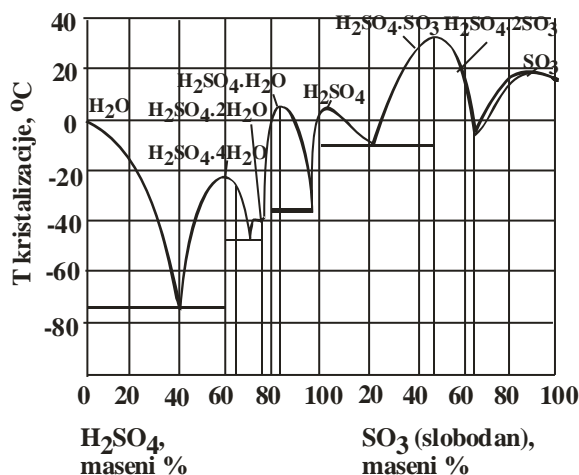


I TEHNOLOGIJA SUMPORNE KISELINE

I 1. Osobine, primena i postupci dobijanja sumporne kiseline

I 1.1. Osobine

U tehnici, pod sumpornom kiselinom se podrazumeva bilo koja smeša SO_3 i H_2O , odnosno sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ (sl.I-1.). Monohidrat, ili bezvodna H_2SO_4 je teška, maslinasta tečnost, koja se meša sa vodom u svim odnosima. Pri razblaženju H_2SO_4 vodom, oslobađa se znatna količina toplote. Tako, na primer, pri razblaženju 100%-tne kiseline do 80%-tne, izdvaja se $36 \text{ kJmol}^{-1} \text{ SO}_3$. Gustina monohidrata na 0°C je $1,85 \text{ g/cm}^3$. Ona ključa na 296°C , a mrzne na -10°C . Rastvor SO_3 u 100%-tnoj H_2SO_4 se naziva oleumom.



Sl. I-1. Dijagram stanja sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$.

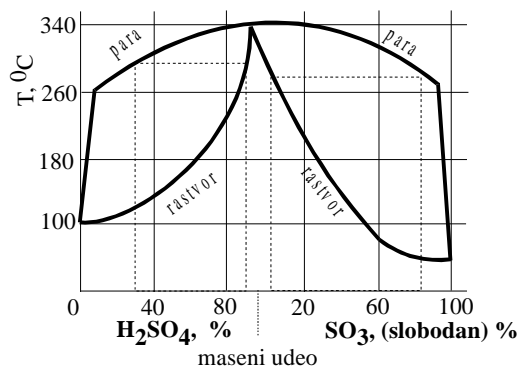
Oleum na vazduhu dimi, usled desorpcije SO_3 . Čista sumporna kiselina je bezbojna, dok je tehnička obojena primesama i ima tamniju boju.

Proizvod	Koncentracija	$T_{\text{kristalizacije}}/^\circ\text{C}$
Torajska kiselina	75% H_2SO_4	-29,5
Kontaktna kiselina	92,5% H_2SO_4	-22
	98,5% H_2SO_4	-35
Bezvodna kiselina (monohidrat)	100% H_2SO_4	+10,7
Oleum	20% $\text{SO}_3(\text{slob.})$	-11
Visokoprocentni oleum	63% $\text{SO}_3(\text{slob.})$	-0,35

Kao što se vidi sa slike I-1., pri povećanju masenog udela od 0% H_2SO_4 do 64,3% SO_3 , redom se obrazuje šest hidrata ($n\text{SO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$), koji se manifestuju kao

individualna hemijska jedinjenja, koja su uzajamno nerastvorna u čvrstom stanju, a obrazuju eutektičke smeše. U oblasti masenog udela SO_3 od 64,3-100%, pri kristalizaciji se obrazuju čvrsti rastvori, pa izgleda kao da se čitav dijagram sastoji od dva odvojena dijagrama stanja. Takođe, sa slike I 1., se može videti da, u zimsko vreme, pri niskim temperaturama nije moguće primenjivati i proizvoditi kiselinu, čija je koncentracija blizu čistog SO_3 ; $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jer iz tih rastvora mogu da se istalože kristali. Zato su sve fabričke vrste kiselina sa koncentracijama blizu eutektičkih smeša.

Fazna ravnoteža tečno-para, prikazana je na slici I-2., i predstavlja azeotropnu smešu sa 98,3% H_2SO_4 , sa jednakom temperaturom kondenzacije i ključanja od $336,6^\circ\text{C}$. Dijagram pokazuje režim koncentrovanja razblažene sumporne kiseline, pri uparavanju vode. Takođe, isti dijagram na slici I-2., pokazuje šta se dešava pri disocijaciji kiseline na H_2O i SO_3 (levi deo dijagrama).

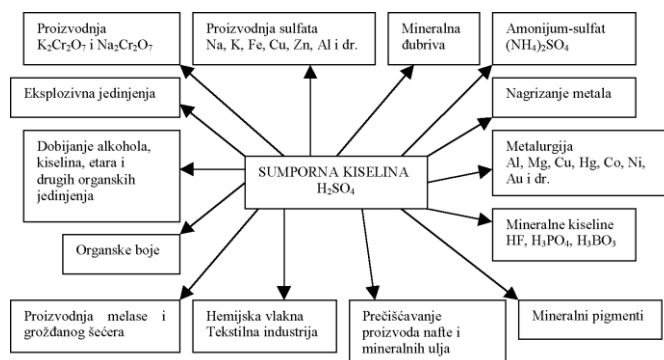


Sl. I-2. Fazna ravnoteža u sistemu $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ pri atmosferskom pritisku.

Inače sumporna kiselina je veoma aktivna. Ona rastvara okside većine metala i veći broj čistih metala. Pri povišenim temperaturama, sumporna kiselina istiskuje sve druge kiseline iz soli. Zahvaljujući mogućnosti obrazovanja hidrata, ona "otima" vodu od drugih kiselina, kristalohidrata i kiseoničnih organskih jedinjenja (kod kojih je odnos $\text{H}:\text{O} = 2:1$). Pošto drvo i drugo rastinje sadrži celulozu ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n, pod dejstvom sumporne kiseline gube fiktivnu vodu, a ostaje samo veoma disperzni ugljenik.

I 1.2. Primena

Sumpornu kiselinu nazivaju hlebom i krvlju hemijske industrije. Proizvodnja sumporne kiseline i tempo rasta njene proizvodnje su merilo za stepen razvoja hemijske industrije i uopšteno industrijalizacije date zemlje. Visoka aktivnost H_2SO_4 uz srazmerno nisku cenu, određuje njenu primenu u masovnoj proizvodnji. Proizvodnja je oko 150 miliona tona godišnje. Najveća količina H_2SO_4 se koristi za proizvodnju veštačkih đubriva, amonijum-sulfata itd. Znatne količine H_2SO_4 se koriste u tehnologijama proizvodnje drugih kiselina: H_3PO_4 , HCl , CH_3COOH . Koncentrovana HNO_3 se dobija pomoću koncentrovane H_2SO_4 (92-98%). Sumporna kiselina se naročito koristi kao sredstvo za sušenje gasova ili tečnosti. U metaloprerađivačkoj industriji se koristi za elektrolitičku obradu čelika i drugih legura.



Sumporna kiselina se čuva u cisternama i rezervoarima do 3000 m³; koncentrovana kiselina se može skladištiti u čeličnim neobloženim rezervoarima, a razblažena se čuva u obloženim čeličnim rezervoarima koji su zaštićeni sa kiselinsko-otpornim materijalom. Po pravilu, sumporna kiselina se koristi na mestu proizvodnje. Međutim, za neke tehnologije, potrebno ju je prevoziti do potrošača. Prevoz se vrši u čeličnim cisternama. Prilikom prevoza oleuma u zimskom periodu, pre punjenja, potrebno ga je predgrejati, a cisternu dobro izolovati kako ne bi došlo do kristalizacije.

I 1.3. Postupci dobijanja H₂SO₄

Sumporna kiselina se odavno dobija. Ona se pominje čak 940. godine naše ere. Danas se H₂SO₄ proizvodi na dva načina: kontaktnim i nitroznim postupkom. Kontaktni postupak je razrađen krajem XIX veka i skoro potpuno je potisnuo nitrozni postupak, star preko 200 godina.

Prvi stadijum u proizvodnji H₂SO₄, po bilo kojem postupku je proizvodnja SO₃ gasa, prženjem sirovina koje sadrže sumpor. Posle čišćenja ovako dobijenog gasa naročito kada je u pitanju kontaktni postupak, prostim sjedinjavanjem sa vodom dobija se sumporna kiselina.

Sagorevanjem sirovina koje sadrže sumpor, obično se dobija SO₂ gas. Da bi se zatim, dobio SO₃ gas neophodno je izvršiti kontaktnu oksidaciju SO₂ u SO₃. U običnim uslovima oksidacija SO₂ u SO₃ teče veoma sporo pa je za ovu reakciju neophodno primenjivati katalizator. U kontaktnom postupku proizvodnje H₂SO₄, oksidacija SO₂ u SO₃ se vrši na čvrstim kontaktnim masama uglavnom na bazi V₂O₅ (vanadijum(V)-oksid) + H₂O, ili je to Pt (platina) ili Fe₂O₃ (gvožđe(III)-oksid).

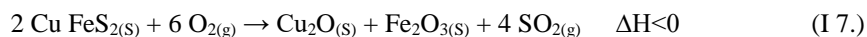
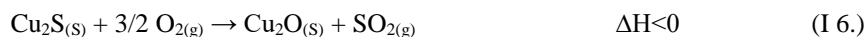
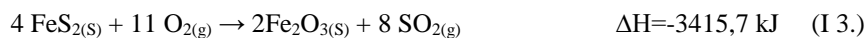
Osnovne etape proizvodnje H₂SO₄ pri kontaktnom procesu su:

1. Dobijanje sumpor-dioksida, korišćenje toplote gasa dobijenog prženjem i prečišćavanje tog gasa od pepela i "otrova" za katalizator.
2. Oksidacija SO₂ u SO₃.
3. Apsorpcija SO₃.

U zavisnosti od polazne sirovine protiču reakcije:

1. Dobijanje SO₂ gasa :

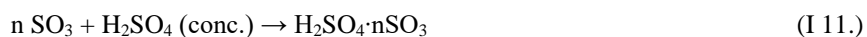




2. Oksidacija SO_2 u prisustvu katalizatora :



3. Apsorpcija SO_3 :



U nitroznom postupku, oksidacija SO_2 u SO_3 se vrši u tečnoj fazi, u specijalnim komorama. Mada je ovaj postupak već prevaziđen dobar je školski primer za katalizu sa gasovitim katalizatorom, odnosno u homogenoj tečnoj fazi.

Dakle, SO_2 se, najpre, apsorbuje vodom i obrazuje sumporastu kiselinu:



Sumporasta kiselina reaguje sa oksidima azota u tečnoj fazi, po sledećoj jednačini:



Oksid azota (N_2O_3) se dobija hidrolizom nitrozilsumporne kiseline (NOHSO_4):



Delimično, SO_2 se može oksidovati u gasnoj fazi:



SO_3 , apsorbovan vodom gradi sumpornu kiselinu:



Oksidi azota se desorbuju u gasnu fazu i oksiduju do NO_2 , kiseonikom iz vazduha:



A zatim, imamo:



Dakle, N_2O_3 se ponovo vraća u proces, po reakciji sa sumpornom kiselinom, dajući NOHSO_4 po reakciji (I 14.).

I 2. Proizvodnja SO₂ gasa

U tehnološkoj proizvodnji, SO₂ gas predstavlja smešu SO₂ sa N₂, O₂ i drugim primesama. Kao sirovina za proizvodnju SO₂ gasa, koriste se prirodni minerali (pirit i halkopirit), sumpor, sporedni gasovi drugih proizvodnih celina koje sadrže jedinjenja sumpora, sumpor-vodonik. U prirodi sumpor se susreće u tri osnovna oblika: elementarni sumpor - sumpor mehanički pomešan sa drugim mineralima; sulfidnim rudama kao: FeS₂ (pirit), Fe_nS_{n+1} (pirotin), CuFeS₂ (halkopirit), Cu₂S (halkozin), ZnS (sfalerit), PbS (galenit), CoS, MoS₂, NiS, itd.; a i u vidu teško rastvornih sulfata: CaSO₄·2H₂O (gips), CaSO₄ (anhidrid), a takođe Na₂SO₄, MgSO₄, i drugi.

Uglavnom, glavna sirovina je pirit, koji sadrži 35-50% sumpora. Čist sulfid gvožđa FeS₂, sadrži 53,46 masenih % sumpora i 46,54 masenih % gvožđa. Međutim, praktičan sadržaj sumpora u koncentratu iznosi od 40-47 masenih %, a ostalo sulfida obojenih metala.

Pri preradi - prženju sulfida obojenih metala, uglavnom sfalerita (ZnS) i galenita (PbS), obrazuje se SO₂ gas koji se često koristi za proizvodnju H₂SO₄.

I 2.1. Osobine SO₂ gasa

Sumpor-dioksid je bezbojan gas oštrog mirisa, molekulske mase 64,06 g mol⁻¹. Zapremina 1 kg SO₂ (idealnog gasa) iznosi 21,9 Nm³ (normalnih m³). U tehničkim proračunima za gas koji sadrži 10-15 zapreminskih % SO₂, zapremina jednog kmola SO₂ je 22,4 Nm³. Na atmosferskom pritisku i temperaturi -10,1°C, SO₂ lako prelazi u tečno stanje, a 100%-tni SO₂ gas prelazi u tečnost na pritisku 2,7·10⁵ Pa i 15°C. U tečnom stanju SO₂ se transportuje u čeličnim balonima.

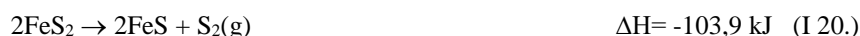
I 2.2. Prženje koncentrata pirita

Prženje koncentrata se vrši u struji vazduha, u reaktorima različite konstrukcije, a na atmosferskom pritisku. Proces prženja pirita karakteriše heterogena nepovratna, egzotermna reakcija, koja je predstavljena sumarnom jednačinom:



U stvarnosti ova nepovratna reakcija se sastoji iz niza rednih i paralelnih reakcija, a takođe iz difuziono-kontrolisanih stadijuma, koji limitiraju brzinu procesa na visokim temperaturama.

Pre svega, pri zagrevanju koncentrata iznad 500°C proizilazi disocijacija pirita po jednačini:



Odcepljeni sumpor gori plamenom svetlo plave boje, obrazujući SO₂.

Kao što pokazuje jednačina (I 19.), naporedo sa SO₂ i Fe₂O₃ obrazuju se i drugi oksidi gvožđa (FeO i Fe₃O₄). Utvrđeno je da se najpre obrazuje FeO, koji dalje prelazi u Fe₃O₄; a na kraju prženja se stvara Fe₂O₃, koji sadrži do 1,5% FeS. U svim slučajevima, pri oksidaciji sulfida, obrazuje se tanak sloj sulfida gvožđa, koji dalje sagorevanje sumpora limitira smanjujući brzinu difuzije kiseonika prema neproreagovanom jezgru pirita. Dakle, unutrašnja difuzija limitira ukupnu brzinu procesa. Od 5-10% ukupnog

sumpora prelazi u gas u vidu SO_3 , a ostalo u SO_2 . Sumpor-trioksid se dobija usled katalitičke oksidacije SO_2 pod katalitičkim dejstvom ostataka prženja-pepela. Pri visokim temperaturama pepela i pri malom višku kiseonika, npr. u reaktorima sa kipećim slojem, sumarni proces prženja pirita karakteriše sledeći proces:



Optimalni uslovi procesa prženja se mogu utvrditi analizom uticaja različitih faktora na brzinu heterogenog procesa:

$$U = dG/d\tau = kF \cdot \Delta c \quad (\text{I 22.})$$

Pokretačka sila procesa, nedvosmisleno, raste pri većem sadržaju FeS_2 u koncentratu i sa povećanjem koncentracije kiseonika u gasnoj smeši. Njihovo povećanje se postiže boljom flotacijom pirita i obogaćivanjem vazduha kiseonikom. Obično se primenjuje višak vazduha za 1,2-1,8 puta u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu.

Glavne reakcije u uslovima prženja su nepovratne, prema tome nije primenjiv metod pomeranja ravnoteže. Povećanje brzine reakcije zbog porasta koeficijenta razmene mase (k), se ostvaruje na povišenim temperaturama. Međutim, povećanje temperature je ograničeno zbog sinterovanja čestica koncentrata, koje nastupa na $850-1000^\circ\text{C}$, u zavisnosti od primesa u koncentratu i vrste reaktora. Ostali difuzioni procesi - spoljašnja difuzija se intenzifikuje mešanjem koncentrata i vazduha. Međutim, proces je, uglavnom, kontrolisan difuzijom sumpora i kiseonika u porama oksida gvožđa, koji narasta napredovanjem procesa prženja zrna koncentrata.

Da bi se ubrzao proces unutrašnje difuzije i povećala površina kontaktirajućih faza, pristupa se finijem mlevenju koncentrata. Flotacioni koncentrat se obično sastoji iz čestica dimenzija $0,03-0,3$ mm. Prirodno, da pri tako velikoj razlici u dimenzijama, varira vreme potpunog izgaranja sumpora za desetak puta. Pri prženju koncentrata, kako sledi iz jednačine (I 19.), na 11 zapremina kiseonika, dobija se 8 zapremina SO_2 , pri čemu $3/11$ kiseonika biva utrošeno na oksidaciju gvožđa i $8/11$ na oksidaciju sumpora. Polazeći od ovih činjenica može se dobiti, teorijski, bezkiseonični gas, koji sadrži SO_2 u količini:

$$\frac{21 \cdot 8/11 \cdot 100}{100 - 21 \cdot 3/11} = 16,2 \text{ zapr. \%} \quad (\text{I 23.})$$

Naravno, ostatak čini azot. Inače, odnos kiseonika i sumpor-dioksida u gasu, ne uzimajući u obzir SO_3 , izračunava se po formuli:

$$c_{\text{O}_2} = n - \left[m - \frac{n(m-1)}{100} \right] c_{\text{SO}_2} \quad (\text{I 24.})$$

gde je: c_{O_2} i c_{SO_2} - koncentracija kiseonika i sumpor-dioksida u gasu u zapreminskim %.

m - odnos broja molekula kiseonika koji stupaju u reakciju, prema broju molekula SO_2 koji se obrazuju u toku reakcije

n - sadržaj kiseonika u vazduhu u zapreminskim %, odnosno smeše ($\text{N}_2 + \text{O}_2$)

I 2.3. Oksidacija drugih sirovina koje sadrže sumpor

Pri sagorevanju sumpora:



protiče nepovratna egzotermna reakcija sa izdvajanjem veoma velike količine toplote

$$\Delta H = -362,4 \text{ kJmol}^{-1} \text{ ili } 362,4/32 = 11325 \text{ kJ/kg S}$$

Toplota topljenja sumpora je ~50 kJ/kg (sumpor se topi na temperaturi od 103-119°C u zavisnosti od modifikacije); toplota isparavanja tečnog sumpora je 288 kJ/kg ($S_{(l)}$ ključa na 444,6°C). Na taj način, toplota reakcije sagorevanja sumpora dovoljna je i za topljenje i za isparavanje početne sirovine, kao i za reakciju sumpora i kiseonika u gasnoj fazi (homogena reakcija). Takva količina toplote je dovoljna da se teorijski dobije temperatura gorenja oko 1200-1400°C, a gas na izlazu reaktora – peći, praktično, ima temperaturu 800-1000°C, zbog gubitka toplote razmenom sa okolinom.

