при электролизе раствора хлористого цинка (рис. 16) при подаче на электроды постоянного напряжения происходят химические реакции.

К катоду из электролита притягиваются ионы цинка  $Zn^{2+}$  и в результате поглощения имеющихся там в избытке электронов осаждаются в виде металлического цинка:  $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ .

На аноде ионы  $Cl^-$  из электролита притягиваются и в результате отбора электронов на положительно заряженном аноде (недостаток электронов) разряжаются с образованием хлора  $Cl_2$ :  $2 Cl^- \rightarrow Cl_2 \uparrow + 2e$ .

При электролизе водных растворов солей в электролите наряду с ионами соли содержатся также ионы слабо протонизированной воды  $H_3O^+$  и  $OH^-$ . Вода всегда содержит какую-то часть этих ионов. Они образуются в результате распада молекул воды:



При определенных условиях вместо компонентов соли осаждаются компоненты воды в виде водорода  $H_2$  и соответственно кислорода  $O_2$ . Это имеет место, когда соль состоит из неблагородного металла и содержащей кислород остаточной кислоты. Это объясняется тем, что при электролизе из электролита выделяются те ионы, для разрядки которых требуется самое низкое напряжение. Это ионы, стоящие в ряду разряжаемости крайними справа (табл. 10).

Таблица 10

Ряд разряжаемости ионов

Катионы	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Al^{3+}$	$H_3O^+$	$Zn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Sn^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Ag^+$	$Hg^{2+}$	$Pt^{2+}$	$Au^{3+}$
Осажденные вещества	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	K	Ca	Na	Mg	Al	$H_2$	Zn	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
Анионы	$SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$CO_3^{2-}$	$F^-$		$OH^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$								
Осажденные вещества				↓		↓	↓	↓	↓								
				$F_2$		$O_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$								
	Не осаждаются из водного раствора					Осаждаются из водного раствора в результате электролиза											

Между объемом вещества, осажденного при электролизе, и количеством зарядов, протекающих при этом через электролит, существует закономерная связь, названная по имени ее открывателя - английского физика Майкла Фарадея - **первым законом Фарадея**. Этот закон гласит: при электролизе количество осажденного вещества  $m$  пропорционально количеству направленных через электролит зарядов  $Q$ :  $m \sim Q$ .

При определении количества зарядов, необходимого для осаждения 1 моля вещества, с ионами числа зарядов 1 получают величину  $F = 96\,485 \text{ (А}\cdot\text{с)/моль}$ , называемую **постоянной Фарадея**.

Количество зарядов  $Q = 96\,485 \text{ А}\cdot\text{с}$  осаждает из разных электролитов один моль вещества, разделенный на число его зарядов.

В химической промышленности электролиз играет весьма значительную роль. На основе этого процесса производятся, например, большие объемы основных материалов. Также и некоторые способы покрытия (гальванизация, анодирование, очистка меди) основаны на электролизе [7].

### 3.2. Электролиз хлористого натрия

При электролизе хлористого натрия путем электролиза водного раствора NaCl получают основные химические вещества, а именно

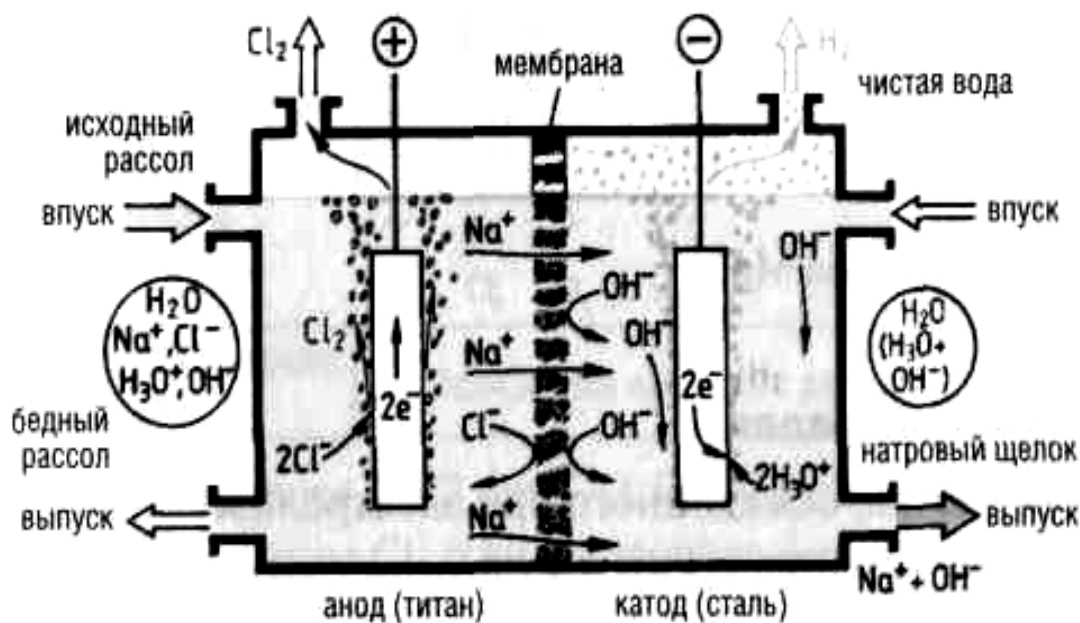
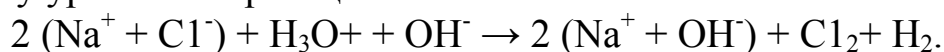