Brzina reakcije raste sa povišenjem temperature i koncentracije oksidansa u gasnoj smeši. Visoka temperatura može da se održava na račun korišćenja toplote reakcije. Maksimalna temperatura zavisi od otpornosti obloga peći (tj. materijala od koga je sačinjena unutrašnjost peći) i iznosi približno 1200°C. Na toj temperaturi reakcija protiče brzo i u potpunosti. Temperatura se reguliše promenom viška vazduha koji se dodaje u peć za sagorevanje sumpora.

Osnovni stadijumi proizvodnog procesa polazeći od elementarnog sumpora su sledeći: sumpor stiže u fabrike obično u čvrstom stanju; njega drobe, tope, filtriraju da bi ga očistili od primesa i u tečnom stanju brizgaljkama ga ubacuju u peć, gde on isparava i sagoreva. Na 1 mol kiseonika dobija se 1 mol SO_2 . Kako sledi pri potpunom sagorevanju sumpora u vazduhu, koji sadrži 21 zapr. % O_2 dobija se gas bez kiseonika koji sadrži 21% SO_2 i 79% N_2 (zapr.). U praktičnim uslovima, pak, gas sadrži od 12 do 16% SO_2 .

Elementarni sumpor je najpogodnija i najpodesnija sirovina za proizvodnju H_2SO_4 . Velika nalazišta se nalaze u Italiji, Rusiji, Poljskoj, SAD-u, Japanu i drugim zemljama. Razvijene zemlje se orijentišu na korišćenje sumpora umesto piritnog koncentrata.

I 2.4. Dobijanje SO_2 iz vodonik-sulfida

Sa otkrićem izvorišta prirodnog gasa, koji sadrži H_2S , pojavio se nov izvor sirovine za proizvodnju sumporne kiseline i elementarnog sumpora. Sadržaj SO_2 i vodene pare u sumpor-vodoničnom gasu koji se koristi za proizvodnju sumporne kiseline, varira u širokim granicama – u zavisnosti od sastava izlaznih gasova (otpadnih) i primenjenog postupka čišćenja.



Reakcija protiče uz izdvajanje velike količine toplote. Ona je praktično ireversna. Sagorevanje vodonik-sulfida je slično sagorevanju gasovitih goriva. Kao reaktor celishodno se primenjuju parni kotlovi, snabdeveni plamenicima, kroz koje protiče H_2S , vazduh. Uređaj za sagorevanje H_2S je prostiji od onog za sagorevanje sumpora. Taj proces je najekonomičniji od svih ranije razmatranih. To se potvrđuje time što se posle proračuna pokazalo da je sumporna kiselina, dobijena iz H_2S , najjeftinija.

Osobnost procesa proizvodnje SO₂ iz vodonik-sulfida je obrazovanje smeše SO₂ sa vodenom parom, što utiče na izbor uslova za sledeće stadijume proizvodnje H₂SO₄.

Pri sagorevanju sumpor-vodonika u vazduhu, sadržaj SO₂ u gasu iznosi oko 13 zapr. %.

Reakcija razlaganja fosfornog gipsa u prisustvu uglja i utrošak toplote teče po jednačini:

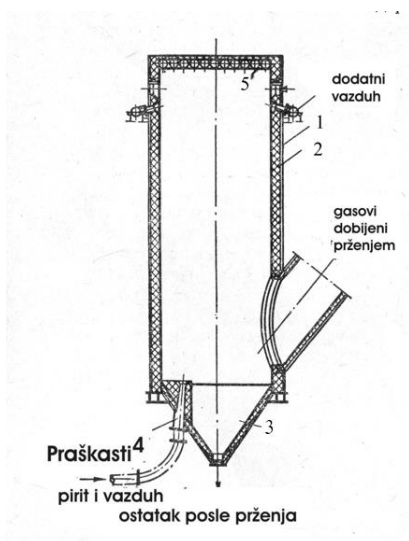


Svim ovim postupcima se obezbeđuje SO₂ gas za kontaktnu oksidaciju SO₂ u SO₃.

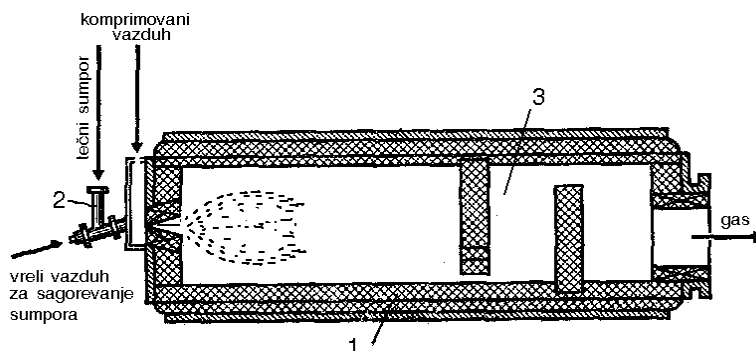
I 3. Reaktori - peći za oksidaciju sirovina koje sadrže sumpor

Za procese oksidacije se koriste reaktori za reakcije čvrsto-gas. Evolucijom tehnologije, postepeno su potisnuti reaktori sa policama i mehaničkim mešalicama, tako da danas, uglavnom, dominiraju peći za sagorevanje praškastog koncentrata (sl.I-3.), i reaktori sa kipećim slojem (jednostrukim ili dvostrukim).

Za sagorevanje elementarnog sumpora, obično se koriste injektorski reaktori - sa rasplinjavanjem tečnog sumpora, kao što pokazuje slika (sl.I-4.):



Sl. I-3. Peć za sagorevanje praškastog koncentrata: 1) cilindrično telo, 2) obloga - ožid, 3) bunker, 4) injektor za distribuciju smeše praška i vazduha - brener, 5) ekran za hlađenje.

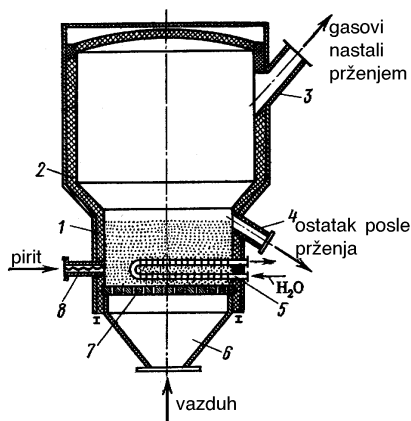


Sl. I-4. Reaktor za sagorevanje sumpora sa rasplinjavanjem tečnog sumpora:
1) čelični cilindar sa ozidom, 2) brener - injektor (rasplinjivač), 3) komora za sekundarno dosagorevanje sumpora.

Konačno, najsavremeniji procesi prženja koncentrata se vrše u reaktorima sa jednostrukim ili dvostrukim kipećim slojem. Reaktor sa kipećim slojem je prikazan na slici I-5.

Reaktori sa dvostrukim slojem su izvedeni tako da je unutar cilindričnog dela reaktora postavljena još jedna distributivna rešetka, sa identičnim kipećim slojem.

U poslednje vreme, za sagorevanje sumpora se primenjuju ciklonski reaktori, koji se principijelno razlikuju po tome, što se smeša uvodi tangencionalno u vertikalni cilindar, čija je visina određena tako da je na izlazu iz cilindra već završen proces sagorevanja.



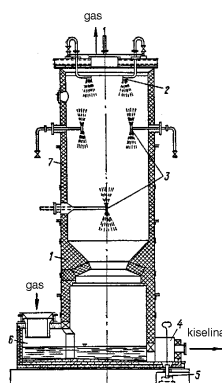
Sl. I-5. Reaktor sa kipećim slojem za prženje koncentrata pirita:
1) zid reaktora, 2) prošireni deo reaktora, 3) prirubnica za odvod gasova,
4) prirubnica za pražnjenje čvrstog ostatka, 5) razmenjivač toplote, 6) konus za distribuciju vazduha, 7) distributivna rešetka, 8) prirubnica za dovod pirita.

Postavlja se pitanje, šta gde primeniti? Kada je u pitanju sagorevanje elementarnog sumpora, onda je najbolje da se primeni ciklonski reaktor sa rasplinjavanjem. Dok, kad je u pitanju koncentrat pirita najbolje je da se koristi reaktor sa kipećim slojem. Kod reaktora sa kipećim slojem dobija se gas koji sadrži oko 14% SO₂, a kod reaktora za prženje praškastog koncentrata, gas sadrži oko 13% SO₂. Inače, toplota oslobođena sagorevanjem, koristi se za dobijanje vodene pare, i dobija se 1,3 t pare na 1 t koncentrata.

I 4. Čišćenje gasova od prašine i primesa

Sumpor-dioksid, odnosno gas na bazi sumpor-dioksida, dobijen pri prženju pirita, kao i ostali gasovi od prženja koncentrata na bazi sumpora u obojenoj metalurgiji, sadrže znatne količine primesa i nečistoća. Tako, gas, koji izlazi iz reaktora za prženje praškastog koncentrata, sadrži do 100 g/m³ prašine, a iz reaktora sa kipećim slojem do 300 g/m³ i više. Takav gas je nepogodan za naredni kontaktni proces oksidacije, jer bi uticao na osobine katalizatora i stvarao veliki hidraulični otpor u kontaktnim aparatima.

Čišćenje gasova se vrši korišćenjem već navedenih principa prečišćavanja gasova - mehaničkim i elektrofiltrima. Mehaničko čišćenje se danas, uglavnom, izvodi korišćenjem inercionih postupaka čišćenja; oštrom promenom pravca kretanja gasa, umanjujući njegovu brzinu strujanja, pri kojoj dolazi do sedimentacije čestica pepela. Grubo čišćenje gasova se izvodi u ciklonima i multiciklonima. Čišćenje u elektrofiltrima se izvodi u suvim uslovima. Ipak, gas, koji sadrži pepeo, pare As₄O₆ i SeO₂, posle vrele elektrofiltracije na 400°C, mora se dodatno prečistiti mokrim postupcima. Prečišćavanje se izvodi kontaktom gasa sa orošenom sumpornom kiselinom, čija je temperatura oko 70°C. Dakle, dolazi do hlađenja gasa. Ispiranje sa sumpornom kiselinom se izvodi u komorama za ispiranje (sl.I-6.), koje koriste 65%-tnu H₂SO₄. Pri sniženju temperature gasa, pare, As₄O₆ i SeO₂ prelaze u čvrsto stanje. Deo njih se rastvara u orošenoj sumpornoj kiselini tako da koncentracija As₄O₆ dostiže 1 maseni %. Selen(IV)-oksid se dobro rastvara u kapljicama H₂SO₄. Ostala prašina i čestice SiO₂ i Al₂O₃ se odvajaju na mokrim elektrofiltrima. Očišćeni gas se uvodi u komoru za sušenje gde se koristi 93-94%-tna H₂SO₄. U komoru za sušenje uvodi se razblaženi gas (sa 12-14% na 8-9 zapr. %), kako bi se osušio dodatno uveden vazduh, neophodan za kontaktnu oksidaciju SO₂ u SO₃.



Sl. I-6. Komora sa razbrizgavanjem sumporne kiseline: 1) telo komore, 2) i 3) raz-brizgivači kiseline, 4) rezervoar kiseline, 5) žleb za ispuštanje šlajma, 6) odvod gasova, 7) ozid – obloga.

I 5. Kontaktna oksidacija SO₂ u SO₃

I 5.1. Ravnotežna reakcija oksidacije SO₂

Kontaktna oksidacija sumpor(IV)-oksida je tipičan primer heterogene egzotermne katalize. To je jedna od najbolje proučenih katalitičkih sinteza. Reakcija oksidacije SO₂ u SO₃ je egzotermna reverzibilna reakcija i teče po sledećoj jednačini:



Pošto se radi o reverzibilnom procesu hemijsko-tehnološki proces je teorijski određen uslovima maksimalnog približavanja stanju ravnoteže. Ako su brzine direktne i obrnute reakcije jednake, gasni sistem se nalazi u ravnoteži i pri konstantnoj temperaturi njen sastav se ne menja sa vremenom. U skladu sa Le Chatelier-ovim principom, ravnoteža reakcije (I 28.) se pomera na stranu obrazovanja SO₃ pri sniženju temperature i povećanju pritiska. Odgovarajući ravnotežni stepen preobražaja (x_p) je jednak:

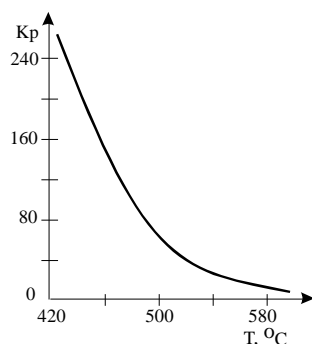
$$x_p = \frac{p^* \text{SO}_3}{p^* \text{SO}_2 + p^* \text{SO}_3} \quad (\text{I } 29.)$$

gde su p^* - ravnotežni parcijalni pritisci SO₂ i SO₃.

Takođe, ravnoteža reakcije (I 28.) se pomera udesno, ukoliko se stalno uklanja dobijeni SO₃ gas. Na tom principu je zasnovan sistem proizvodnje sumporne kiseline pod nazivom - dvojno kontaktiranje - dvojna apsorpcija (DK-DA).

Povećanje pritiska pomera ravnotežu udesno, ali je njegova primena u industriji vezana sa nizom poteškoća, tako da su radovi u tom pravcu ograničeni u malom broju zemalja (Rusija, Francuska, Kanada, SAD). Razlog za ovo treba tražiti u niskom sadržaju SO₂ u gasu (do 14%), a zajedno kiseonik i SO₂ čine svega 20% od gasne smeše. Zato osnovni regulator procesa predstavlja temperatura.

Ravnotežni stepen kontaktiranja (ravnotežni prinos SO₃) određuje vrednost konstante ravnoteže (K_p), koja zavisi od temperature. Što je veća vrednost (K_p), pri različitim temperaturama, to je veći ravnotežni stepen preobražaja SO₂ u SO₃. Zavisnost konstante ravnoteže od temperature je data na slici I-7. Iz vrednosti konstante ravnoteže se vidi da sa povećanjem temperature procesa oksidacije SO₂ u SO₃, ravnotežni stepen preobražaja (x_p) opada.



Sl. I-7. Zavisnost konstante ravnoteže K_p od temperature pri atmosferskom pritisku.

Inače, stepen preobražaja (x_p) zavisi od sastava gasa. U reakcijama gde nema promene ukupnog broja molova ($\Delta n=0$) dodavanje inertnog gasa nema uticaja na sastav ravnotežne smeše. Ako, međutim, $\Delta n \neq 0$, inertni gas se mora uzeti u obzir prilikom proračunavanja molskih frakcija i ukupnog pritiska P. Razmotrimo našu gasnu oksidaciju u obliku $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$. U ovom slučaju $\Delta n = -\frac{1}{2}$, a $K_p = K_x P^{1/2}$. Uzmimo da početna smeša sadrži a molova SO_2 , b molova O_2 i c molova inertnog gasa npr. N_2 . Ako u ravnoteži ima y molova SO_3 , tada su ravnotežne molske frakcije:

$$x(\text{SO}_2) = \frac{a-y}{n} \quad x(\text{O}_2) = \frac{b-y/2}{n} \quad x(\text{SO}_3) = \frac{y}{n}$$

Ovde je n ukupan broj molova u ravnotežnoj smeši: $n = a + b + c - y/2$. Ravnotežna konstanta je:

$$K_x = K_p P^{1/2} = \frac{y/n}{[(a-y)/n][b-y/2]/n} = \frac{yn^{1/2}}{[a-y][b-y/2]^{1/2}}$$

$$\text{Sledi da je: } \frac{y}{a-y} = K_p \sqrt{\frac{[b-y/2]P}{n}} \quad \frac{n(\text{SO}_3)}{n(\text{SO}_2)} = K_p \sqrt{\frac{n(\text{O}_2)P}{n}}$$

gde su $n(\text{SO}_3)$, $n(\text{SO}_2)$, $n(\text{O}_2)$ i n brojevi molova u ravnoteži.

Razmotrimo tri slučaja. (1) Ako komprimujemo sistem i ne dodajemo gas spolja, n je stalno, a kako P raste, takođe raste i $n(\text{SO}_3)/n(\text{SO}_2)$. (2) Ako se na stalnoj zapremini dodaje inertni gas i n i P rastu u istoj srazmeri, ne dolazi do pretvaranja SO_2 u SO_3 , $n(\text{SO}_3)/n(\text{SO}_2)$ ostaje nepromenjeno. (3) Ako se inertni gas dodaje pri konstantnom pritisku, n raste dok P ostaje konstantno i razblaženje smeše inertnim gasom smanjuje $n(\text{SO}_3)/n(\text{SO}_2)$.

Ravnotežna konstanta od 700 do 1200 K sasvim je dobro predstavljena jednačinom $\ln K_p = (22600/RT) - (21,36/R)$. Na 800 K je $K_p = 33,4$. Razmotrimo sad dve različite gasne smeše: prva sadrži 20% SO_2 i 80% O_2 pri pritisku od 1 atm, a druga sadrži znatnu količinu azota, npr. 2% SO_2 , 8% O_2 , 90% N_2 pri pritisku od 1 atm. Ako uzmemo da je y broj molova SO_3 u ravnoteži, dobija se:

I

$$K_x = K_p P^{1/2} = 33,4$$

$$= \frac{y}{1-y/2} \cdot \left[\frac{0,8-y/2}{1-y/2} \right]^{1/2}$$

$$y^3 - 2,00y^2 + 0,681y - 0,0641 = 0$$

$$y = 0,190$$

95% pretvaranje SO_2 u SO_3

II

$$K_x = K_p P^{1/2} = 33,4$$

$$= \frac{y}{1-y/2} \cdot \left[\frac{0,08-y/2}{1-y/2} \right]^{1/2}$$

$$y^3 - 0,1985y^2 + 6,81 \cdot 10^{-3}y - 64,06 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$y = 0,0180$$

90% pretvaranje SO_2 u SO_3

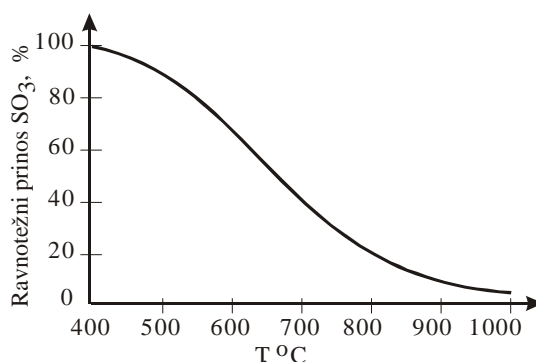
Obično sastav gasa za kontaktnu oksidaciju ne odgovara visokim stepenima preobražaja. Zavisnost ravnotežnog stepena preobražaja od sastava gasa, pri atmosferskom pritisku i temperaturi od 475°C, izgleda kao što pokazuje tabela:

Sadržaj SO_2 u zapr. %	Max 2	5	6	7	8	9	10
---------------------------------	-------	---	---	---	---	---	----

Sadržaj O ₂ u zapr. %	18,2	14,1	12,7	11,3	10,0	8,6	7,2
Stepen preobražaja (x _p)	97,1	96,5	96,2	95,8	95,2	94,3	92,3

Ova tabela pokazuje da je ravnotežni stepen preobražaja najveći pri sadržaju svega 2% zapreminskih SO₂ u smeši. Međutim, tada je mala proizvodnja kontaktne kolone. Pri povećanju sadržaja SO₂ u smeši opada ravnotežni stepen preobražaja (x_p). Optimum je pri sadržaju 7% SO₂, 11% O₂ i 82% N₂.