Рис. 17. Схема электролиза хлористого натрия мембранным методом

хлор  $\text{Cl}_2$ , водород  $\text{H}_2$  и гидроксид натрия  $\text{NaOH}$ . Протекающее при электролизе химическое превращение веществ описывается по следующему уравнению реакции:



Современный способ электролиза хлористого натрия - **мембранный** (рис. 17).

Электролизер разделен мембраной на анодное и катодное пространства. Мембрана пропускает только ионы металла ( $\text{Na}^+$ ), а для анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) остается непроницаемой. Исходный раствор соли поступает в анодное пространство. На аноде ионы хлора превращаются в газообразный хлор. Оставшиеся ионы  $\text{Na}^+$  проникают через мембрану и попадают в катодное пространство. Там на катоде образуется газообразный водород при оставшихся ионах  $\text{OH}^-$ . Вместе с ионами  $\text{Na}^+$  они собираются на дне катодного пространства в виде натриевой щелочи [7].

### 3.3. Электролиз хлористого калия

Газообразные продукты электролиза раствора  $\text{KCl}$  – хлор и водород – при любом способе электролиза (с применением разделительной диафрагмы и без нее) отличаются высокой концентрацией и чистотой. Производимый в процессе гидроксид калия также получается высококонцентрированным и химически чистым.

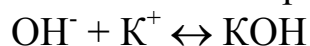
Водный раствор хлорида калия в результате диссоциации содержит ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ :  $\text{KCl} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . При электролизе такого раствора теоретически возможен разряд катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{H}^+$  на катоде, анионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  на аноде. Какие из этих ионов и в какой последовательности будут в действительности разряжаться на электродах, зависит от величины и соотношения потенциалов разряда ионов в растворе  $\text{KCl}$ :  $\varphi_{\text{H}^+} = -0,415$  В,  $\varphi_{\text{K}^+} = -2,71$  В. Поэтому из водных растворов, несмотря на низкую концентрацию в них водородных ионов, на твердом катоде выделяется исключительно водород. В условиях мембранной электролитической ванны, где катод и анод стальные или угольные, а диафрагма пористая (керамическая, асбестовая или др.), соотношение потенциалов таково, что основные электродные процессы следующие:





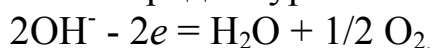
Равновесный потенциал выделения кислорода в насыщенном растворе KCl  $\varphi_{\text{O}_2(\text{OH}^-)} = +0,82$  В, а для хлора  $\varphi_{\text{Cl}_2} = +1,33$  В. По соотношению этих потенциалов на аноде должен идти в первую очередь разряд ионов  $\text{OH}^-$  с выделением кислорода. Но на угольных и графитовых анодах кислород выделяется с большим перенапряжением, поэтому потенциал перенапряжения хлора становится меньше кислородного потенциала и на аноде идет в основном разряд ионов  $\text{Cl}^-$  с образованием элементарного хлора по реакции (б). Выделению хлора способствует повышение концентрации KCl в исходном растворе вследствие уменьшения при этом величины равновесного потенциала разряда  $\text{Cl}^-$ .

В результате первичного процесса (а) у катода остаются ионы  $\text{OH}^-$ , которые в равновесии с ионами  $\text{K}^+$  образуют гидроксид калия:



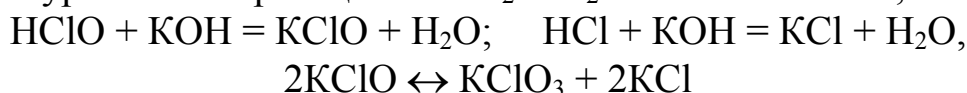
Суммарный процесс электролиза может быть представлен схемой  $2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{KOH}$

В результате разряда ионов  $\text{OH}^-$  на аноде, хотя и в незначительной степени, выделяется кислород по уравнению



и при взаимодействии кислорода с углеродом анода идет вторичный процесс:  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ .

Газообразный хлор, частично растворяясь в анолите и взаимодействуя с водой и щелочью, образует гипохлорит, хлорат и хлорид калия по уравнениям реакций:



Все эти побочные процессы снижают выход по току по основным продуктам, особенно окисление  $\text{KClO}$  до  $\text{KClO}_3$ , на которое затрачивается наиболее значительная доля электрического тока. Для предотвращения возникновения вторичных процессов или их уменьшения необходимо, чтобы продукты электролиза не смешивались, поэтому применяют пористую диафрагму, которая разделяет катодное и анодное пространства [7].

### **3.4. Лабораторная работа "Электролитическое получение хлора и KOH"**

**Цель работы:** знакомство с работой модельной установки для электролитического получения хлора и гидроксида калия и с методикой исследования этого процесса.

## Экспериментальная часть

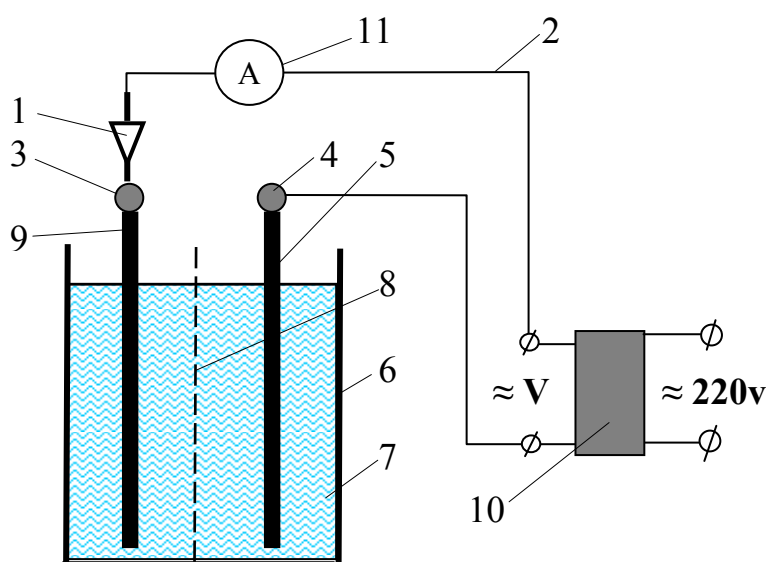
### Задание

1. Изучить теоретические основы данной работы [9 - 12], ознакомиться с конструкцией установки и методикой проведения эксперимента.
2. Получить у преподавателя допуск к работе и задание на проведение лабораторной работы.
3. В соответствии с заданием провести эксперимент по получению электролитическим методом хлора и гидроксида калия.
4. Провести анализ католита. Рассчитать выход продукта по току.
5. Составить материальный баланс по иону калия.
6. Составить отчет о работе.

### Приборы, оборудование, материалы

Установка для электролитического получения хлора и гидроксида калия, вода дистиллированная, хлорид калия, раствор метилового оранжевого, 0,5 н. раствор серной кислоты, пероксид водорода, 1 стакан, мерный цилиндр, коническая колба на 200 мл, бюретка, секундомер, технические весы.

### Методика проведения эксперимента



**Рис. 18.** Установка для электролитического процесса: 1 - диод Д203; 2 - электропровод; 3 - клемма присоединения к аноду; 4 - клемма присоединения к катоду; 5 - катод; 6 - емкость; 7 - раствор хлорида калия; 8 - разделительная мембрана с размером пор 1 - 5 мкм; 9 - анод; 10 - трансформатор; 11 - амперметр

1. Приготовить раствор хлорида калия с концентрацией, заданной преподавателем.

2. Провести электролиз раствора хлорида калия на установке, представленной на рис. 18, по следующей методике: раствор хлорида калия залить в емкость 6.

Убедиться, что установка готова к работе. Установить с помощью трансформатора 10 напряжение (контроль вести за то-

ком по амперметру 11), заданное преподавателем. Электролиз вести в течение заданного времени. **Постоянно следить за силой тока по амперметру!** Затем установку отключить от электрической сети. Перелить анолит и католит в отдельные емкости и измерить их объем.

3. Провести анализ католита на содержание КОН по следующей методике.

Берут пипеткой 20 мл раствора и переносят их в коническую колбу вместимостью 200 мл. Пробу разбавляют дистиллированной водой, прибавляют несколько капель раствора метилового оранжевого и титруют 0,5 н. раствором серной кислоты.

Если метиловый оранжевый от действия гипохлорида калия обесцвечивается, то последний необходимо разрушить несколькими каплями раствора пероксида водорода.

Содержание КОН в растворе (г/л) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{КОН}} = \frac{a \cdot 0,5 \cdot 0,056 \cdot 1000}{20},$$

где  $a$  – количество миллилитров 0,5 н. раствора кислоты, пошедшего на титрование; 0,056 – количество граммов КОН в 1 мл нормального раствора.

4. Рассчитать катодный выход продукта по току по следующей методике.

Выход по току определяется соотношением

$$K = \frac{m_0}{m} 100 \%,$$

где  $m_0$  – практически полученное количество продукта, г;  $m$  – теоретическое количество продукта, которое могло бы выделиться в процессе электролиза, г.