Zavisnost stepena preobražaja (x_p) od temperature gasa je data na slici I-8. Dakle, najbolji prinos se dobija na temperaturi od 400°C.



Sl. I-8. Zavisnost ravnotežnog stepena preobražaja x_p od temperature.

Međutim, na takvoj temperaturi je mala proizvodnost procesa. Prema tome, pri radu sa savremenim kontaktim masama na bazi V₂O₅ + K₂O oksidaciju SO₂ u SO₃ treba vršiti u nekoliko stadijuma; snizujući temperaturu od 580-600°C na početku, na 400°C na kraju procesa.

I 5.2. Brzina procesa oksidacije

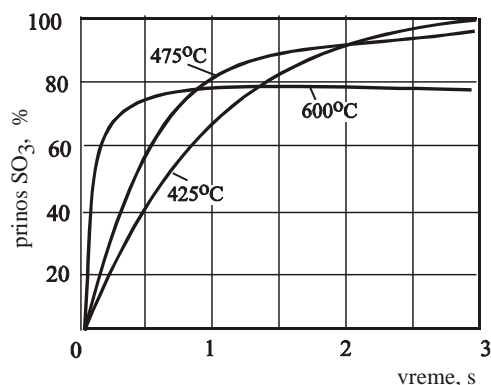
Važan pokazatelj procesa oksidacije je, takođe, brzina obrazovanja krajnjeg produkta. Reakcija između SO₂ i O₂ protiče na površini katalizatora. Ovaj proces, kao što je poznato, sastoji se iz nekoliko stadijuma (uobičajenih 5). Brzina procesa oksidacije je određena aktivnošću primenjenog katalizatora. Otkriveno je na stotine supstanci koje ubrzavaju reakciju oksidacije SO₂, ali se u proizvodnji primenjuju samo tri najbolja katalizatora:

- metalna platina (Pt),
- oksid gvožđa (Fe₂O₃),
- oksid vanadijuma (V₂O₅).

Najbolji katalizator je platina, ali je ona skupa i lako se zagađuje sa primesama arsena i selena, čijim uklanjanjem sa površine katalizatora dolazi do gubitka skupog katalizatora. Oksid gvožđa je jeftin, nije podložan uticaju arsena, ali mu je mana što mu je aktivnost dobra tek na temperaturama iznad 625°C, tj. kada je ravnotežni stepen preobražaja svega 70%, pa se može primeniti samo kod početnog stadijuma oksidacije. Vanadijum-pentoksid je manje aktivan u odnosu na platinu, a "zagađuje" se jedinjenjima arsena nekoliko puta manje nego platina.

Kontaktna masa sadrži 7% V_2O_5 , kao promotor K_2O , a kao noseću masu visoko porozne alumosilikate. Dimenzija zrna ne sme biti veća od 1,5 mm, ali ne sme biti ni suviše sitnozrn zbog velikog hidrauličkog otpora u koloni.

Pri bilo kojem katalizatoru, stepen oksidacije SO_2 u SO_3 , raste približno, po sledećoj zavisnosti (sl.I-9.):



Sl. I-9. Zavisnost stepena preobražaja od vremena kontaktiranja na vanadijumovom katalizatoru na različitim temperaturama.

Dakle, što je veća temperatura, to je kraće vreme za postizanje ravnoteže i niži prinos.

Prema jednačini (I 28.) brzina direktne homogene nekatalitičke reakcije oksidacije SO_2 je izražena jednačinom trećeg reda ($n=2+1=3$)

$$U = dC(SO_3)/d\tau = k_1 \cdot C^2(SO_2) \cdot C(O_2) \quad (I 30.)$$

Na katalizatoru od Fe_2O_3 , brzina direktne reakcije je izražena jednačinom:

$$U(Fe_2O_3) = dC(SO_3)/d\tau = k_k \cdot \left[\frac{C(SO_2)}{C(SO_3)} \right]^{1.5} \cdot C(O_2) \quad (I 31.)$$

Prema tome, red reakcije se snižuje na $1,5 + 1 = 2,5$, a energija aktivacije sa 280 kJ/gmol SO_3 (za nekatalitičku) na 166 kJ/gmol (za katalitičku, sa Fe_2O_3 kao katalizatorom, a na temperaturama $t > 600-650^\circ C$).

Na katalizatoru od $V_2O_5 + K_2O$, važi Boreksova jednačina:

$$U(V_2O_5) = dC(SO_3)/d\tau = k_k \cdot \left[\frac{C(SO_2) - C^*(SO_2)}{C(SO_3)} \right]^{0.8} \cdot C(O_2) \quad (I 32.)$$

Ovde je red reakcije $0,8 + 1 = 1,8$, a energija aktivacije $E_a = 92 \text{ kJ/gmol}$ (na $t > 400^\circ C$).

Konačno, za najaktivniji katalizator od platine, imamo sledeću jednačinu za brzinu:

$$U(Pt) = dC(SO_3)/d\tau = k_k \cdot \frac{C(SO_2) - C^*(SO_2)}{\sqrt{C(SO_3)}} \quad (I 33.)$$

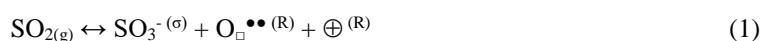
gde je $C^*(SO_2)$ ravnotežna koncentracija za SO_2 ; red reakcije je $n \sim 1$, a energija aktivacije $E_a = 68 \text{ kJ/gmol}$ na temperaturi $t < 350^\circ\text{C}$.

Dalje, vidi se da sa povećanjem koncentracije $C(SO_2)$ i povećanjem koncentracije $C(SO_3)$, dolazi do smanjenja pokretačke sile procesa (ΔC), odnosno smanjenja brzine (U). Osim toga sa povećanjem temperature, smanjuje se ravnotežna koncentracija SO_3 u gasu, što povećava koncentraciju SO_2 , snižuje (ΔC) i ukupnu brzinu procesa.

U početku procesa, pri niskom stepenu oksidacije SO_2 , sa rastom temperature, raste brzina procesa, sve dok se stvarni prinos ne približi ravnotežnom. Tada počinje da se smanjuje brzina procesa. Zato proces treba početi na oko 600°C , a zatim sniziti temperaturu na oko 400°C . Da bi se ovo realizovalo, potrebni su kontakti aparati sa stepenastim odvođenjem toplote.

Mehanizam oksidacije SO_2 na V_2O_5 je sledeći:

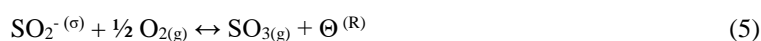
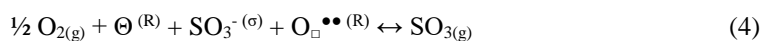
na V_2O_5 , koji poseduje (n) provodljivost, hemisorpcija i oksidacija SO_2 ide po reakciji:



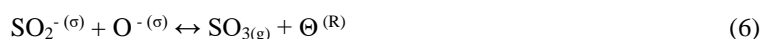
Zatim sledi hemisorpcija kiseonika.



Sledeći stupanj je zasićenje vakancije jona kiseonika:



Uzajamno dejstvo hemisorbovanog kiseonika sa molekulima SO_2 je:



Konačan izbor između predloženih mehanizama još nije moguć, mada mehanizmi (3) i (6) na najprostiji način definišu proces na površini.

A_{\square}^{\bullet} - praznina u nad rešetki anjona

(\bullet) - znak karakteriše relativno pozitivno naelektrisanje svih defekata rešetki u celini

\ominus - generisani elektroni

\oplus - generisane el-praznine

(R) - odnosi se na granični sloj provodnika

(σ) - odnosi se na hemisorbovan sloj, razmatrajući ga kao "σ" fazu

I 5.3. Kontakti aparati za oksidaciju SO_2 u SO_3

Proces katalize se sastoji iz sledećih stadijuma:

1. Difuzija reagujućih komponenata iz jezgra gasne struje prema granulama katalizatora, a zatim kroz pore kontaktne mase;
2. Sorpcija kiseonika katalizatorom, uz razmenu elektrona od katalizatora na atome kiseonika;

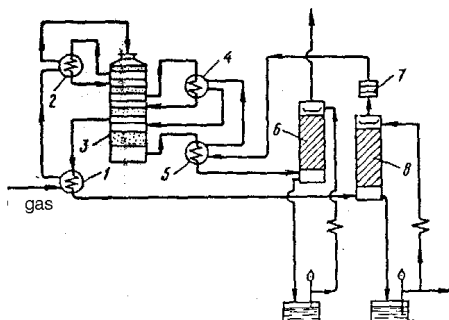
3. Sorpcija molekula SO_2 , uz obrazovanje kompleksa $\text{SO}_2\cdot\text{O}$ -katalizator;
4. Pregrupisanje elektrona, uz obrazovanje kompleksa SO_3 -katalizator;
5. Desorpcija SO_3 ;
6. Difuzija SO_3 iz pora kontaktne mase i od površine zrna u jezgro struje gasa.

Da bi se sinhronizovalo ovih 6 stadijuma i ostvarila željena brzina procesa, potreban je odgovarajući kontaktni aparat - reaktor.

Prvi aparati su bili kontaktni aparati sa policama. Ovi aparati su, svojim kapacitetom, zadovoljavali proizvodnju 1000-1500 t H_2SO_4 na dan, a imali su visinu 14-17 m i bili snabdeveni sa izmenjivačima toplote. Međutim, ovde je trebalo često menjati kontaktnu masu (1-4 puta godišnje), a i nije najpogodniji za temperaturnu kontrolu (zbog velike visine aparata).

Najbolji temperaturni uslovi katalitičkog procesa se mogu ostvariti u reaktoru sa lebdećim slojem katalizatora, a znatno lošiji u reaktoru sa filtrirajućim slojem katalizatora. Međutim, zbog poteškoća oko formiranja aktivne i jeftine kontaktne mase, prilagođene za rad u lebdećem sloju, ovakvi aparati nisu još našli neku ozbiljniju primenu. Njima, očigledno, tek predstoji blistava budućnost.

Najrasprostranjeniji je postupak DVOJNO KONTAKTIRANJE - DVOJNA APSORPCIJA (DK-DA sistem- proces) (sl.I-10.):



Sl. I-10. Šema postrojenja sa dvojnim kontaktiranjem: 1), 2), 4), 5) izmenjivači toplote, 3) kontaktni aparat, 6), 8) apsorberi, 7) vlaknasti filter.

Suština je u tome što se u prvom stadijumu kontaktiranja postiže stepen preobražaja od 90%, na primer u četvrtom sloju kontaktnog aparata, zatim se apsorbuje dobijena količina SO_3 , što u saglasnosti sa Le Chaterier-ovim principom, pomera ravnotežu udesno i stepen preobražaja poraste sa 0,9 na 0,95-0,97. Osim toga, sa porastom odnosa $\text{SO}_2 : \text{O}_2$ u gasnoj smeši (nema više SO_3) povećava se brzina oksidacije.

I 5.4. Apsorpcija SO_3

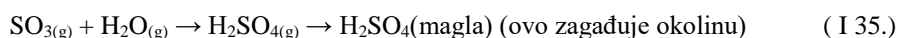
Sumpor-trioksid (SO_3) ima molekulska masu $80,062 \text{ gmol}^{-1}$. To je bezbojni gas koji se na 44°C može transformisati u bezbojnu tečnost, a u čvrstom stanju ima nekoliko modifikacija α , β , γ - sa temperaturama topljenja $16,18$; $31,5$ i $62,2^\circ\text{C}$ respektivno. Modifikacija α - SO_3 je monomer; a γ - SO_3 je polimerna modifikacija. Mnogo je aktivnija

α -forma, dok je polimerna forma manje aktivna. Tečni SO_3 se meša sa SO_2 u bilo kojem odnosu. Gasoviti SO_3 reaguje sa HCl , dajući hlorsulfonsku kiselinu ($\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$).

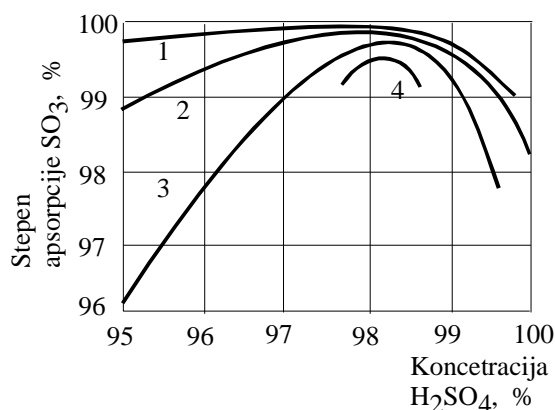
Proces apsorpcije SO_3 , uz dobijanje sumporne kiseline, protiče po jednačini:



Pri izboru apsorbenta i uslova apsorpcije, neophodno je obezbediti 100%-tnu apsorpciju. Da bi se to ostvarilo, neophodno je da parcijalni pritisak SO_3 nad apsorbentom bude zanemarljivo mali, velika pokretačka sila procesa. S druge strane, kao apsorvent, ne treba koristiti rastvore kod kojih je veliki napon vodene pare jer SO_3 može reagovati sa $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$:



U industrijskim uslovima SO_3 reaguje sa vodom iz već razblažene H_2SO_4 . Dakle, potpuna apsorpcija SO_3 se ostvaruje pri primeni sumporne kiseline određene koncentracije i pri temperaturi koja odgovara minimalnom naponu pare SO_3 nad površinom H_2SO_4 . Ovi uslovi su ostvarljivi, kada se postigne 98,3%-tna H_2SO_4 (sl. I-11.):



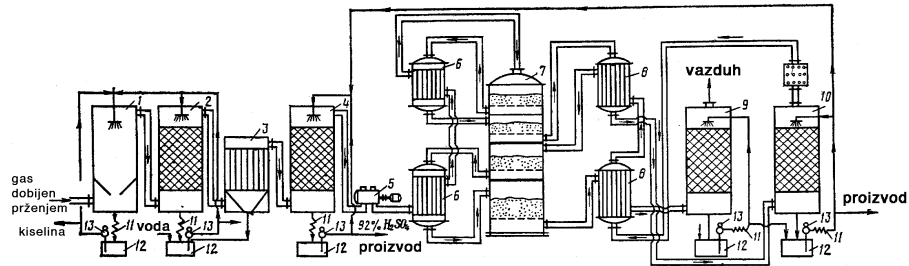
Sl. I-11. Stepen apsorpcije SO_3 na monohidratnom apsorberu na temperaturama: 1) -60°C ; 2) -80°C ; 3) -100°C ; 4) -120°C .

Dakle, pri neznatnom odstupanju od koncentracije 98,3%-tne H_2SO_4 , stepen apsorpcije SO_3 se naglo smanjuje. Inače, 98,3%-tna H_2SO_4 ima zanemarljiv napon vodene pare, kao i SO_3 . Imajući u vidu toplotni efekat apsorpcije, pri adijabatskom procesu dolazi do zagrevanja kiseline u komori i apsorpcija se zaustavlja. Prema tome, da bi se dobio oleum apsorpcija se mora izvoditi u dva stupnja - dvoredno postavljena apsorbera sa uloškom (da bi se ostvario visok stepen preobražaja usled idealizovanog klipnog razdvajanja). Pri tome, prvi od njih se orošava oleumom, a drugi 98,3%-tnom sumpornom kiselinom. Da bi se olakšao proces apsorpcije hladi se i gas i kiselina.

I 5.5. Sumarna šema proizvodnje sumporne kiseline kontaktnim postupkom

Sumarna šema procesa dobijanja sumporne kiseline kontaktnim postupkom je prikazana na slici I-12.

Kontaktni postupak proizvodnje sumporne kiseline, dakle, spada u masovnu i neprekidnu mehanizovanu proizvodnju. Na 1 tonu monohidrata H_2SO_4 utroši se oko 0,82 tone koncentrata pirita (sa oko 45% sumpora), 82 kWh električne energije i $50 m^3$ vode.

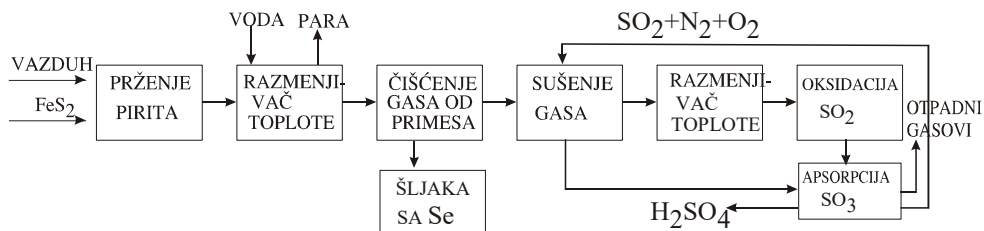


Sl. I-12. Šema proizvodnje sumporne kiseline kontaktnim postupkom:
 1) komora za čišćenje, 2) komora za čišćenje sa uloškom, 3) mokri elektrofiltri,
 4) komora za sušenje gasa sa uloškom, 5) turbo kompresor, 6) cevni izmenjivači toplote, 7) kontakti aparati, 8) cevasti hladnjak gasova 9) i 10) apsorpcione kolone sa uloškom, 11) hladnjak kiseline, 12) sabirnik kiseline, 13) centrifugalna pumpa.

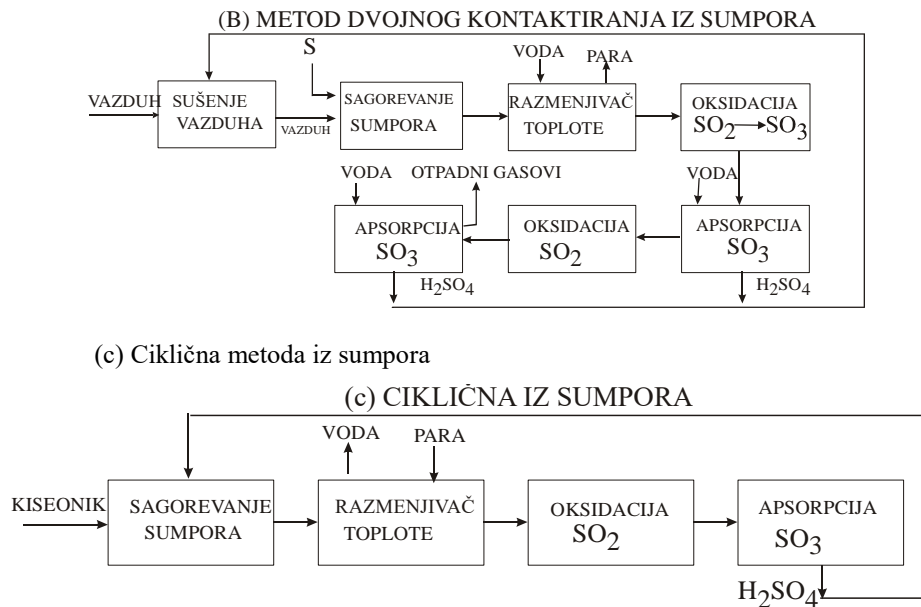
Pri primeni kontaktnih aparata sa fluidnim - visećim slojem katalizatora, mogao bi se prerađivati gas sa 11-12% SO_2 i 9-10% O_2 , što bi znatno smanjilo zapreminu aparata i utrošak energije za rad pumpi. Dalji razvoj ovog postupka bi trebalo da bude usmeren na primenu reaktora sa kipećim slojem katalizatora, korišćenjem aktivnijih katalizatora i čistog kiseonika umesto balastnog vazduha. Tada bi mogao da se poveća pritisak u procesu oksidacije, jer bi se uštedena energija mogla iskoristiti na postrojenjima za kompresiju gasne smeše.