Если через раствор в процессе опыта протекал ток  $I$  в продолжении  $\tau$  часов, то  $m = I \cdot \tau \cdot \text{Э}_в$ , где  $\text{Э}_в$  – электрохимический эквивалент вещества (для КОН равен 2,089 г/(А·ч)).

Полученное количество продукта  $m_0$  определяется по концентрации и количеству катодной жидкости:

$$m_0 = C_{\text{КОН}} \cdot V_K,$$

где  $C_{\text{КОН}}$  – концентрация КОН в католите, г/л;  $V_K$  – объем раствора в катодном пространстве, л.

Отсюда вычисляется катодный выход.

5. Составить материальный баланс. Для процесса получения щелочи и хлора удобнее всего составить материальный баланс по иону калия. При этом в баланс не вводится материал электродов, количества образующихся газов – хлора, кислорода и т.д. Баланс калия в процессе электролиза составляется по следующей форме (табл. 11).

**Таблица 11**

Материальный баланс по иону калия

Приход			Расход		
Статья прихода	Количество, г	%	Статья расхода	Количество, г	%
KCl H <sub>2</sub> O			KOH KCl KOCl KClO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O		
ИТОГО			ИТОГО		

**Контрольные вопросы**

1. Что такое электролиз и для чего его применяют?
2. Сущность электролиза водных растворов.
3. Законы Фарадея.
4. Расскажите о процессе электролиза хлорида калия и хлорида натрия.
5. Влияет ли концентрация исходного раствора на выход готовых продуктов и каким образом?
6. Каким образом влияют силовые характеристики тока на выход готового продукта?
7. Объясните конструкцию и принцип работы модельной установки электролиза.
8. Каким образом ведут расчет количества компонентов, образовавшихся в результате электролиза раствора?
9. Опишите принцип составления материального баланса.

## **Глава 4. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКОЙ И НЕОГРАНИЧЕСКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

### ***4.1. Получение пленкообразующих веществ***

К пленкообразующим относятся вещества, которые способны при нанесении их на какую-либо поверхность высохнуть с образованием твердой эластичной пленки. Они широко применяются для защиты металлических изделий от коррозии, окраски различных предметов и сооружений с приданием им красивого внешнего вида, специальной предохранительной окраски подземных и подводных сооружений, машин, судов, железнодорожного подвижного состава, автотранспорта и т.п. Пленки должны быть хорошо связаны с поверхностью материала, обладать высокой механической прочностью, эластичностью, газо- и водонепроницаемостью, нерастворимостью и неплавкостью.

Образование пленки из первоначального раствора представляет собой процесс перехода линейных макромолекул в молекулы трехмерной (пространственной) структуры, который большей частью протекает в присутствии катализаторов. Пространственные полимеры образуются связыванием линейных длинных цепей, соединенных друг с другом химическими связями в виде поперечных мостиков из атомов или групп атомов. В полимерах подобного типа “сшивающие” цепи (мостики), как правило, короче во много раз основных цепей. Соединения с трехмерной структурой резко отличаются по своим свойствам от линейных и разветвленных полимеров и при большом количестве связывающих мостиков являются твердыми, неплавкими и нерастворимыми в различных растворителях, стойкими по отношению к внешним воздействиям (температуре, световым лучам и т.п.).

Исходные материалы-пленкообразователи, применяемые для получения лакокрасочных покрытий, обычно представляют собой высокополимерные соединения относительно низкой степени полимеризации и со сравнительно небольшим молекулярным весом. Это обу-

словливается необходимостью получения растворов (для удобства их нанесения на обрабатываемую поверхность) с небольшой вязкостью. Требуемые механические, антикоррозионные и другие свойства образующихся пленок достигаются в результате дальнейшей полимеризации исходных высокомолекулярных соединений, протекающей непосредственно на обработанной поверхности изделий.

Таким образом, получение пленкообразователя в результате реакции полимеризации или поликонденсации в большинстве случаев (в отличие от получения пластмасс) представляет собой жидкостной гомогенный процесс, осуществляемый в обогреваемых реакторах смешения. В некоторых случаях, когда один из исходных реагентов находится в твердой фазе, процесс осложняется расплавлением или растворением его, проводимым в дополнительном аппарате или в основном реакторе.

Применение же пленкообразователей, заключающееся в образовании готового “продукта” - защитного покрытия, представляет собой сложный многофазный процесс, в результате которого жидкая фаза пленкообразователя превращается в гомогенную твердую фазу при отсутствии дополнительных компонентов или в твердую массу из нескольких фаз, если к пленкообразователю предварительно добавляют другие ингредиенты – краски, наполнители, пластификаторы и т.п.

В качестве пленкообразователей могут быть использованы соединения, которые характеризуются высокой полимеризационной способностью при обычных условиях или при небольшом повышении температуры. К таким веществам принадлежат высыхающие масла (главным образом, растительные), эфиры целлюлозы, синтетические и натуральные каучуки, белки (клеи, желатина, казеин), искусственные и природные смолы, некоторые продукты переработки нефти, а также асфальты, пеки и каучук. Большое распространение в качестве пленкообразующих веществ получили лаки, т.е. растворы высокомолекулярных соединений, в том или ином растворителе (спирт, ацетон, бензол, ксилол, скипидар, дихлорэтан и др.). Растворитель после нанесения пленки должен легко и быстро испаряться. В зависимости от природы пленкообразователя, а также растворителя различают смоляные или

спиртовые, целлюлозные и масляные лаки. Пленкообразующие вещества применяют иногда в чистом виде, но чаще в виде красок и эмалей. Масляными красками называются растертые на олифах суспензии различных минеральных или органических красителей. Лаковыми красками (эмалями) называются пигменты, растертые в лаках.

Пригодность тех или иных пленкообразователей для применения в различных условиях эксплуатации изделий устанавливают на основании их физических и химических свойств. Из физических свойств чаще всего определяют цвет, влажность, плотность, вязкость, растворимость, скорость высыхания и температуру размягчения. Из химических свойств наиболее важное значение имеют кислотное число, число омыления, эфирное число и др.

Наибольшее значение с точки зрения широкого применения в химической промышленности имеют лаки бакелитовые (на основе фенолоформальдегидных смол), битумные (асфальтовые), перхлорвиниловые, глифталевые и пентафталевые. Эти виды лаков обладают особой высокой устойчивостью по отношению ко многим химическим реагентам.

#### ***4.2. Лабораторная работа "Приготовление и испытание пленкообразующих веществ"***

***Цель работы:*** получить полимерные пленки на основе перхлорвиниловой смолы, определить некоторые физические и химические свойства.

#### **Экспериментальная часть**

##### ***Задание***

1. Изучить теоретические основы данной работы [9-12], ознакомиться с методикой проведения эксперимента.
2. Получить у преподавателя допуск к работе и задание на проведение лабораторной работы.
3. В соответствии с заданием провести эксперимент по получению пленкообразующего покрытия.
4. Определить скорость высыхания лака, его растворимость в различных растворителях.
5. Составить отчет о работе.

### ***Приборы, оборудование, материалы***

Перхлорвиниловая смола, метиленхлорид (или другой растворитель), стакан вместимостью 150-200 см<sup>3</sup>, стеклянная палочка, стеклянная пластина (2 шт.), пробирки с пробками, набор растворителей, термошкаф, технические весы, секундомер, водяная баня.

### ***Методика проведения эксперимента***

1. Приготовить раствор (лак) перхлорвинила в метиленхлориде с концентрацией, заданной преподавателем, из расчета 10 г. Взвешенные ингредиенты помещают в стакан и тщательно перемешивают стеклянной палочкой до однородной массы (***работы производить в вытяжном шкафу!***). Далее **незамедлительно** провести испытания на определение скорости высыхания лака.

2. Методика определения скорости высыхания лака. Высыхание лака представляет собой сложный физико-химический процесс. Скорость высыхания лака зависит от следующих условий: атмосферных влияний, способа приготовления лака и т.п. Из атмосферных условий на скорость высыхания лаков влияют свет, температура и влажность воздуха.

Для определения скорости высыхания лака применяют стеклянную пластинку, которая должна быть хорошо вымытой и высушенной. На пластинку наливают небольшое количество лака и, раскачивая пластинку, распределяют его тонким ровным слоем по всей поверхности. После этого помещают ее горизонтально (***в вытяжной шкаф!***). Вторым образцом приготавливают аналогичным образом и устанавливают в сушильный шкаф при температуре 40 – 60 °С (по заданию преподавателя) для высыхания пленки при повышенной температуре. Отмечают время нанесения слоя и затем время полного высыхания пленки (по секундомеру).

При полном высыхании пленка просыхает по всей толщине нанесенного слоя и при нажатии пальцем не получается отлипа. Для определения полного высыхания время от времени пробуют пальцем на отлип.

3. Для определения других растворителей для перхлорвиниловой смолы и получения лаков на ее основе смола подвергается испытаниям на растворимость. Определение растворимости имеет большое значение для подбора растворителя при приготовлении лака, а также при использовании уже готового лакового покрытия в различ-



ных агрессивных средах. В качестве растворителей могут выступать различные органические вещества.

Растворимость смолы в том или ином растворителе определяют следующим образом: 0,5 г смолы помещают в пробирку, куда наливают 5 г растворителя (навески могут быть изменены преподавателем). Пробирку закрывают пробкой и сильно многократно взбалтывают в течение 5 – 7 мин. Если растворения смолы при этом не происходит, пробирку помещают в кипящую водяную баню и после нагревания вновь сильно взбалтывают. В отчете замечают температуру растворения смолы, а также растворимость или нерастворимость смолы в том или ином растворителе. **Полученные данные сравнить со справочными.**

4. Составить отчет о проделанной работе.