Na slici I-13., date su strukturne (principijelne) blok-šeme za proizvodnju sumporne kiseline: (a) kontaktnom metodom iz sulfidnog koncentrata; (b) metodom dvojnog kontaktiranja iz sumpora; (c) cikličnom metodom iz sumpora.

(a) Kontaktna metoda iz sulfidnog koncentrata



(b) Metoda dvojnog kontaktiranja iz sumpora

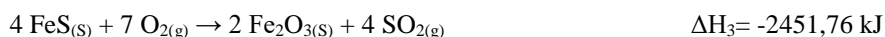


Sl. I-13. Strukturne (principijelne) blok-šeme za proizvodnju sumporne kiseline:

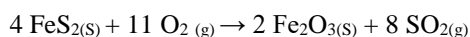
(a) kontaktnom metodom iz sulfidnog koncentrata, (b) metodom dvojnog kontaktiranja iz sumpora, (c) cikličnom metodom iz sumpora.

Pitanja i zadaci:

1. Pri prženju pirita protiču sledeće osnovne reakcije:



Sumarno se taj proces može prikazati kao



Odrediti ΔH za sumarni proces.

Rešenje : $\Delta H = 2\Delta H_1 + 2\Delta H_2 + \Delta H_3 = -3308 \text{ kJ}$.

2. Navesti tri naziva za sistem dobijen rastvaranjem SO_3 u čistoj H_2SO_4 .

Odgovor : oleum, pušljiva sumporna kiselina i Nordhausen-ova kiselina.

3. Zašto se pri dobijanju sumporne kiseline SO_3 ne apsorbuje u vodi nego u koncentrovanoj sumpornoj kiselini?

Odgovor : Izlazni gasovi se uglavnom sastoje iz SO_3 i N_2 . Pri hlađenju, SO_3 gradi maglu od vrlo sitnih kapljica, koju vrlo teško apsorbuje voda ili razblažena sumporna kiselina, ali je brzo i potpuno apsorbuje 98,3%-tna H_2SO_4 . Otuda se gasovi koji izlaze iz kontaktne komore uvode u tankove od livenog gvožđa koji sadrže H_2SO_4 pomenute koncentracije. Struja vode ili razblažene kiseline utiče u tankove za kondenzaciju takvom brzinom da se jačina kiseline održava na 98,3%. Ograničavajući dovod vode u ovoj operaciji dobija se oleum.

4. Koji se oksidi dodaju katalizatoru na bazi vanadijum (V)-oksida radi povećavanja njegove termoizdržljivosti (otpornosti na visoke temperature)?

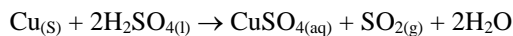
Odgovor : BaO i Al_2O_3 .

5. Čista vanadijumova kiselina deluje znatno slabije od njenih alkalnih soli kao katalizator u kontaktnom procesu. Najviše se upotrebljavaju kalijumove soli tipa $n\text{K}_2\text{O} \cdot m\text{V}_2\text{O}_5$. Ako takav katalizator sadrži 27,56% kiseonika odrediti koliko iznosi taj optimalan odnos $n(\text{K}_2\text{O}) : m(\text{V}_2\text{O}_5)$.

Rešenje : $n(\text{K}_2\text{O}) : m(\text{V}_2\text{O}_5) = 3 : 1$.

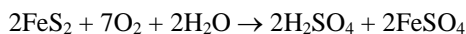
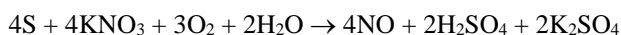
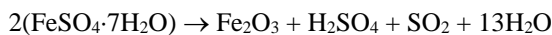
6. Oleum se prevozi u gvozdenim cisternama. Mogu li cisterne da se zamene olovnim ili bakarnim?

Odgovor : Ne mogu se zameniti jer se ti metali rastvaraju u koncentrovanoj sumpornoj kiselini.



7. U kasnijem periodu srednjeg veka sumporna kiselina je pripravljana obično destilacijom kristalnog fero-sulfata, odakle vodi poreklo njeno ime vitriolno ulje. Dugo vremena je pravljena sagorevajući smešu sumpora i šalitre iznad vode (preteča procesa olovnih komora). Slobodna H_2SO_4 , se ponekad nalazi u mineralnim izvorima čije su vode bile u dodiru sa sulfidnim mineralima kao što je pirit. Predstaviti navedena tri načina nastajanja H_2SO_4 jednačinama hemijskih reakcija.

Odgovor :

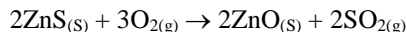


8. Pri dobijanju SO_2 gasa, iz kojih sirovina nije neophodno prečišćavati taj gas od pepela pre usmeravanja u postrojenje za kontaktnu oksidaciju?

Odgovor : Pri dobijanju SO_2 iz elementarnog sumpora ili vodonik-sulfida.

9. Koliko zapreminskih % SO_2 sadrže gasovi dobijeni pri žarenju cink-sulfida na vazduhu koji je sadržavao 20 zapr.% kiseonika? Kiseonik je potpuno izreagovao.

Rešenje :



$$\frac{0,2V \cdot \frac{2}{3}}{V - 0,2V + 0,2V \cdot \frac{2}{3}} = 0,2857 \Rightarrow 28,57\% \text{ SO}_2$$

10. Pri žarenju u prisustvu kiseonika pirit prelazi u Fe_2O_3 i SO_2 . Pri žarenju uzorka pirita, masa čvrstog ostatka se smanjila za 20%, ali je ostala izvesna količina neizreagovanog pirita. Odrediti masene procenete pirita i Fe_2O_3 u dobijenoj čvrstoj smeši.

Rešenje :

50,0% FeS_2 i 50,0% Fe_2O_3



$$\Rightarrow \Delta m = -40 \text{ g/mol FeS}_2$$

$$\frac{120 - 40n}{120} = 0,8 \Rightarrow 24 = 40n \Rightarrow n = 0,6 \text{ mol FeS}_2 \text{ oksidovano po molu čistog}$$

pirita

$$\Rightarrow 0,6 \cdot 1/2 = 0,3 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow 0,3 \cdot 160 = 48 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow 50,0\%$$

$$\Rightarrow 1 - 0,6 = 0,4 \text{ mol FeS}_2 \Rightarrow 0,4 \cdot 120 = 48 \text{ g FeS}_2 \Rightarrow 50,0\%$$

11. Gasna smeša, čiji je sastav izražen u zapreminskim procentima, sadrži: 18,2% SO₂, 21,5% O₂ i 60,3% N₂. Smeša se uvodi u reaktor gde se nalazi katalizator. Temperatura u reaktoru je 450°C. Odrediti koliko se % SO₂ oksidovalo u SO₃, ako gasna smeša koja izlazi iz reaktora sadrži 15,8% (zapr.) SO₃.

Rešenje :

$$\frac{0,158(n - 0,5 \cdot 0,182 \cdot \omega \cdot n)}{0,182n} = \omega \Rightarrow 0,196378\omega = 0,158 \Rightarrow \omega = 80,457\%$$

12. Toplota razblaženja (količina toplote Q, u kJ/kmol H₂SO₄) koja se oslobađa pri rastvaranju 1 kmol H₂SO₄ u n kmol H₂O se izračunava po formuli:

$$Q = \frac{n \cdot 74833}{n + 1,7983} \quad (1)$$

Toplotni efekat razblaženja sumporne kiseline zavisi od temperature; zato za tačnija izračunavanja koristi se jednačina sa popravkom za temperaturu

$$H = \frac{2113M}{M + 0,2013} + \frac{2,99(t - 15)}{M + 0,062} \quad (2)$$

gde su:

H- toplota rastvaranja SO₃ u vodi, tj. toplota nastajanja kiseline iz SO₃ i H₂O, kJ/kg SO₃

M- količina vode u sumpornoj kiselini, kg/kg SO₃

$$M = \frac{100 - C_{\text{SO}_3}}{C_{\text{SO}_3}}, \quad (C_{\text{SO}_3} - \text{koncentracija SO}_3 \text{ u sumpornoj kiselini u \%}),$$

t- temperatura u °C

Ako se u 500 kg 90%-tne H₂SO₄ doda 25 kg H₂O odrediti povišenje temperature kiseline.

Rešenje:

Koristeći se formulom (1), odredivši prvo:

- koncentraciju dobijene kiseline

$$100 \frac{500 \cdot 0,9}{500 + 25} = 85,8\% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

- sadržaj vode u polaznoj kiselini

$$n_1 = \frac{500 \cdot 0,1}{18} \Big/ \frac{500 \cdot 0,9}{98} = \frac{2,8}{4,6} = 0,61 \text{ kmol/kmol H}_2\text{SO}_4$$

- sadržaj vode u kiselini posle razblaženja

$$n_2 = \frac{500 \cdot 0,1 + 25}{18} / \frac{500 \cdot 0,9}{98} = \frac{4,2}{4,6} = 0,9 \text{ kmol/kmol H}_2\text{SO}_4$$

dobijamo toplote razblaženja monohidrata, kJ/kmol H₂SO₄

$$\text{do 90\%-tne H}_2\text{SO}_4 \quad Q_1 = \frac{0,61 \cdot 74833}{0,61 + 1,7983} = 18897$$

$$\text{do 85,8\%-tne H}_2\text{SO}_4 \quad Q_2 = \frac{0,9 \cdot 74833}{0,9 + 1,7983} = 24930,5$$

Diferencijalna toplota razblaženja je jednaka:

$$Q_2 - Q_1 = 24930,5 - 18897 = 6032,5 \text{ kJ/kmol H}_2\text{SO}_4$$

Pošto je količina H₂SO₄ 4,6 kmol, to se ukupno izdvaja toplota:

$$6032,5 \cdot 4,6 = 27749,5 \text{ kJ}$$

Povišenje temperature kao rezultat razblaženja je:

$$\frac{27749,5}{1,71 \cdot (500 + 25)} = 30,9 \text{ K}$$

gde je 1,71- toplotni kapacitet 85,8%-tne H₂SO₄ u kJ/kgK

Koristeći formulu (2) dobijamo na 25°C za kiselinu sa:

$$\text{početnom koncentracijom SO}_3 \text{ 73,5\%} \Rightarrow M_1 = \frac{100 - 73,5}{73,5} = 0,36$$

$$\text{konačnom koncentracijom SO}_3 \text{ 70\%} \Rightarrow M_2 = \frac{100 - 70}{70} = 0,43$$

dalje je:

$$H_1 = \frac{2113 \cdot 0,36}{0,36 + 0,2013} + \frac{2,99 \cdot (25 - 15)}{0,36 + 0,062} = 1437,6 \text{ kJ/kg SO}_3$$

$$H_2 = \frac{2113 \cdot 0,43}{0,43 + 0,2013} + \frac{2,99 \cdot (25 - 15)}{0,43 + 0,062} = 1508,5 \text{ kJ/kg SO}_3$$

Pri dodatku od 25 kg H₂O u 500 kg 90%-tne H₂SO₄ izdvaja se:

$$m(\text{SO}_3) \cdot (H_2 - H_1) = (1508,5 - 1437,6) \cdot 500 \cdot 0,9 \cdot \frac{80}{98} = 26235 \text{ kJ}$$

Ta količina toplote odgovara povišenju temperature za:

$$\frac{26235}{1,71 \cdot (500 + 25)} = 29,4 \text{ K}$$

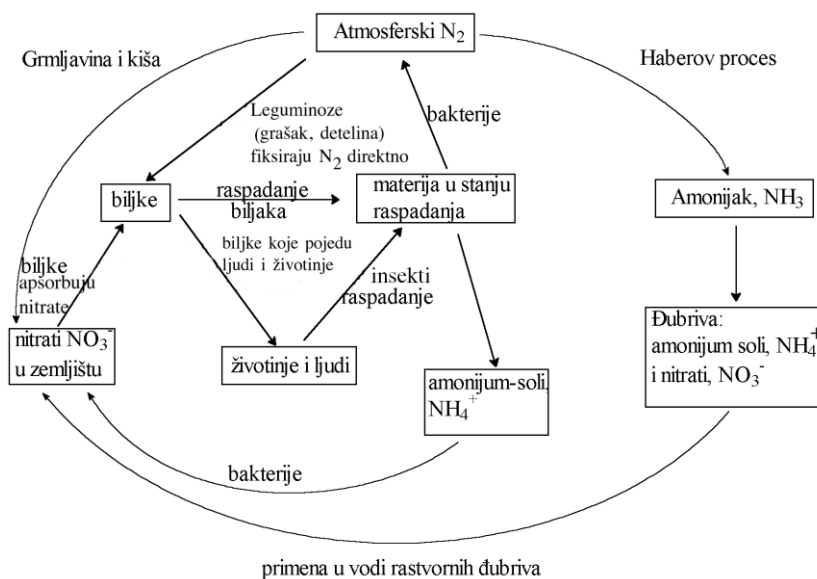
II TEHNOLOGIJA VEZANOG AZOTA - SINTEZA AMONIJAKA

II 1. Vezani azot i njegov značaj, metode fiksacije atmosferskog azota

Termin "vezani azot" uključuje azot u vidu njegovih neorganskih i organskih jedinjenja (amonijak, oksidi azota, azotna kiselina, amonijačna, kalijumova, natrijumova i kalcijumova šalitra, amonijum sulfat, karbamid i cijanamid).

Jedinjenja vezanog azota imaju ogromnu ulogu u životu biljaka i uopšte živih organizama. Za razvitak biljaka, neophodan je ugljenik, kiseonik, vodonik i azot, a takođe fosfor i kalijum. Ugljen-dioksida ima u atmosferi, a voda zadovoljava potrebe biljnog sveta za kiseonikom i za vodonikom. Atmosferski azot je takav resurs, kojeg biljke ne mogu da koriste u takvom obliku, već u obliku jedinjenja koja se namerno dodaju u zemlju ili se već nalaze u zemlji - kao: nitrati, amonijačne i amidne soli. Ova jedinjenja se, procesima u biljkama, prerađuju u makromolekulska jedinjenja, koja sadrže azot - belančevine.

Kao rezultat procesa u živim organizmima, deo azota, koji ulazi u sastav belančevina, razlaže se do elementarnog azota. Zbog dejstva denitrifikujućih bakterija, deo vezanog azota u zemlji se transformiše u elementarni azot. Međutim, istovremeno teče i proces fiksacije - vezivanja atmosferskog azota, pomoću nitrifikujućih bakterija, koje se nalaze u gomoljicama na korenju leguminoza.



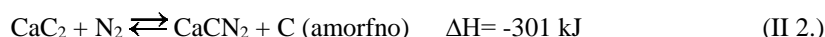
Atmosferski azot može preći u vezani pri atmosferskim pražnjenjima, pa se tako može naći u zemlji, stimulišući rast biljaka. Međutim, svi ovi procesi kruženja azota u prirodi, samo delimično zadovoljavaju potrebe za vezanim azotom, tj. zemlja postepeno siromaši u azotovim jedinjenjima. Prema tome, njih je neophodno dodatno unositi u vidu azotnih đubriva. Rezerve takvih soli u prirodi, kao što je natrijumova šalitra (NaNO₃), su nedovoljne, pa je nužno ići na proizvodnju azotovih jedinjenja.

U početku našeg stoleća, kao metod fiksacije atmosferskog azota, primenjivali su se elektrolučni i cijanamidni metodi. Lučni metod se sastoji u tome što se na visokim temperaturama ostvaruje reakcija sjedinjavanja azota i kiseonika, tj.

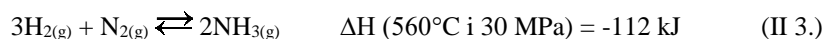


Ovaj postupak karakteriše visoki utrošak električne energije i mali prinos NO (svega 1,5-1,8 %).

Drugi postupak se bazira na interakciji azota i kalcijum-karbida, takođe na visokim temperaturama (oko 1000°C), po sledećoj jednačini:



Ovaj postupak je ekonomičniji od lučnog, ali je manje ekonomičan od savremenog postupka direktne sinteze azota i vodonika:



Prva fabrika za sintezu amonijaka je bila napravljena u Nemačkoj još 1913. god., a postupak su pronašli Haber i Boš (Haber predložio teorijski, a Boš tehnički razradio), pa po njima postupak i nosi naziv Haber-Bošov postupak.

Danas je sinteza amonijaka osnovna tehnologija vezanog azota, jer se relativno male količine amonijaka dobijaju pri koksovanju uglja.

Za sintezu amonijaka, neophodno je imati azot i vodonik u smeši, sa odnosom $V(\text{N}_2):V(\text{H}_2)=1:3$. U proizvodnji amonijaka, azot, neophodan za smešu azota i vodonika, dobija se iz vazduha - pomoću dva, principijelno različita metoda: fizičkim razdvajanjem vazduha na azot i kiseonik i zajedno sa dobijanjem vodonika, putem vezivanja celokupnog kiseonika iz vazduha u vidu CO_2 , a zatim postupnim odvajanjem CO_2 od azoto-vodonične smeše. Kao izvor vodonika služi metan ili njegovi homolozi, vodeni ili poluvodeni gas, koksni gas i voda.

II 2. Razdvajanje vazduha dubokim hlađenjem

Izvor za dobijanje azota i kiseonika je atmosferski vazduh, čiji su resursi praktično neograničeni. U vazduhu ima 0,93 zapr.% argona i male količine ostalih plemenitih gasova: neona, helijuma, kripton, ksenona i dr. Azota ima 78,03 zapr.%, a kiseonika 20,95 zapr.%.

Razdvajanje vazduha u industriji se vrši prevođenjem u tečno stanje (snižanjem temperature i povećanjem pritiska), a zatim se vrši niskotemperaturna REKTIFIKACIJA, pošto se temperature ključanja kiseonika, azota i argona razlikuju na atmosferskom pritisku: temperatura ključanja kiseonika iznosi $-182,81^\circ\text{C}$, azota $-195,61^\circ\text{C}$ i argona $-185,87^\circ\text{C}$. Najsloženiji deo procesa je prevođenje gasova u tečno stanje.