### ***Контрольные вопросы***

1. Какие вещества относятся к пленкообразующим?
2. С какой целью применяют пленкообразователи?
3. Назовите исходные вещества, применяемые для пленкообразователей.
4. Опишите процесс образования пленки из раствора смолы.
5. Какие физические и химические свойства различают у пленкообразующих веществ и изделий из них?
6. Расскажите методику приготовления и получения пленкообразующих материалов.
7. Какие свойства определяют у пленкообразующих материалов? Расскажите методики их определения.

### ***4.3. Технология производства мыла***

Сырьем для получения обычного мыла, используемого в быту при стирке и мытье, служат жиры животного и растительного происхождения. Жиры представляют собой сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот. В состав животных жиров входят смеси предельных высших карбоновых кислот (лауриновая  $C_{11}H_{23}COOH$ , пальмитиновая  $C_{15}H_{31}COOH$ , стеариновая  $C_{17}H_{35}COOH$ ), а в состав растительных жиров – непредельные (олеиновая  $C_{17}H_{33}COOH$ , гексадеценовая  $C_{15}H_{29}COOH$ , линолевая  $C_{17}H_{29}COOH$ ).

Так как в настоящее время основным сырьем для получения мыла являются растительные жиры, их предварительно гидрируют водородом в присутствии катализатора (например, никеля) и получают твердые жиры, называемые саломасом. Из многих жиров, особенно из масел, образуется не твердое, а жидкое мыло, которое нередко трудно отделить отсолкой. Однако, например, из оливкового, касторового масел образуется очень твердое мыло.

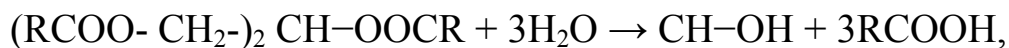
Получение мыла проводят в несколько стадий.

1. Гидролиз, расщепление жиров водяным паром в автоклавах при температуре 523 – 573 К и давлении 2,5 – 3 МПа.

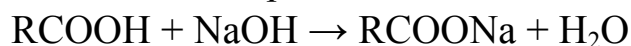
2. Очистка полученных жирных кислот.

3. Омыление кислот гидроксидом натрия или калия.

Схематично получение мыла можно выразить следующими реакциями:



где R – C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>31</sub> и др.



Натриевое мыло – твердое, калиевое – жидкое. Сорт мыла зависит от содержания в нем жирных кислот, которое выражается в процентах. Отечественная промышленность выпускает 72-, 70- и 60 %-ное мыло. В высококачественное хозяйственное и туалетное мыло добавляют красители и отдушки.

#### **4.4. Лабораторная работа "Получение мыла"**

**Цель работы:** получить мыло из пищевого сырья.

#### **Экспериментальная часть**

##### **Задание**

1. Изучить теоретические основы данной работы [11], ознакомиться с методикой проведения эксперимента.

2. Получить у преподавателя допуск к работе и задание на проведение лабораторной работы.

3. В соответствии с заданием провести эксперимент по получению мыла.

4. Рассчитать выход мыла на взятый жир.

5. Составить отчет о работе.

### ***Приборы, оборудование, материалы***

Жир, спиртовой раствор гидроксида натрия, 20%-ный раствор хлорида натрия в воде, фильтровальная бумага, весы, фарфоровый стакан, электроплитка, водяная баня для охлаждения.

### ***Методика проведения эксперимента***

Взвешивают 6 г жира, помещают в фарфоровый стакан, нагревают на электроплитке до расплавления. **Работы проводить в вытяжном шкафу!**

Спиртовой раствор гидроксида натрия осторожно приливают к расплавленному жиру. Полученный раствор кипятят в течение 10 - 15 мин, добавляют к нему 10 - 15 мл насыщенного раствора хлорида натрия и охлаждают на бане с водой. Образовавшийся на поверхности слой мыла извлекают из стакана, тщательно высушивают фильтровальной бумагой и взвешивают. Рассчитывают выход мыла на взятый жир.

### ***Контрольные вопросы***

1. Назовите сырьевые материалы для получения мыла.
2. Каковы технологические стадии производства мыла?
3. Напишите реакцию получения мыла.
4. Методика получения мыла.
5. Каким образом ведут расчет выхода мыла по жиру?

## ***4.5. Получение силикатных материалов***

Стекло – аморфное тело, получаемое путем переохлаждения расплава и обладающее механическими свойствами твердых тел. Его производство является одним из основных процессов силикатной промышленности.

Стекла подразделяются:

- 1) на элементарные – из одного элемента (например, серы, селена, мышьяка, фосфора, углерода и др.);
- 2) галогенидные – на основе галогеновых соединений (например, фториды алюминия, кальция, магния, бария; фторобериллатные –  $\text{BeF}_2$ );
- 3) халькогенидные – на основе бескислородных систем типа As-X, где X – сера, селен, теллур и др.;

4) оксидные – на основе оксидов кремния, германия, бора, фтора, натрия и др.

Промышленные составы стекол содержат, как правило, пять компонентов и более, а также следующие функциональные материалы:

- 1) ускорители варки (фтористые соединения аммония, оксид бора);
- 2) обесцвечиватели – освобождают стекломассу от желто-зеленой окраски (оксиды кобальта и никеля, нитрат аммония и др.);
- 3) осветлители – способствуют удалению из стекломассы газовых включений за счет снижения вязкости расплава (нитраты аммония и хлора, фторид кальция, хлорид натрия и др.);
- 4) глушители – вещества, придающие стеклу способность рассеивать свет (соединения фтора);
- 5) красители – придают окраску стеклу.

Варку стекла ведут при температурах 700 – 1400 °С.

#### ***4.6. Лабораторная работа "Получение стекла"***

***Цель работы:*** знакомство с технологией стекловарения и получение стекла заданного состава.

##### **Экспериментальная часть**

##### ***Задание***

1. Изучить теоретические основы данной работы [11], ознакомиться с методикой проведения эксперимента.
2. Получить у преподавателя допуск к работе и задание на проведение лабораторной работы.
3. Рассчитать состав шихты.
4. В соответствии с заданием провести эксперимент по получению стекла.
5. Рассчитать расходный коэффициент шихты для получения 1 кг стекла.
6. Составить отчет о работе.

### ***Приборы, оборудование, материалы***

Муфельная печь, фарфоровая ступка с пестиком, фарфоровый тигель, ингредиенты для приготовления шихты, щипцы, весы технические.

### ***Методика проведения эксперимента***

По заданию преподавателя рассчитать состав шихты, исходя из общей навески, заданной преподавателем. Взвесить ингредиенты и перенести их в ступку для тщательного смешения. Заполнить тигель шихтой и с помощью щипцов перенести в муфельную печь (**надеть перчатки!**). При достижении температуры варки замечают время и ведут варку стекла в течение 20 – 30 мин. Тигель с расплавом стекла щипцами извлекают из печи и выливают расплав в форму.

### ***Контрольные вопросы***

1. Какие вещества относятся к стеклообразующим?
2. В каких сферах жизни человечества применяют стекло?
3. Назовите исходные вещества, применяемые для варки стекла.
4. Классификация стекол.
5. Какие физические и химические свойства различают у изделий из стекла?
6. Расскажите методику приготовления шихты и получения стекла.

## ТЕМАТИКА РАЗДЕЛОВ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ

1. Производство азотной кислоты под давлением 0,716 МПа с приводом компрессора от газовой турбины.
2. Производство азотной кислоты по схеме АК-72.
3. Концентрирование разбавленной азотной кислоты в присутствии серной кислоты.
4. Производство серной кислоты из колчедана по методу двойного контактирования.
5. Производство поливинилхлорида непрерывным эмульсионным способом.
6. Получение нитроаммофоски на основе азотно-кислого разложения фосфатов.
7. Производство полистирола непрерывной полимеризацией в массе.
8. Производство карбамида.
9. Производство метанола при давлении 5 МПа.
10. Синтез метанола.
11. Производство аммиака мощностью 1360 т/сут.
12. Производство этилового спирта каталитической гидратацией этилена в паровой фазе.
13. Производство ацетилена из карбида кальция.
14. Схема дегидрирования бутана в кипящем слое катализатора.
15. Упрощенная схема синтеза винилхлорида из этилена.
16. Схема получения ацетальдегида гидратацией ацетилена в жидкой фазе.
17. Схема установки для получения полиэтилена непрерывным методом при высоком давлении.
18. Синтез аммиака под средним давлением.
19. Получение разбавленной азотной кислоты под повышенным давлением.
20. Производство серной кислоты из серы.

21. Производство суперфосфата непрерывным способом.
22. Производство аммиачной селитры.
23. Получение мочевины жидкостным рециклом.
24. Дегидрирование бутиленов.
25. Производство капрона.
26. Производство серной кислоты.
27. Поточная схема производства гранулированного двойного суперфосфата из фосфорной муки и неупаренной экстракционной фосфорной кислоты.
28. Переработка прямого коксового газа.
29. Производство формальдегида.
30. Получение ацетальдегида гидратацией ацетиленов.
31. Производство бутадиен-стирольного каучука.
32. Производство фаянсовых хозяйственных изделий.
33. Производство фосфорной кислоты экстракционным методом.
34. Производство динаса.
35. Получение жидкого стекла одностадийным способом.
36. Производство строительного гипса в варочных котлах.
37. Производство строительного гипса во вращающихся печах.
38. Производство портландцемента по мокрому способу во вращающихся печах.
39. Производство портландцемента по сухому способу во вращающихся печах.
40. Производство керамических плиток для полов.
41. Производство керамзитового песка в печах кипящего слоя.
42. Производство аглопорита из глинистого сырья.
43. Первичная переработка нефти.
44. Производство уксусной кислоты из ацетальдегида.
45. Схема установки прямой гонки нефти.
46. Схема процесса Мидрекс.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