Izučava se, takođe, mogućnost razdvajanja vazduha ADSORPCIONIM METODOM, adsorpcijom na zeolitima (molekulskim sitima) i DIFUZIONIM METODOM, koji se bazira na različitim brzinama difuzije gasova kroz polupropustljive membrane.

Ipak, u primeni je postupak sa dubokim hlađenjem, uz niskotemperaturnu rektifikaciju. Pod dubokim hlađenjem se naziva sniženje temperature materije ispod -

100°C, umerenim hlađenjem do još nižih temperatura od -100°C. Kritična temperatura, tj. temperatura iznad koje se supstanca ne može naći u tečnom stanju, za kiseonik iznosi -118,4°C, a za azot -147°C. Analogno tome, kritični pritisak, tj. napon pare nad tečnošću pri kritičnoj temperaturi iznosi: za kiseonik 5,01 MPa, a za azot 3,35 MPa.

Prema tome, da bi razdvojili azot i kiseonik, treba najpre dobiti tečan vazduh. Poznato je da za takve realne gasove, kao što su kiseonik i azot, važe Bojl-Mariotov i Gej-Lisakov zakon. Što je veći pritisak i niža temperatura gasa, to je veće odstupanje od zakona za idealne gasove, jer se mora uzeti u obzir privlačenje među molekulima i zapremina samih molekula.

Ako pri konstantnoj temperaturi (T_1), sažimamo bilo koji realni gas od početnog pritiska (P_1) do (P_2), a zatim ponovo snizimo pritisak na P_1 , propustivši gas kroz postrojenje, onda, usled širenja gasa, konačna temperatura gasa (T_2) može biti veća, jednaka ili niža od početne temperature gasa (T_1), zavisno od razmenjene toplote sa okolinom (efekat Đula-Tomsona kod realnih gasova). Međutim, kod idealnog gasa, temperatura ostaje konstantna.

Za postizanje niskih temperatura, interesantan je takav slučaj kada se droselovanjem snižuje temperatura gasa. Pri droselovanju vazduha od početnog pritiska 20-30 MPa do atmosferskog, ili bilo kojeg intermedijarnog pritiska u oblasti za nas interesantnih negativnih temperatura, nađeno je sniženje temperature gasa.

Međutim, korišćenje droselovanja (prigušivanja), prethodno sabijenog vazduha, nije tehnički izvodljivo, iz razloga što je neophodno komprimovati vazduh do veoma visokih pritisaka (45000 MPa). Zato se princip droselovanja (prigušivanja) mora kombinovati sa razmenjivačima toplote.

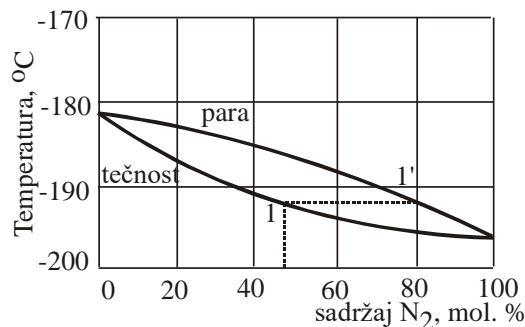
Poznato je da je utrošak energije na sažimanje pri izotermkim uslovima proporcionalan vrednosti $\log(P_2/P_1)$. Može se uzeti da je drosel-efekat pri droselovanju od 20 MPa do atmosferskog pritiska za dva puta veći od drosel-efekta pri droselovanju od pritiska 10 MPa, ali je utrošak energije veći za 15%. Zato je i zahtev da se droselovanje vrši od većih početnih pritisaka, ne manjih od 20 MPa.

Postoji i drugi proces dubokog hlađenja - širenjem prethodno komprimovanog vazduha u izotermkim uslovima, uz savršeni spoljašnji rad. Širenje protiče u adijabatskim uslovima, tj. bez razmene toplote sa spoljašnjom okolinom. Efekat hlađenja se ostvaruje izgrađenim detanderom (turbodetanderom), a efekat hlađenja je nekoliko puta veći od efekta droselovanja - prigušivanja. Međutim, složenija je upotreba detandera na niskim temperaturama, pa se u praksi koriste agregati sa drosel-efektom. Ciklus niskog pritiska sa turbodetanderom, naziva se ciklus Kapica.

II 2.1. Razdvajanje tečnog vazduha rektifikacijom

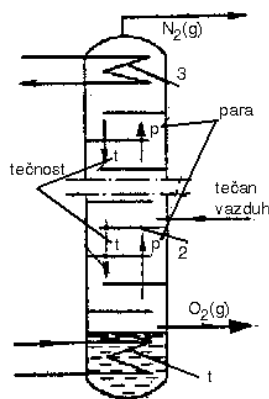
Radi uprošćenja, tečni vazduh se može razmatrati kao binarna smeša N_2-O_2 , uzimajući, pri tome, da se kiseonik i vazduh mešaju u svim odnosima (sl.II-1.). Pošto na atmosferskom pritisku kiseonik ključa na -182,81°C, a azot na -195,61°C; to je azot lakše, a kiseonik teže isparljiva komponenta. Poznato je da temperatura ključanja smeše pri datom pritisku, zavisi od njenog sastava i niža je što je veći sadržaj isparljive supstance. Tako, para, koja se nalazi u ravnoteži sa tečnošću uvek sadrži više lakše isparljive supstance (vidi dijagram na sl.II-1.). Pri kondenzaciji para vazduha pri atmosferskom pritisku, prve kapi tečnosti sadrže oko 50% O_2 . Što je veći pritisak, to je manja razlika

između sastava para i tečnosti. Kao što se može videti na dijagramu na sl.II-1., na atmosferskom pritisku se sastav pare i tečnosti znatno razlikuje. Tako, na primer, smeša sa 50% N_2 u tečnoj fazi sadrži i preko 80% N_2 u pari. Kako sledi, proces razdvajanja vazduha treba vršiti pri sniženom pritisku.



Sl. II-1. Dijagram ravnoteže u sistemu N_2 - O_2 na atmosferskom pritisku.

Međutim, ovaj primer se odnosi na jednokratnu kondenzaciju kojom nije moguće razdvojiti vazduh sa zadovoljavajućom čistoćom azota i kiseonika. Prema tome, u tehnici se primenjuje proces višekratnog isparavanja i kondenzacije - odnosno proces rektifikacije. Rektifikacija omogućuje da se para postepeno obogaćuje lakše isparljivom komponentom - azotom, a tečnost kiseonikom. Proces se izvodi u koloni za rektifikaciju, koja ima više podova, a izgleda kao na sl.II-2.:



Sl. II-2. Šema kolone za jednokratnu rektifikaciju: 1) isparivač, 2) pod, 3) kondenzator.

Temperatura pare u donjem delu kolone se održava pomoću isparivača, a ona odgovara temperaturi ključanja kiseonika. Naprotiv, u gornjem delu kolone, postavljen je kondenzator, čija je temperatura jednaka temperaturi kondenzacije azota. Pare se podižu prema gornjem delu kolone - nasuprot kretanju tečne faze ispod kondenzatora; pa se, u kontaktu sa tečnom fazom, pare hlade, a tečnost zagreva. Zagrevanjem tečnosti, pospešuje se da iz nje odlazi lakše isparljiva komponenta - azot. Kao rezultat kontakta dveju faza i razmene toplote, neprekidno se menja sastav para i tečnosti. Para se obogaćuje azotom, a tečnost kiseonikom, što omogućuje potpuno razdvajanje azota i kiseonika.

II 3. Čuvanje i transport komprimovanih i tečnih gasova

Za zadovoljenje velikih potreba za gasovitim kiseonikom i azotom, obično se izgrađuju postrojenja za razdvajanje vazduha, po mogućstvu takvog obima da omogućuju transport gasova putem cevovoda. Takva postrojenja moraju uključiti celokupnu tehnologiju prečišćavanja vazduha, od prašine i drugih nečistoća, uključujući vlagu i ostale gasove u vazduhu. Tek onda, gasovi mogu ići na sažimanje i razdvajanje - rektifikaciju.

Međutim, kada su u pitanju raznolike i sitne potrebe, onda postrojenje za razdvajanje vazduha mora imati gasnu stanicu i kompresore za komprimovanje dobijenih gasova u boce i balone. U tako komprimovanom gasu nije dopušteno da bude vlage više od $0,07 \text{ g/m}^3$, te ga je potrebno osušiti - propuštanjem kroz kolonu sa aktivnom glinicom (Al_2O_3) ili silikagelom. Vлага nije dozvoljena zbog intenzivne korozije čeličnih sudova - boce. Boce su obično vertikalni sudovi, zapremine oko 40 dm^3 . Boce za kiseonik imaju svetlo plavu boju i natpis "kiseonik" crne boje; a boce za azot su obojene crnom bojom, sa natpisom "azot" žute boje. Boce su napunjene gasom pod pritiskom 16 MPa na 40°C . Ako je boca napunjena na 20°C , tada je pritisak u balonu 15 MPa.

II 4. Dobijanje vodonika i smeše $\text{N}_2 + \text{H}_2$ za sintezu amonijaka

Vodonik, neophodan za sintezu amonijaka, u industrijskim uslovima, dobija se jednim od sledećih postupaka:

1. Konverzijom metana iz prirodnog gasa, ili njegovih homologa, uz narednu konverziju ugljen-monoksida (CO);
2. Konverzijom ugljen-monoksida (CO) iz vodenog ili poluvodenog gasa, dobijenog gasifikacijom čvrstih ili tečnih goriva;
3. Razdvajanjem koksnog gasa, putem sukcesivnog prevođenja u tečno stanje svih komponenata osim vodonika;
4. Elektrolizom vode, ili vodenog rastvora natrijum-hlorida.

Do nedavno, vodonik se uglavnom dobijao iz koksnog gasa, ali uz narednu konverziju ugljen-monoksida (CO). Međutim, u savremenim uslovima, čvrsto gorivo je potpuno zamenjeno gasovitim (gasifikacijom ugljeva), prirodnim gasom, sporednim gasovima pri preradi nafte, kao i gasovima pri dobijanju etina (acetilena) iz prirodnog gasa, pa su tako stvoreni novi resursi gasa za proizvodnju vodonika.

II 4.1. Dobijanje vodonika konverzijom ugljovodoničnih gasova

Sastav prirodnog gasa, u zavisnosti od nalazišta, varira u sledećim granicama (u zapr.%): $\text{CH}_4=90-98$; $\text{C}_2\text{H}_6=0,2-6$; $\text{C}_3\text{H}_8=0,2-1,2$; $\text{CO}_2=0,1-1,2$; $\text{N}_2+\text{Ar}=0,2-1,6$. Prapatni naftni gas sadrži uglavnom etan i propan. Osnovna gasna sirovina za proizvodnju vodonika je metan, pa je zato važno naglasiti proces konverzije metana.

Za dobijanje vodonika iz metana, kao oksidans, koristi se vodena para i kiseonik. Za sintezu gasa u proizvodnji koristi se, takođe, ugljen-dioksid. U osnovi, proces konverzije se zasniva na sledećim reakcijama:



Etan i drugi zasićeni ugljovodonici, učestvuju u reakcijama (II-4. - II 7.) analogno metanu.

U realnim uslovima vođenja razmatranih tehnoloških procesa, po reakcijama II 4., II -6. i II -7., procesi su reverzibilni, i mogu se postaviti odgovarajući izrazi za konstantu ravnoteže. Ravnotežni sastav produkata tih reakcija može biti izračunat na osnovu vrednosti konstante ravnoteže za zadanu temperaturu. Konstanta ravnoteže reakcije II 5., na temperaturama interesantnim za nas, je toliko velika da je koncentracija neproreagovanog kiseonika, u ravnotežnoj gasnoj smesi, praktično jednaka nuli, tj., reakcija ide udesno skoro do kraja.

Reakcije II 4., II 5. i II 7. teku sa povećanjem zapremine, dok reakcija II 6., teče bez promene zapremine. Dakle, proizilazi da proces konverzije metana treba izvoditi sa smanjenjem pritiska, ili pri optimalnom pritisku.

Reakcija II 7., ima značaja za dobijanje gasa za sintezu metanola, pa nije od značaja, kao što su prethodne reakcije.

II 4.1.1. Konverzija metana vodenom parom

Za potpunu konverziju metana, proces se obično izvodi sa viškom vodene pare u odnosu na stehiometrijski sastav. Sumirajući sve ravnoteže, proces konverzije metana teče sa utroškom toplote, po sledećoj jednačini:



Konverzija metana uz dobijanje CO i H₂, izvodi se pri atmosferskom ili povišenom pritisku, sa primenom katalizatora ili bez njega. Bez katalizatora, proces se mora izvoditi na visokoj temperaturi. Za sintezu amonijaka, zahtev je da smeša nema više od 0,5% CH₄. Ostatak CH₄ zavisi od odnosa gas-para (CH₄:H₂O), temperature i pritiska.

Kako i koliko utiče temperatura, može da se vidi ako se uzme, na primer, da je odnos CH₄:H₂O=1:2, tada ravnotežni sastav gasne smeše (u zapr.%), obrazovane po reakciji II 4. i II 6., na atmosferskom pritisku, ilustruje sledeća tabela:

t°C	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
727	6,1	17,2	75,6	1,1
827	4,7	19,2	76,0	0,1
927	3,78	20,27	75,94	0,01

Mada se na temperaturama 800-1000°C dostiže neophodan sadržaj CH₄ (minimalan), brzina konverzije u toj oblasti temperature je mala bez katalizatora. Kao katalizator, primenjuje se nikl, nanešen na aluminijum- ili magnezijum-oksidi.

Rezultati su pokazali da pri atmosferskom pritisku i odnosu CH₄:H₂O=1:2, u uslovima ravnoteže, potpuna konverzija metana se postiže na temperaturama iznad 727°C. Pri tome, povećanje pritiska bitno snižuje stepen konverzije metana, ali povećava brzinu procesa. Ako se, pak, želi da ostvari potpuna konverzija metana, pri povišenom pritisku, onda se mora povećati temperatura. Tako, na pritisku od 3 MPa, potpuna konverzija metana se ostvaruje tek oko 1100°C.

Konverzija metana sa vodenom parom pod pritiskom, obično se primenjuje za dobijanje vodonika. Proizvodnju azoto-vodonične smeše, svrsishodno je organizovati kao dvostepeni proces: parna konverzija pod pritiskom - u prvom, a para-kiseonična konverzija pod pritiskom - u drugom stadijumu. To dozvoljava da se iskoristi egzotermni proces konverzije metana sa kiseonikom (vazduhom, jednačina II 5.) i na kraju dobije stehiometrijska azoto-vodonična smeša za sintezu NH₃.

Dakle, po karakteru primenjenog oksidansa, katalitička konverzija metana se deli na:

- a) bezkiseoničnu - parnu,
- b) para-kiseoničnu,

Konverzija metana u para-kiseoničnoj atmosferi se odvija u jednom stepenu - u šahtnom konvertoru. U šahtni konvertor se uvodi smeša prirodnog gasa, pare i vazduha obogaćenog kiseonikom (40-50% O₂), dobijenog iz postrojenja za razdvajanje vazduha. Temperatura u gornjim slojevima katalizatora se održava u granicama 1050-1100°C, a na izlazu iz konvertora 800-900°C.

Kod dobijanja - sinteze gasa metodom bezkiseonične katalitičke konverzije prirodnog gasa, proces se odvija u cevnim kontaktnim aparatima - reaktorima, u kojima je smešten katalizator, a nedostatak toplote se nadoknađuje sagorevanjem prirodnog gasa u međucevnom prostoru konvertora. Temperatura u zoni reakcije se drži oko 800°C. Proces se vodi tako, da na izlazu iz konvertora smeša sadrži 8-10% CH₄. Da bi se konverzija izvršila do kraja, zaostali metan se konvertuje u šahtnom konvertoru kiseonikom iz vazduha, koji se unosi proračunom tako da se dobije odnos smeše N₂:H₂=1:3. Ovim procesom se izbegava složeni proces sa razdvajanjem vazduha, a dobija na ekonomici procesa.

Visokotemperaturna nekatalitička konverzija metana se izvodi po reakciji II 5., a na temperaturi oko 1250°C. Gas, dobijen ovim metodom, sadrži čađ, koja se mora izdvojiti pranjem gasa vodom pod pritiskom.

Kao što je napomenuto, konverzija metana se vrši na niklovom katalizatoru, na nosećoj masi - glinici (Al₂O₃). Glinica se prethodno obrađuje tako da se dobiju čestice određene forme, a zatim se ista tretira rastvorom nikl-nitrata i aluminijum-nitrata, suši i kalcinira - da bi se dobio oksid nikla i aluminijuma, odnosno smeša NiO+Al₂O₃. Pošto je osnovni katalizator nikl, a ne oksidi, to se ovako dobijena masa redukuje u kontaktnom aparatu - direktno prolazom gasa koji sadrži vodonik, a na visokoj temperaturi. Oksid aluminijuma je aktivator procesa.

Neorganska i organska jedinjenja sumpora (H₂S, CS₂, COS, C₂H₅SH) su zagađivači katalizatora, pa se gas mora očistiti od istih. Na primer, H₂S reaguje sa niklom po reakciji:



Interesantno je napomenuti, da je pasivizirajuće dejstvo sulfida veće na nižim temperaturama (600-800°C), a znatno manje utiče na temperaturama (1000-1100°C).

II 4.1.2. Konverzija ugljen-monoksida

Ranije je napomenuto da reakcija (II-6.) - konverzija ugljen-monoksida, protiče istovremeno sa konverzijom metana vodenom parom, kiseonikom i ugljen-dioksidom. Reakcija (II 6.) je egzotermna i protiče bez promene zapremine:



Pošto nema promene zapremine, povećanje pritiska samo povećava brzinu procesa, a ne utiče na ravnotežni prinos vodonika. Povećanje sadržaja vodene pare u gasnoj smeši, omogućuje potpuniju konverziju ugljen-monoksida. Povećanje temperature pomera ravnotežu reakcije (II 6.) ulevo, tj. u neželjenu stranu. Međutim, na niskim temperaturama, ova reakcija protiče veoma sporo, čak u prisustvu katalizatora.

Do nedavno, za konverziju CO se primenjivao gvožđe-hromni katalizator, sa dodatkom oksida aluminijuma, kalijuma i kalcijuma kao promotora. Ovaj katalizator omogućuje proces na 450-500°C, ali u smeši ostaje nekonvertovano 2-4% CO. Takva količina CO, zahteva složeno i glomazno čišćenje sa bakar-amonijačnim kompleksima.

Poslednjih godina, razrađen je niskotemperaturni katalizator (Zn-Cr-Cu) za konverziju CO, tako da se proces može izvoditi na 200-300°C i dobiti smeša sa zaostalim svega 0,2-0,4% CO. U ovom slučaju, moguće je primeniti katalitičko čišćenje gasa, hidriranjem zaostalog CO do CH₄ (metaniziranjem). Međutim, niskotemperaturni katalizator je osetljiv na jedinjenja sumpora, jer sa sumpornim jedinjenjima iz gasa gradi sulfide (ZnS, Cu₂S).