### *Основной*

1. *Бесков, В. С.* Общая химическая технология/ В. С. Бесков. – М. : Академкнига, 2005. – 452 с.
2. Общая химическая технология и основы промышленной экологии /под ред. проф. В. И. Ксезенко. – М. : КолосС, 2003. – 328 с.
3. *Мухленов, И. П.* Основы химической технологии : учеб. для студентов хим.-технол. спец. вузов / И . П. Мухленов, А. Е. Горштейн, Е. С. Тумаркина ; под ред. И. П. Мухленова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1991. – 463 с.
4. *Кутепов, А. М.* Общая химическая технология : учеб. для техн. вузов/ А. М. Кутепов [и др.]. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Высш. шк., 2003 – 520 с.
5. *Бесков, В. С.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии/ В. С. Бесков, В. С. Сафронов. – М. : Химия, 1999. – 472 с.
6. *Бесков, С. Д.* Технохимические расчеты / С. Д. Бесков. – М.: Высш. шк., 1966. – 520 с.
7. *Игнатенков, В. И.* Примеры и задачи по общей химической технологии/ В. И. Игнатенков, В. С. Бесков. – М. : Академкнига, 2005. – 198 с.
8. Расчеты химико-технологических процессов / под ред. И. П. Мухленова. – Л. : Химия, 1976. – 304 с.
9. Практикум по химической технологии / под ред. С. И. Вольфовича. – М. : Изд-во Москов. ун-та, 1968. – 366 с.
10. Практикум по общей химической технологии / под ред. И. П. Мухленова. – М. : Высш. шк., 1973/2003. – 423 с.
11. *Тихвинская, М. Ю.* Практикум по химической технологии/ М. Ю. Тихвинская, В. Е. Волынский. – М. : Просвещение, 1984. – 160 с.
12. *Копылев, Б. А.* Руководство к практическим занятиям по общей химической технологии/ Б. А. Копылев [и др.]. – Л. : Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1957. – 316 с.



### *Дополнительный*

13. *Гуляян, Ю. А.* Технология стекла и стеклоизделий/ Ю. А. Гуляян. - Владимир : Транзит-Икс, 2003. – 480 с.
14. *Бутт, Ю. М.* Общая технология силикатов /Ю. М. Бутт [и др.]– М. : Стройиздат, 1976. – 600 с.
15. *Абалонин, Б. Е.* Основы химических производств : учеб. пособие для вузов / Б. Е. Абалонин, И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампиди. – М. : Химия, 2001. – 475 с.
16. Химико-технологические системы. Синтез, оптимизация и управление / под ред. И. П. Мухленова. – Л. : Химия, 1986. – 424 с.
17. Физико-химические закономерности химических процессов : учеб. пособие / В. С. Бесков [и др.]. – М. : Издат. центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999. – 37 с.
18. Химические реакторы : учеб. пособие / В. С. Бесков [и др.]. - М. : Издат. центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999. – 35 с.
19. Составление материальных балансов химико-технологических систем : метод. указания к практ. занятиям/ сост. Р. И. Батыгина. – Владимир, 1986. – 28 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. РАСЧЕТЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	4
1. 1. Расходные коэффициенты.....	4
1. 2. Составление материальных и энергетических балансов.....	7
Глава 2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ.....	14
2. 1. Понятие химических реакторов и их виды.....	14
2. 2. Классификация химических реакторов.....	16
2. 3. Лабораторная работа "Изучение работы реактора идеального смешения периодического действия".....	23
Глава 3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ.....	29
3. 1. Теоретические основы электролиза растворов.....	29
3. 2. Электролиз хлористого натрия.....	31
3. 3. Электролиз хлористого калия.....	32
3. 4. Лабораторная работа "Электролитическое получение хлора и КОН".....	33
Глава 4. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКОЙ И НЕОГРАНИЧЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ.....	37
4. 1. Получение пленкообразующих веществ.....	37
4. 2. Лабораторная работа "Приготовление и испытание пленкообразующих веществ".....	39
4. 3. Технология производства мыла.....	41
4. 4. Лабораторная работа "Получение мыла".....	42
4. 5. Получение силикатных материалов.....	43
4. 6. Лабораторная работа "Получение стекла".....	44
ТЕМАТИКА РАЗДЕЛОВ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ.....	46
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	48

*Учебное издание*

ХРИСТОФОРОВА Ирина Александровна

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  
Химико-технологические расчеты в процессах  
электролиза, синтеза материалов  
и химических реакторах

Учебное пособие

Подписано в печать 04.04.12.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л.3,02. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.