U industrijskim uslovima, konverzija CO se vrši pri atmosferskom ili povišenom pritisku. Za reverzibilnu egzotermnu reakciju, kakva je konverzija CO, optimalna temperatura se snižava sve dok raste stepen preobražaja CO u CO₂. Istovremeno sa ovim, stvarna temperatura u zoni katalitičke reakcije, ako se ne odvodi toplota reakcije - raste. Za uklanjanje ove protivrečnosti, proces konverzije se izvodi u dva stadijuma - u konvertoru poličnog tipa, sa sniženjem temperature na račun isparavanja vode između polica.

II 5. Čišćenje gasa - gasne smeše za sintezu amonijaka

Gas posle konverzije dobijen iz prirodnog gasa posle dodatne konverzije ugljen-monoksida, ima sledeći sastav (u zapr.%): H₂ - 61,7; N₂ + Ar - 20,1; CO₂ - 17,4; CO - 0,5; CH₄ - 0,3. Pošto ugljen-monoksid i ugljen-dioksid zagađuju katalizator kod sinteze amonijaka njih je neophodno udaljiti iz konvertorskog gasa. Takođe, sumpora ili njegovih jedinjenja ne sme biti više od 2 mg/m³.

Za prečišćavanje gasova primenjuju se uglavnom sledeći postupci:

1. Adsorpcija primesa čvrstim adsorbensima,
2. Kondenzacija primesa dubokim hlađenjem,

3. Katalitičko hidriranje (pri niskom sadržaju CO),
4. Apsorpcija primesa tečnim apsorbensima.

II 5.1. Čišćenje gasa od CO₂

Za čišćenje gasa od CO₂, najbolji i najrasprostranjeniji postupak je sa vodenim rastvorima monoetanolamina. Ovi rastvori, na običnim temperaturama, imaju alkalna svojstva, pa sa CO₂ obrazuju karbonate i hidrogenkarbonate. Interakcija vodenog rastvora monoetanolamina sa CO₂ je reverzibilan proces, a teče po sledećoj jednačini:



Inače, monoetanolamin je bezbojna tečnost, koja mrzne na 10,5°C, a potpuno je rastvorna u vodi. Međutim, 20,5%-tni rastvor mrzne tek na -6°C, a njegova temperatura ključanja na atmosferskom pritisku iznosi 101,8°C. Dakle, koristeći svojstva monoetanolamina, apsorpcija se može izvoditi na niskim temperaturama (30-40°C), a regeneracija na temperaturi ključanja rastvora.

Rastvor može da apsorbuje 7,5-8 CO₂ m³/m³ rastvora, što je dosta velika količina CO₂. Da bi se ubrzao proces hemisorpcije, mora se povećati pritisak gasa. Optimalan pritisak iznosi 0,25-0,3 MPa, a temperatura 120-130°C. Regeneracija rastvora monoetanolamina se vrši pomoću natrijum-hidroksida u specijalnim postrojenjima, na temperaturi od 140°C.

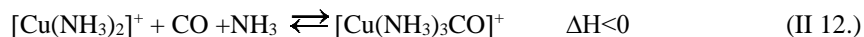
Ugljen-dioksid se može ukloniti i mokrim čišćenjem konvertovanog gasa. Čišćenje se izvodi na povišenom pritisku (2-5 MPa), sa toplim rastvorom K₂CO₃ na temperaturi 110-120°C. Obično se primenjuje 15%-tni rastvor, aktiviran sa malo Al₂O₃. Reakcija hemisorpcije teče po jednačini:



II 5.2. Čišćenje gasa od CO

Posle uklanjanja ugljen-dioksida, pristupa se čišćenju konvertorskog gasa od CO. U zavisnosti od postupka konverzije prirodnog gasa i ugljen-monoksida, menja se i sastav dobijenog gasa. Sadržaj zaostalog CO₂ u gasu je od 0,01-0,1%, a zahtev je da gas koji ide na pranje tečnim azotom ne sme da ima više od 10 cm³/m³ CO₂.

Ugljen-monoksid se najlakše uklanja pomoću apsorpcije bakar-amonijačnim rastvorima. Postupak je dosta star, a bazira na sposobnosti rastvora soli jednovalentnog bakra da reaguje sa ugljen-monoksidom, obrazujući kompleksno jedinjenje po reakciji:



Međutim, ovaj postupak je zamenjen sa novim, koji je zasnovan na apsorpciji - rastvaranju CO, CH₄ i Ar u tečnom azotu. U ovom procesu, tečni azot (čistoće 99,998%) rastvara ugljen-monoksid, metan i argon. Sadržaj ugljen-monoksida u tako dobijenoj - prečišćenoj smeši iznosi 0-20 cm³/m³.

Proces rastvaranja CO, CH₄ i Ar sa tečnim azotom, izvodi se na povišenom pritisku i niskim temperaturama. Dakle, u skoro idealizovanim uslovima za proces fizičke apsorpcije. Neophodna niska temperatura se ostvaruje droselovanjem azota od 20 do 2,6 MPa.

Na savremenim postrojenjima, većeg kapaciteta (1300-1400 t na dan amonijaka), fino čišćenje azoto-vodonične smeše se vrši putem katalitičkog hidriranja. Pri tome protiču sledeće reakcije:



Proces hidriranja se vrši na katalizatoru, na temperaturi 250-350°C. Kao katalizator se koristi Renijev Ni-Al katalizator. On se odlikuje visokom termičkom stabilnošću (do 600-650°C), a omogućuje dosta velike zapreminske brzine metaniziranja 4000-5000 m³h⁻¹.

II 5.3. Čišćenje gasa od jedinjenja sumpora

Prirodni gas sadrži sumpor u vidu H₂S, CS₂, COS ili merkaptana C₂H₅SH (5-30 mg/m³). Neposredno pred čišćenje, sumpororganska jedinjenja se hidriraju do H₂S na kobaltovom katalizatoru, na temperaturi 350-450°C, po sledećim reakcijama:



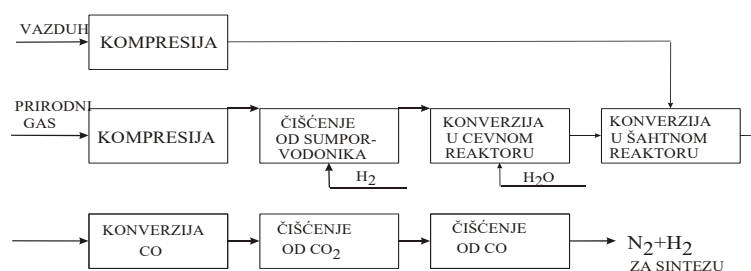
Obrazovani H₂S se uklanja čvrstim ili tečnim sorbentima. Kao čvrsti adsorbent služi aktivni ugalj, Fe(OH)₃ i ZnO, na primer, sa ZnO, reakcija teče po jednačini:



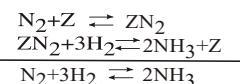
Kao tečni adsorbens, služi amonijačna voda i rastvori karbonata.

Za čišćenje od H₂S koriste se i sintetski zeoliti Na₂O, Al₂O₃, SiO₂ i to na temperaturi bliskoj sobnoj. Regeneracija zeolita se vrši na 300-400°C. Regeneracija se izvodi azotom ili očišćenim gasom.

Na slici II-3., data je strukturna (principijelna) blok-šema za dobijanje azoto-vodonične smeše potrebne za sintezu amonijaka:



MEHANIZAM SINTEZE NH₃



Sl. II-3. Strukturna šema za dobijanje azotno-vodonične smeše.

II 6. Sinteza amonijaka

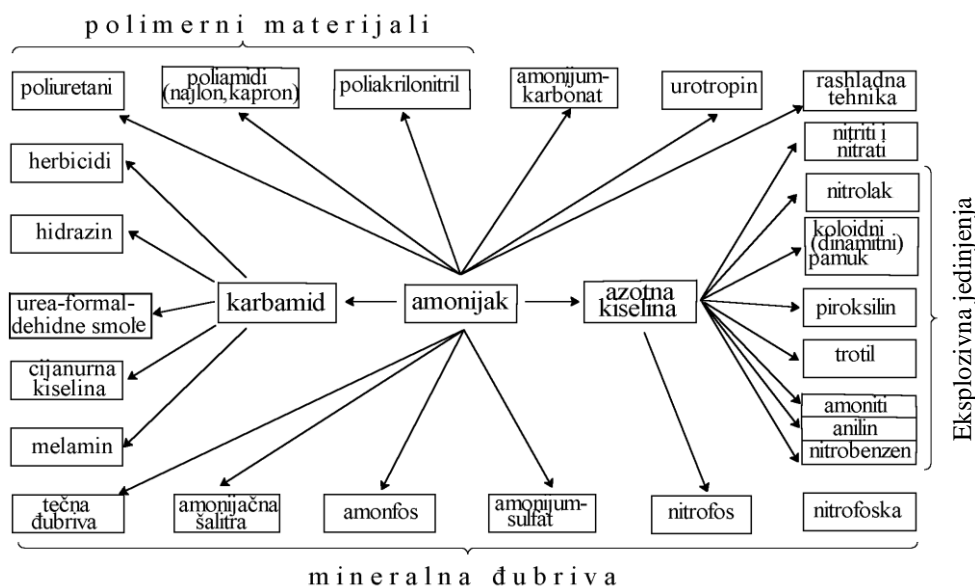
II 6.1. Osobine amonijaka i primena

Amonijak NH_3 je bezbojan gas oštrog mirisa, koji nadražuje sluzokožu disajnih organa. Na temperaturi $-33,19^\circ\text{C}$ i atmosferskom pritisku, amonijak ključa, a na $-77,75^\circ\text{C}$ očvršćava. Amonijak je dobro rastvoran u vodi, tako na 20°C , jedna zapremina vode rastvara približno 700 zapremina gasovitog amonijaka, obrazujući amonijačnu vodu.

Na običnim temperaturama, amonijak je stabilan. Na temperaturama iznad 1200°C , proizilazi njegova disocijacija. U prisustvu katalizatora, amonijak disosuje već na 300°C . Amonijak sa kiselinama gradi soli, sa ugljen-dioksidom - karbamid, a na platini se oksiduje do oksida azota.

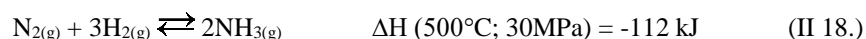
Amonijak se, uglavnom, koristi za proizvodnju azotne kiseline i mineralnih đubriva - amonijačne šalitre, karbamida, amonijum-sulfata i drugih. Tečni amonijak je visoko koncentrovano azotno đubrivo. Amonijak ima široku primenu u organskim sintezama (kao resurs vodonika i azota). Smeša amonijaka i vazduha, u određenim uslovima je iskričava - eksplozivna.

Primena amonijaka



II 6.2. Teorijski osnovi procesa sinteze amonijaka

U osnovi procesa sinteze amonijaka leži reverzibilna egzotermna reakcija, koja protiče sa smanjenjem zapremine gasa:



Ravnoteža ove reakcije se može pomerati udesno, sniženjem temperature i povećanjem pritiska. Znajući brojnu vrednost konstante ravnoteže (vidi tablicu), može se izračunati vrednost ravnotežne koncentracije amonijaka na bilo kojoj temperaturi ili pri

bilo kom pritisku. Označimo sa x_c molarni udeo amonijaka u ravnotežnoj smeši, pa će saglasno jednačini reakcije u trenutku ravnoteže biti $(1-x_c)$ molova N_2 , $(3-3x_c)$ molova H_2 i $2x_c$ molova NH_3 . Ukupan broj molova u smeši je:

$$1 - x_c + 3 - 3x_c + 2x_c = 4 - 2x_c$$

Tabela: Konstanta ravnoteže reakcije sinteze amonijaka pri različitim temperaturama i pritiscima

Temperatura °C	Konstanta ravnoteže na pritisku / MPa					
	1	5	10	30	60	100
200	0,64880	0,69780	0,73680	0,91200	2,49300	10,35000
300	0,06238	0,06654	0,06966	0,08667	0,17330	0,51340
400	0,01282	0,01310	0,01379	0,01717	0,02761	0,06035
500	0,00378	0,00384	0,00409	0,00501	0,00646	0,00978
600	0,00152	0,00146	0,00153	0,00190	0,00200	0,00206
700	0,00071	0,00066	0,00070	0,00087	0,00085	0,00052

Parcijalni pritisci odgovarajućih komponenata smeše će biti:

$$P_{N_2} = \frac{1 - x_c}{4 - 2x_c} P; \quad P_{H_2} = \frac{3 - 3x_c}{4 - 2x_c} P; \quad P_{NH_3} = \frac{2x_c}{4 - 2x_c} P$$

gde je P – ukupan pritisak ravnotežne smeše. Posle zamene vrednosti parcijalnih pritisaka u jednačini:

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} P_{H_2}^{3/2}}$$

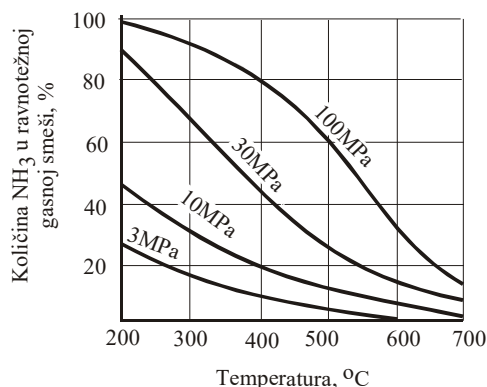
dobija se:

$$K_p = \frac{2x_c 2^{1/2} (2 - x_c)^{1/2} 2^{3/2} (2 - x_c)^{3/2}}{2(2 - x_c)(1 - x_c)^{1/2} P^{1/2} 3^{3/2} (1 - x_c)^{3/2} P^{3/2}} = \frac{4(2 - x_c)}{3^{3/2} (1 - x_c)^2 P}$$

Rešavajući tu jednačinu po x_c dobija se jednačina za izračunavanje ravnotežne koncentracije amonijaka na različitim temperaturama i pri različitim pritiscima:

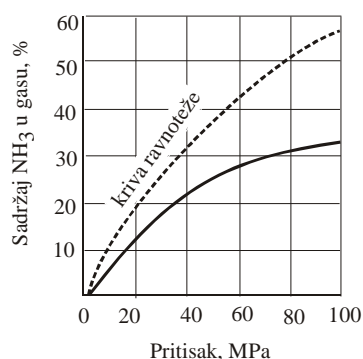
$$x_c = 1 + \frac{1,54}{K_p \cdot P} - \sqrt{\left(1 + \frac{1,54}{K_p \cdot P}\right)^2 - 1}$$

Primenjeni pritisak utiče na stepen preobražaja. Pri čemu, za dobijanje 97%-tnog preobražaja azota i vodonika u amonijak, na 400°C, neophodno je primeniti pritisak od 350 MPa. Zavisnost ravnotežnog prinosa amonijaka od temperature i pritiska, data je na sl.II-4.:



SI. II-4. Zavisnost ravnotežnog prinosa amonijaka od temperature za različite pritiske.

Dakle, na 450°C i 10 MPa, u ravnotežnoj gasnoj smeši ima svega 16% NH₃; a na 30 MPa, ravnotežni prinos je već 36%. Na konstantnoj temperaturi, pritisak utiče kao što pokazuje sl.II-5.:



SI.II-5. Zavisnost prinosa amonijaka od pritiska (zapreminska brzina 30000m³h⁻¹; t=500°C; katalizator od gvožđa).

Prema tome, primena mnogo visokih pritisaka nije ekonomična.

Evidentno je, da se prinos amonijaka povećava sa sniženjem temperature (sl.II-4.). Za ovu reakciju je $\Delta H_{298} = -91,96 \text{ kJmol}^{-1}$, a pri višim temperaturama reakcija postaje egzotermnija $\Delta H_{725} = -112,86 \text{ kJmol}^{-1}$. Međutim, tada opada brzina procesa katalize, a sa time i proizvodnost postrojenja. Na drugoj strani, na srazmerno visokim temperaturama, aktivaciona energija molekula azota je prilično velika, pa obrazovanje amonijaka teče krajnje sporo. Čak pri veoma visokim tempepraturama (više od 1000°C) proces sinteze amonijaka u gasnoj (homogenoj) fazi je praktično neostvarljiv. Za sniženje aktivacione energije, proces sinteze amonijaka se izvodi na 400-500°C u prisustvu čvrstog katalizatora.

II 6.2.1. Katalizatori za sintezu NH₃

Katalitički na sintezu amonijaka djeluju mnogi metali - mangan, gvožđe, rodijum, volfram, renijum, osmijum i platina. Najširu primenu su našli katalizatori na bazi gvožđa, koji se odlikuju visokom aktivnošću u toku dugog vremena rada, jednostavnošću izrade, stabilnošću prema zagađenju - trovačima i jeftinoćom. Njihova aktivnost se bitno povećava pri uvođenju u sastav katalizatora malih količina aktivatora. Tako, Al₂O₃ omogućuje da se dobije katalizator sa veoma razvijenom površinom koji je stabilan na temperaturi procesa. Dodatak K₂O i CaO povećava specifičnu aktivnost katalizatora (aktivnost po jedinici površine). Inače, oksid aluminijuma može adsorbovati amonijak na površini katalizatora, a K₂O - obrnuto, omogućuje uklanjanje - desorpciju amonijaka sa površine katalizatora. Ispitivanjima je utvrđeno da sadržaj Al₂O₃ ne treba da bude veći od 4%; pod uslovom da katalizator ima 2,5-3% CaO.

Katalizatori na bazi gvožđa se primenjuju sa dodatkom tri aktivatora: Al₂O₃, K₂O i CaO, uz SiO₂ kao četvrti. Silicijum-dioksid je stabilan na "trovače" katalizatora, ali mu je aktivnost nešto niža od ostalih promotora.

Katalizator se priprema od metalnog gvožđa dobijenog bilo iz prirodnih magnetitnih ruda ili iz veštačkog magnetita. Sirovina mora da ispunjava određene zahteve u pogledu sadržaja sumpora. Tako, pri sadržaju sumpora u sirovini svega 0,02% aktivnost dobijenog katalizatora se smanjuje za 15%.

Kako u mlevenom, tako i u granulisanom katalizatoru, gvožđe se nalazi u vidu oksida. Za sintezu amonijaka, katalizator mora biti u redukovanom obliku. Redukcija katalizatora se vrši sa vodonikom, po sledećoj reakciji:



Kao redukciono sredstvo se koristi smeša azota i vodonika. Do nedavno, redukcija katalizatora se vršila u koloni za sintezu amonijaka. Katalizator se zagreva do temperature početka redukcije (350-400°C) cirkulacijom azoto-vodonične smeše, koja je prethodno predgrejana. Odgrevanje i redukcija se vrši na 5-10 MPa, sa zapreminskom brzinom 5000-10000m³h⁻¹ - u toku 7 dana.

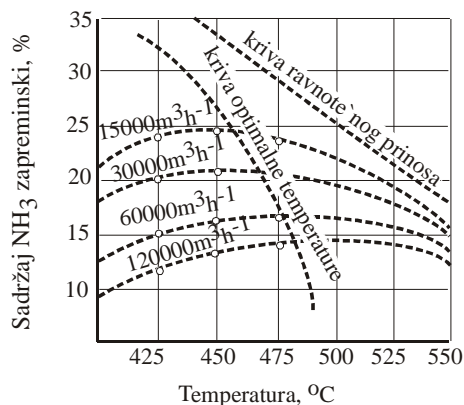
Jedan od načina za spravljanje katalizatora sastoji se u sledećem: oksid gvožđa, prirodni magnetit Fe₃O₄, stopi se u električnoj peći sa 0,3-1,5% kalijum-oksida i 0,6-2,0% aluminijum-oksida. Pošto se masa ohladi, ona se zdrobi i proseje da bi se dobila zrna iste veličine. Oksid gvožđa se redukuje u samoj katalitičkoj peći pri sporom zagrevanju i pri brzom protoku gasa (da para ne bi zatrovala katalizator). Aktivatori se ne redukuju. Redukovani katalizator je piroforan.

Međutim, u savremenim uslovima, redukcija katalizatora se vrši na posebnim postrojenjima, izvan kolone za sintezu. Ti uređaji omogućuju primenu većih zapreminskih brzina procesa, a proces se skraćuje na 3-4 dana.

Uslovi rada industrijskih katalizatora

Katalizatori, koji se danas koriste za sintezu amonijaka imaju maksimalnu aktivnost na 450-520°C. Pri nižim temperaturama od ove brzina reakcije se jako smanjuje, a pri temperaturama ispod 350°C je jako mala. Na temperaturi, kojoj odgovara maksimalna aktivnost katalizatora, visoki prinos amonijaka se dobija na pritisku 100 MPa i većim. Međutim, izrada postrojenja za tako visoke pritiske je necelishodna. Kao što smo

već rekli, najoptimalniji pritisak je od 30 MPa. Prinos amonijaka zavisi od zapremine brzine i temperature katalize pri radu sa optimalnim pritiskom od 30 MPa (sl.II-6.) i sa katalizatorom od gvožđa. Kao što pokazuje sl.II-5., svaka zapreminska brzina ima optimalnu temperaturu, kojoj odgovara maksimalni prinos amonijaka. Sa povećanjem zapremine brzine, kao što pokazuje sl.II-6., prinos amonijaka se smanjuje.



Sl. II-6. Zavisnost prinosa amonijaka od temperature pri različitim zapreminskim brzinama procesa ($p=30$ MPa).

Povećanje zapremine brzine od $15000 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ na $120000 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, tj. za 8 puta snižuje se maksimalni prinos amonijaka manje od dva puta. Kao što se vidi sa sl.II-6., optimalna temperatura za razne zapreminske brzine se nalazi u granicama $450\text{-}490^\circ\text{C}$.

Azoto-vodonična smeša sadrži primese, u malim količinama, koje reaguju sa katalizatorom, deaktiviraju ga i nagriza. Jedinjenja sumpora nagriza katalizator nepovratno, dok kiseonik i (CO) ga nagriza ali povratno - to znači da se može regenerisati. Međutim, (CO) je izvanredan "trovač", jer za kratko vreme i već u neznatno malim koncentracijama deaktivira katalizator.

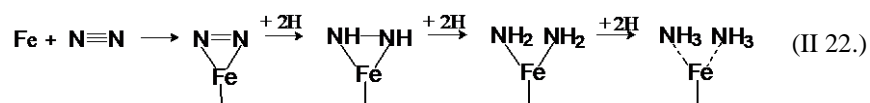
II 6.3. Mehanizam reakcije sinteze amonijaka

Mehanizam dejstva katalizatora u postupku sinteze amonijaka, može biti predstavljen kroz niz elementarnih procesa:

1. difuzija azota i vodonika iz gasne smeše,
2. aktivirana adsorpcija azota i vodonika,
3. hemijska interakcija azota i vodonika, kroz izgradnju aktiviranih kompleksa sa katalizatorom,
4. desorpcija amonijaka i njegova difuzija u gasnoj fazi.

Zapravo, vodonik predaje svoj elektron katalizatoru, a azot ih prima





Pregrupisanje površinskih jedinjenja N·kat i H·kat, protiče uz gradnju sledećeg niza jedinjenja: imid (NH), amid (NH₂) i amonijak (NH₃).

Mnogobrojna ispitivanja su pokazala da je limitirajući stadijum aktivirana adsorpcija azota, što se jasno vidi iz jednačine brzine procesa sinteze amonijaka, dobijene za stanje koje je blisko ravnotežnom:

$$U = \frac{dp_{\text{NH}_3}}{d\tau} = \left[k_1 p_{\text{N}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha} \right] \beta$$

gde su k_1 i k_2 konstante brzine direktne i povratne reakcije, p -parcijalni pritisak odgovarajućih gasova; α - koeficijent koji uzima vrednosti od 0 do 1 u zavisnosti od toga koliki je deo površine katalizatora apsorbovao azot (N₂); β - koeficijent preko koga se uzima u obzir uticaj pritiska na konstante brzina reakcija k_1 i k_2 . Krajnje (ekstremne) vrednosti koeficijenta α pokazuju da je brzina katalize određena brzinom apsorpcije azota. Zaista, u odsustvu apsorpcije N₂, tj. kada je $\alpha=0$,

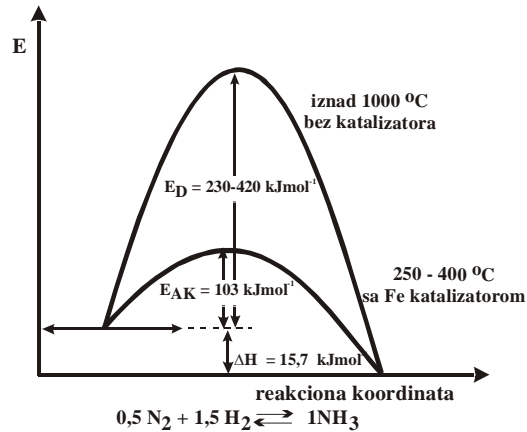
$$U_1 = k p_{\text{N}_2} - k_2 \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3},$$

protiče praktično povratna reakcija – disocijacija amonijaka. Kada je površina u potpunosti pokrivena apsorbovanim azotom, tj. kada je $\alpha = 1$,

$$U_2 = k_1 p_{\text{N}_2} \frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} - k_2,$$

praktično protiče samo direktna reakcija. U uslovima proizvodnje je $\alpha \leq 0,5$.

Zavisnost konstanti brzine direktne i povratne reakcije od temperature određuje se po Arenijusovoj jednačini. U tu jednačinu ulazi prividna energija aktivacije direktne reakcije koja za gvozdeni katalizator sa dva promotora iznosi 176 kJmol⁻¹ sl. II-7.:



Sl. II-7. Uticaj katalizatora na veličinu aktivacione energije pri sintezi amonijaka.

Uobičajeno se aktivnost katalizatora karakteriše uz pomoć konstante brzine k , koja je proporcionalna sa k_1 . Pri visokim pritiscima konstanta brzine k je takođe funkcija ukupnog pritiska:

P (MPa)	0,1	10	20	30	50
k/k_p	1,00	0,92	0,80	0,75	0,65

Vrednost konstante brzine k i količine amonijaka u gasnoj fazi međusobno su povezani jednačinom

$$k = P^{0,5} V_o \int_{N_1}^{N_2} \frac{N_{NH_3} (1 - N_{NH_3}) dN_{NH_3}}{(1 + N_{NH_3})^2 [L^2 (1 - N_{NH_3})^4 - N_{NH_3}^2]}$$

gde je N_{NH_3} - molarni udeo amonijaka; V_o - zapreminska brzina gasa svedena na nulti sadržaj amonijaka.

Zapreminska brzina V_o je povezana sa zapreminskom brzinom na ulazu V_o' i na izlazu V_o'' sledećom jednačinom

$$V_o = V_o' (1 - N_{NH_3}') = V_o'' (1 - N_{NH_3}'')$$

gde su N_{NH_3}' i N_{NH_3}'' - molarni udeli amonijaka u gasu na ulazu i izlazu iz aparata.

Parametar L se može izračunati prema jednačini

$$L = \frac{N_{\text{NH}_3}^*}{(1 - N_{\text{NH}_3}^*)^2}$$

gde je $N_{\text{NH}_3}^*$ - ravnotežni molarni udeo amonijaka u gasnoj fazi.

Za približni proračun obično se koristi formula:

$$k = 0,5P^{0,5}V_0(1 - N_{\text{NH}_3})^{3,5} \ln \left[1 - \frac{N_{\text{NH}_3}^2}{L^2(1 - N_{\text{NH}_3})^4} \right]$$

Na taj način, brzina reakcije i , prema tome, proizvodnost pogona za sintezu NH_3 uveliko zavise od zapreminske brzine, temperature procesa i pritiska u sistemu.

II 6.4. Postupci proizvodnje amonijaka

Sinteza amonijaka je tipičan ciklični proces, koji omogućava da se neizreagovana azoto-vodonična smeša, posle izdvajanja amonijaka, ponovo vraća u proces. Prema tome, u takvom procesu je moguće znatno povećanje zapreminske brzine. Prve fabrike su radile sa $5000-10000\text{m}^3\text{h}^{-1}$, dok danas većina fabrika radi sa zapreminskim brzinama od $40000\text{m}^3\text{h}^{-1}$. Sa povećanjem zapreminske brzine, raste proizvodnost, ali pri tom raste i zapremina neizreagovanih gasova. Velike brzine se mogu primenjivati kada je smeša dovoljno čista i ako je aktivnija kontaktna masa.

U industrijskim uslovima, u zavisnosti od primenjenog pritiska, razlikujemo sledeća tri postupka:

1. pod niskim pritiskom do 10 MPa,
2. pod srednjim pritiskom 20-30 MPa,
3. pod visokim pritiskom 75-100 MPa.

U današnje vreme, zbog toga što su razvijeni dobri katalizatori, najzastupljeniji su postupci pod srednjim pritiskom. Nezavisno od primenjenog pritiska, u sastav agregata ulaze: kolona za sintezu, izmenjivači toplote, aparatura za kondenzaciju, separatori za izdvajanje tečnog azota iz azoto-vodonične smeše i cirkulacioni kompresor, za vraćanje neizreagovane smeše u kolonu za sintezu.

Glavni aparat je kolona za sintezu. Kolona je izrađena od specijalno legiranih čelika (Cr, V, Mo, W). Pri visokoj temperaturi i pritiscima, amonijak i vodonik interaguju sa čelikom i smanjuju mu mehanička svojstva. Da bi se snizila temperatura zidova, hladna azoto-vodonična smeša se uvodi preko unutrašnjeg plašta cilindričnog dela kolone. Primenjuju se uglavnom polične i kolone sa cevima - cevni reaktori.

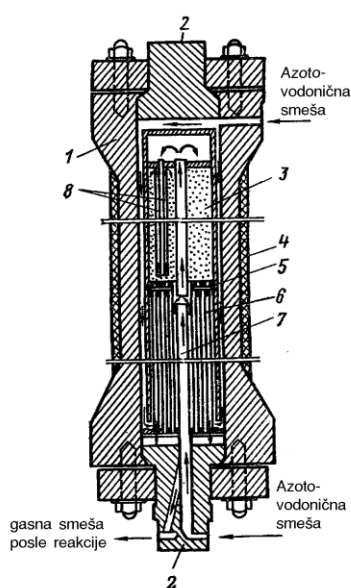
Na sl.II-8., prikazana je kolona sa cevima za sintezu amonijaka pri srednjem pritisku.

Kolonu čini jedan cilindar (1) od hrom-nikl čelika, sa debljinom zidova 175 mm, a prečnika 1,2-2,4 m i visine 24 m. U gornjem delu se nalazi korpa sa katalizatorom (3), a u donjem delu izmenjivač toplote (6). Katalizator se stavlja na kolesnjikovu rešetku (5).

Da bi se obezbedila ravnomerna temperatura u sloju katalizatora, uvedene su dvostruke cevi (8), kao toplorazmenjivačke cevi.

Osnovni gas, ulazi u kolonu za sintezu odozgo, prolazeći uzduž unutrašnjeg plašta u nadkatalitički prostor. Zatim se azoto-vodonična smeša raspodeljuje po toplorazmenjivačkim cevima. Podižući se prema gore po prstenastom prostoru između unutrašnjih i spoljnih cevi, gas se zagreva na potrebnu temperaturu, hladeći kontaktnu masu. Dalje se gas filtrira kroz katalizator, na kome i dolazi do sinteze.

Amonijačna azoto-vodonična smeša na 500°C ulazi u cevni prostor izmenjivača toplote i zagreva sveže porcije smeše azoto-vodonika.

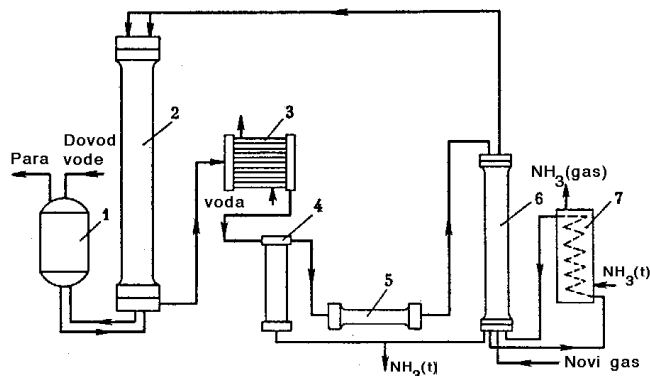


Sl. II-8. Kolona za sintezu amonijaka pri srednjem pritisku:

- 1) telo kolone, 2) krana, 3) korpa sa katalizatorom, 4) toplotna izolacija, 5) kolesnjikova rešetka, 6) izmenjivač toplote, 7) centralna cev, 8) toplorazmenjivačke cevi.

Tipična šema postrojenja za sintezu amonijaka pri srednjem pritisku, prikazana je na sl. II-9. Pripremljena azoto-vodonična smeša se uvodi odozgo u kolonu za sintezu, gde dolazi do sinteze amonijaka. Proreagovana smeša se izvodi iz kolone na 400°C i uvodi u kotao utilizator, a zatim ponovo vraća u kolonu za sintezu, gde proizilazi razmena toplote i na 90-100°C usmerava u vodeni kondenzator i separator.

U vodenom hladnjaku - kondenzatoru (3) na pritisku 30 MPa, kondenzuje se samo deo amonijaka. Turbocirkulacionim kompresorom (5), gas se upućuje u kondenzacionu kolonu (6) i isparivač (7), gde se na račun toplote isparavanja tečnog amonijaka dobija hladnoća, neophodna za potpunije izdvajanje amonijaka iz gasne faze. Iz kondenzacione kolone, gas se ponovo vraća u kolonu za sintezu. Sveža azoto-vodonična smeša se, po pravilu, uvodi u donji deo kondenzacione kolone (6), gde se ona dodatno čisti od tragova vlage, ulja i CO₂.



Sl. II-9. Šema postrojenja za sintezu amonijaka pri srednjem pritisku.
 1) parni kotao, 2) kolona za sintezu, 3) vodeni hladnjak - kondenzator,
 4) separator, 5) turbocirkulacioni kompresor, 6) kondenzaciona kolona, 7) isparivač.

II 6.5. Šema proizvodnje amonijaka

Na sl.II-10., prikazana je šema proizvodnje amonijaka, kapaciteta 1500 tona/dan, uključujući dvostepenu para-vazдушnu konverziju metana, visokotemperaturnu konverziju CO, čišćenje gasa od CO₂ pomoću rastvora monoetanolamina, završno čišćenje od CO i CO₂ - katalitičkim hidriranjem i sintezu amonijaka.

Dakle, prirodni gas pod pritiskom 4 MPa, posle čišćenja od sumpornih jedinjenja, meša se sa parom u odnosu gas:para = 3,7:1. Gas se predgreva u izmenjivaču toplote (4), a zatim šalje u cevni konvertor metana (5), u kome se vrši konverzija metana. Proces konverzije metana, uz obrazovanje (CO), teče na niklovom katalizatoru, na temperaturi 800-850°C. Sadržaj metana u gasu, posle prvog stepena konverzije, iznosi 9-10%. Dalje se gas meša sa vazduhom i upućuje u šahtni konvertor (7), gde se nastavlja sa konverzijom zaostalog metana, ali sa kiseonikom iz vazduha, na temperaturi 900-1000°C i odnosu para:gas = 0,8:1. Iz šahtnog konvertora gas ide u kotao utilizator (8), gde se dobija para visokog pritiska 10 MPa i temperature 480°C. Ova para se koristi za pokretanje parne turbine (17). Iz kotla utilizatora, gas ide na dvostepenu konverziju ugljen-monoksida (CO). Konverzija se u početku odvija u konvertoru I stepena (9), na srednjetermaturnom Fe-Cr katalizatoru, na temperaturi 430-470°C. Zatim se sa konverzijom (CO) nastavlja u konvertoru za II stepen konverzije (10), na niskotemperaturnom Zn-Cr-Cu katalizatoru, na temperaturi 200-260°C. Između I i II stepena konverzije, postavljen je kotao - utilizator (8). Toplota gasne smeše, koja izlazi iz drugog stepena konverzije (CO), koristi se za regeneraciju rastvora monoetanolamina, koji dolazi od skrubera za čišćenje gasa od CO₂ (13).

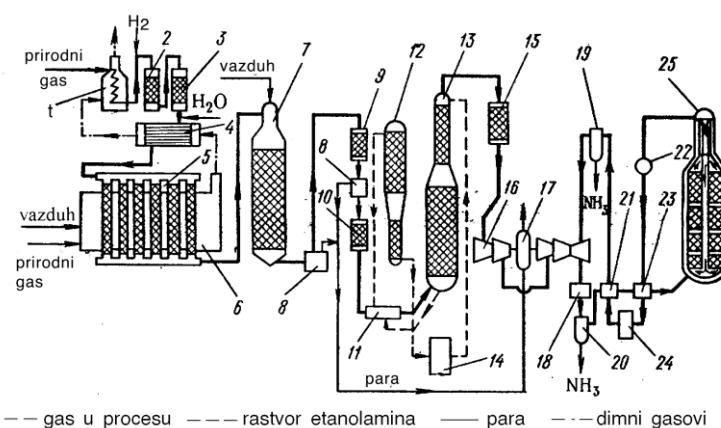
Gas, posle završene konverzije (CO) ide na čišćenje od CO₂ u skruberu (13), koji se orošava hladnim rastvorom monoetanolamina, gde na 30-40°C dolazi do čišćenja gasa od CO₂, CO i O₂. Na izlazu iz apsorblera gas sadrži CO do 0,3%, CO₂ do 30-40 cm³/m³, pa se mora hidrirati na 280-350°C na katalizatoru od Renijevog-nikla u metanizatoru (15). Toplota očišćenog gasa posle metaniziranja, koristi se za predgrevanje vode.

Za sažimanje - komprimovanje azoto-vodonične smeše do 30 MPa i za cirkulaciju gasa u agregatu za sintezu amonijaka, koristi se centrifugalni kompresor.

Sveža azoto-vodonična smeša se meša sa cirkulacionom smešom ispred sistema za sekundarnu kondenzaciju, koji se sastoji iz amonijačnog hladnjaka (18) i separatora (19 i 20).

Sadržaj amonijaka u povratnoj smeši zavisi od temperature i pritiska. Tako, pri pritisku od 30 MPa i temperaturi -5°C u azoto-vodoničnoj smeši ostaje približno 2,5% NH_3 .

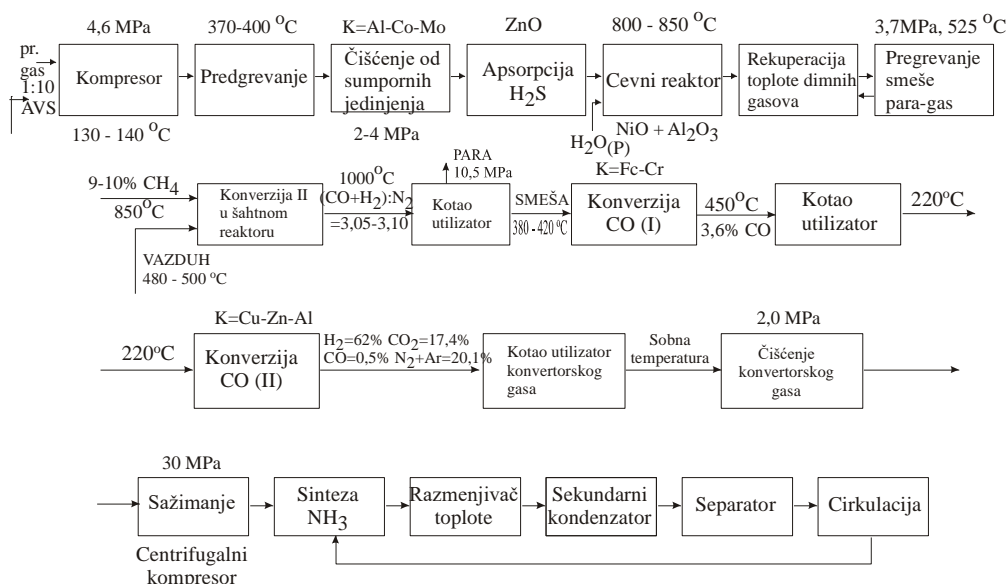
Tečni amonijak se odvodi iz separatora (19 i 20) u sudove za tečni amonijak.



Sl. II- 10. Principijelna šema procesa proizvodnje amonijaka pri srednjem pritisku:

- 1) predgrevanje prirodnog gasa, 2) reaktor za hidriranje organskih sirovina, 3) adsorber sumpor-vodonika, 4) izmenjivač toplote, 5) cevni konvertor metana, 6) ložište peći, 7) šahtni konvertor metana, 8) parni kotao, 9) konvertor CO - I stepen, 10) konvertor CO - II stepen, 11) izmenjivač toplote, 12) regeneratore CO_2 , 13) apsorber CO_2 , 14) vazdušni hladnjak, 15) metanizator, 16) turbo kompresor, 17) parna turbina, 18) amonijačni hladnjak, 19) primarni separator, 20) sekundarni separator, 21) hladni izmenjivač toplote, 22) vodeni predgrevač parnog kotla, 23) topli izmenjivač toplote, 24) vazdušni hladnjak, 25) kolona za sintezu sa policama.

Na slici II-11., prikazana je kompleksna blok-šema za proizvodnju amonijaka:



Sl. II-11. Kompleksna blok-šema za proizvodnju amonijaka.

II 6.6. Čuvanje i transport amonijaka

Amonijak se prerađuje kako na mestu proizvodnje, tako i u drugim fabrikama i procesima. Da bi obezbedili ritmičku i bresprekornu proizvodnju, tečni amonijak se skladišti u tankovima od nekoliko desetina hiljada tona. Tečni amonijak se skladišti; kako pod pritiskom do 1,8 MPa i temperaturi okoline, tako i pod pritiskom, blizu atmosferskom i pri temperaturi -33°C (tačka ključanja).

Temperatura čuvanja amonijaka na skladištu može biti jednaka temperaturi atmosferskog vazduha, tj. do 40°C . Samo u određenim slučajevima je dozvoljeno da temperatura bude neznatno viša. Na 40°C napon pare NH_3 je na granici zasićenja i iznosi 1,546 MPa, a na 45°C čak 1,772 MPa.

Amonijak se čuva u horizontalnim cisternama prečnika 3,2 m, dužine 13 m i zapremine 100 m^3 . Na jedan do dva rezervoara nalazi se treći, prazan i povezan sa ta dva, koji je ispod nivoa da se u slučaju potrebe može da pretoči zbog sigurnosti.

Amonijak se može čuvati i u izotermnim sudovima, velikog kapaciteta (do 30000 t). To su obično vertikalni rezervoari u kojima se NH_3 čuva na atmosferskom pritisku, a na temperaturi -33 do -34°C . Sudovi su obično sa dva zida, između kojih struji mala količina amonijaka, pomoću koje se hladi amonijak u unutrašnjosti rezervoara. Sudovi su dobro izolovani sa spoljne strane.

Amonijak se, do nedavno, transportovao samo železnicom, u cisternama do 30 tona, koje su proračunate na pritisak 2 MPa. Danas se već primenjuje cevni transport amonijaka putem cevovoda. U bivšem SSSR-u je jedan takav cevovod izrađen između

Toljatija i Odese, u dužini od 2195 km, koji je proračunat na 2,7 miliona tona tečnog amonijaka godišnje.

II 6.7. Tehnika zaštite u proizvodnji NH_3

1. Metan (CH_4) i drugi zasićeni ugljovodonici

- bezbojni gas bez mirisa
- predeo eksplozivnosti sa vazduhom
 - 4,9-15,4 zapr.% (vazduh N_2+O_2)
 - 5,1-61 zapr.% (sa O_2)
- temperatura samozapaljenja je 537°C
- u većim koncentracijama CH_4 ima narkotično dejstvo.

2. Vodonik (H_2)

- sa vazduhom gradi eksplozivne smeše
 - 4 - 75 zapr.% (sa N_2+O_2)
 - 4 - 94 zapr.% (sa O_2)
- temperatura samozapaljenja smeše H_2 i O_2 (2:1) je 510°C

3. Kiseonik (O_2)

- sa vrelim gasovima i parama zapaljivih tečnosti obrazuje eksplozivne smeše
 - tečni kiseonik je posebno opasan na tragove organske materije

4. Ugljenik(II)-oksid (CO)

- predeli eksplozivnosti su
 - 15 – 28 zapr. % (sa vazduhom)
 - 15 – 79 zapr. % (sa kiseonikom)
- temperatura samozapaljenja je 610°C

5. Monoetanolamin ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)

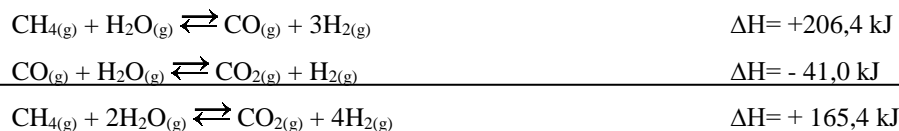
- miriše na amonijak
- sa vazduhom i kiseonikom gradi eksplozivne smeše
- razdražuje kožu pri kontaktu

Pitanja i zadaci:

1. U kom agregatnom stanju se nalazi azot u čeličnim bocama pod visokim pritiskom - u tečnom ili gasovitom? Objasniti.

Odgovor: Azot se nalazi u gasovitom stanju jer je prekoračena kritična temperatura za azot -147°C , pošto se boce nalaze na sobnoj temperaturi, a iznad kritične temperature se azot ni pod kojim pritiskom (ma koliko visokim) ne može prevesti u tečno stanje.

2. Koje jednačine ravnoteže II 4., II 5., II 6. ili II 7. su sumirane da se dobije jednačina II 8.?

Rešenje:

3. Kako se može dobiti amonijak iz elemenata ne vršeći zagrevanje? Zašto u tom slučaju nije potreban katalizator?

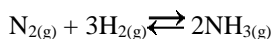
Odgovor: Sinteza NH_3 na niskim temperaturama iz N_2 i H_2 može da se vrši pod uticajem električnog pražnjenja u smeši N_2 i H_2 , a takođe i ako se ta smeša izloži kratkotrasnoj svetlosti ili jonizujućem zračenju. Upotreba katalizatora nije neophodna jer se reakcija odvija slobodno-radikalnim mehanizmom koji je sam po sebi brz.

4. Koja jedinjenja treba uzeti kao sredstvo za sušenje da bi se dobio suv gasovit amonijak?

- sumporna kiselina
- kalcijum-hlorid
- fosfor(V)-oksid
- kalijum-hidroksid
- natrijum-sulfat

Odgovor: Amonijak se sme sušiti sa kalijum-hidroksidom ili sa natrijum-sulfatom, dok sa ostalima ne sme jer ili dolazi do kiselo-bazne reakcije ili u slučaju CaCl_2 se grade adukti tipa $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{NH}_3$.

5. Izračunati pritisak u momentu ravnoteže u reakciji:



koja teče u zatvorenom sudu zapremine 10 dm^3 na konstantnoj temperaturi od 100°C , ako početne koncentracije azota i vodonika iznose 2 moldm^{-3} , 3 moldm^{-3} , a ravnoteža nastaje kad izreaguje 10% od prvobitne količine azota.

Rešenje:

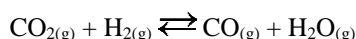
$$p = 23568,53 \text{ kPa} \qquad \Delta n = -2 \text{ mol/mol reakcije}$$

$$\Rightarrow \Delta c = -2 \cdot 0,1 \cdot 2 = -0,4 \text{ mol dm}^{-3} \Rightarrow \Delta n = \Delta c \cdot V = -4 \text{ mol}$$

$$n = n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) + \Delta n = 2 \cdot 10 + 6 \cdot 10 - 4 = 76 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow p = \frac{nRT}{V} = \frac{76 \cdot 8,314 \cdot 373}{10} = 23568,53 \text{ kPa}$$

6. U zatvorenom sudu uspostavljena je ravnoteža



Konstanta ravnoteže je 1. U kom zapreminskom odnosu su pomešani CO_2 i H_2 , ako je u momentu ravnoteže izreagovalo 90% prvobitne količine vodonika?

Rešenje:

$$\frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{V(\text{CO}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})}{V(\text{CO}_2) \cdot V(\text{H}_2)} = 1 \qquad \frac{V(\text{CO}_2)}{V(\text{H}_2)} = \frac{V_1}{V_2} = ?$$

$$\frac{x^2}{(V_1 - x)(V_2 - x)} = 1 \quad \wedge \quad \frac{x}{V_2} = 0,9 \quad \Rightarrow \quad \frac{(0,9V_2)^2}{(V_1 - 0,9V_2)0,1V_2} = 1$$

$$\Rightarrow 8,1V_2 = V_1 - 0,9V_2 \quad \Rightarrow \quad 9V_2 = V_1 \quad \Rightarrow \quad V_1/V_2 = 9$$

$$V_0(\text{CO}_2) : V_0(\text{H}_2) = 9:1$$

7. Navesti tri metode za prečišćavanje azoto-vodonične smeše od CO.

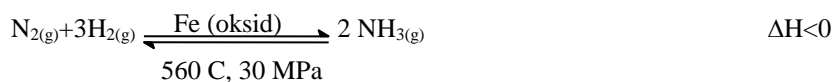
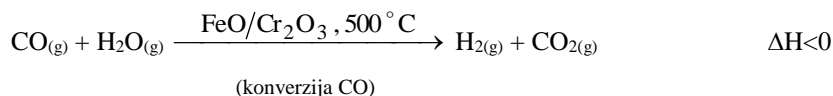
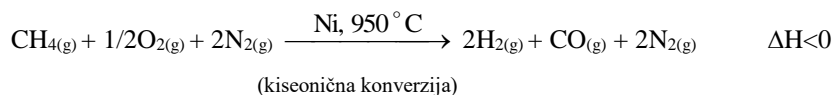
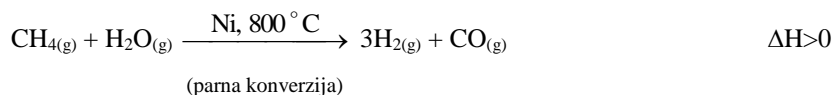
Odgovor:

- 1) apsorpcija pomoću bakar-amonijačnog rastvora
 - 2) pranje pomoću tečnog azota
 - 3) katalitičko hidrogenovanje (niske koncentracije CO u gasu).
8. a) Napisati stehiometrijsku jednačinu koja prikazuje dobijanje 1t amonijaka iz CH_4 , H_2O i vazduha u kome je odnos N_2 i O_2 3,71, a ostatak vazduha je argon.
- b) Koliko je potrebno kilograma metana, vodene pare i kubnih metara vazduha za dobijanje 1t NH_3 ?
- c) Koliko se energije oslobodi pri dobijanju 1t amonijaka? (koristiti podatke za ΔH iz teksta)

Odgovor:

- a) $581 \text{ CH}_4 + 808 \text{ H}_2\text{O} + 177 \text{ O}_2 + 656,7 \text{ N}_2 + 8 \text{ Ar} \rightarrow 1 \text{ t NH}_3 + 581 \text{ CO}_2 + 8 \text{ Ar}$
 - b) 415 kg CH_4 , 650 kg H_2O i 853 m^3 vazduha
 - c) 1022 MJ
9. Napisati hemijsku šemu proizvodnje amonijaka od prirodnog gasa navodeći uslove reakcija (temperaturu, pritisak, katalizatore) i namenu te reakcije.

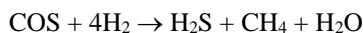
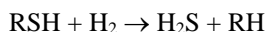
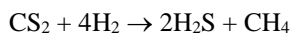
Odgovor:



(sinteza amonijaka)

10. Prirodni gas sadrži sumpor u obliku H₂S, CS₂, COS, tiola i dr. Pre prečišćavanja od jedinjenja sumpora ona se hidrogenuju. Napisati jednačine svih tipova reakcija hidrogenovanja. U prisustvu kog katalizatora se vrši to hidrogenovanje? Koji se čvrsti apsorbenzi mogu koristiti za uklanjanje tako nastalog H₂S?

Odgovor :



Katalizator je ili na bazi Al-Co-Mo ili na bazi Al-Ni-Mo.

Kao čvrsti apsorbenzi se mogu koristiti: aktivni ugalj, gvožđe-hidroksid ili cink-oksidi.

11. U sadašnje vreme se u industriji koristi kao katalizator za sintezu NH₃ gvožđe sa promotorima Al₂O₃, CaO, K₂O i SiO₂. Takav katalizator je prilično aktivan i otporan u odnosu na pregrevanje, ali se veoma lako zatruje. Navesti koja jedinjenja zatruju katalizator povratno, a koja nepovratno.

Odgovor : Jedinjenja sumpora, fosfora, halogena i masna jedinjenja zatruju nepovratno, dok kiseonik i neki oksidi (CO₂, H₂O, CO) ga truju povratno, ali veoma brzo i pri minimalnim koncentracijama. To nalaže pažljivo čišćenje prirodnog gasa od sumpornih jedinjenja i gasa dobijenog posle konverzije od CO₂ i CO.

12. Kakva je optimalna tehnološka šema sinteze amonijaka?

Odgovor : Azoto-vodonična smeša stehiometrijskog sastava sa minimalnim sadržajem inertnih gasova i jedinjenja (argona i metana), u potpunosti očišćena od sumpornih jedinjenja i koja sadrži što je moguće manju količinu vodene pare i ugljen(II)-oksida se sabija u kompresoru do potrebnog pritiska, na primer do 30 MPa. U savremenim fabrikama se za sabijanje koriste ekonomični turbokompresori. U tu smešu (sveži gas) dodaje se cirkulirajući gas, tj. gasovita smeša dobijena posle izdvajanja iz nje nastalog u reaktoru amonijaka. Gasovita smeša se usmerava u kolonu za sintezu amonijaka i zatim u hladnjake - kondenzatore, koji služe za prevođenje

amonijaka u tečno stanje. Tečni amonijak se odvaja u separatorima, a neizreagovana azoto-vodonična smeša dodatno se sabija u cirkulatornom kompresoru i meša se sa svežim gasom.

III TEHNOLOGIJA AZOTNE KISELINE

III 1. Uopštena razmatranja o HNO₃

Prve fabrike za proizvodnju azotne kiseline radile su pri atmosferskom pritisku, a kao sirovina služio je amonijak, dobijen iz koksnih gasova. Ovom procesu su prethodila brojna istraživanja u vezi sa postupcima čišćenja amonijaka za kontaktnu oksidaciju na katalizatoru od platine. Još 1916. godine, tehnologiju dobijanja azotne kiseline predložio je I.I. Andrejev.

I.I. Andrejev je predložio da se katalizator sačini od platinskih mreža, na kojima je dobro proučio proces oksidacije amonijaka do NO₂.

Azotna kiselina ima veliki značaj za poljoprivredu, a po obimu proizvodnje nalazi se na drugom mestu - odmah posle sumporne kiseline. U industriji se dobija razblažena 45-60%-tna i koncentrovana 98%-tna kiselina.

Najveća upotreba azotne kiseline (~75%), i to razblažene, je u proizvodnji NH₄NO₃, a oko 75% NH₄NO₃ se koristi za proizvodnju đubriva. Nekih 8-9% azotne kiseline se troši na dobijanje cikloheksanona, koji je sirovina za dobijanje adipinske kiseline i ε-kaprolaktama, koji su monomeri za najlon-6,6 i najlon-6 respektivno. Daljih 7-10% HNO₃ (koncentrovana) se koristi za nitrovanje organskih jedinjenja da bi se dobio nitroglicerol, nitroceluloza, trinitrotoluen i mnogobrojni organski intermedijeri. Minorni deo u procentima HNO₃, ali još uvek velik u količini, se upotrebljava za graviranje po metalima, čišćenje nerđajućeg čelika i kao oksidans u raketnim gorivima. U Evropi se nekada koristi kao zamena za H₂SO₄ pri tretiranju fosfatnih stena da bi se dobila nitrofosfatna đubriva. Druga mala upotreba je za pripremanje nitrata (tu se isključuje NH₄NO₃) za upotrebu kao eksplozivi, goriva (raketna) i uopšte u pirotehnici.

Razblažena azotna kiselina se čuva u sudovima od nerđajućeg čelika. Po pravilu, razblažena azotna kiselina se koristi na mestu proizvodnje. Za čuvanje koncentrovane azotne kiseline, primenjuju se aluminijumski sudovi, a prevozi se cisternama od aluminijuma.

III 2. Osobine azotne kiseline

Hemijski čista azotna kiselina je bezbojna tečnost sa jakim mirisom. Slično sumpornoj kiselini, azotna kiselina sa vodom obrazuje hidratna jedinjenja. Dijagram stanja sistema HNO₃-H₂O, dat je na sl.III-1. Na vazduhu, koncentrovana HNO₃ je pušljiva, a sa vodom se meša u bilo kojem odnosu, uz izdvajanje toplote.

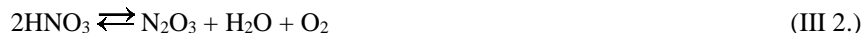
Temperatura ključanja vodenih rastvora HNO₃ se povećava pri povećanju koncentracije HNO₃, dostigavši maksimum za 68,4%-tnu kiselinu, a zatim opada. Rastvor, koji sadrži 68,4%-tnu kiselinu, čini azeotropsku smešu, pa je sadržaj HNO₃ u parnoj i tečnoj fazi jednak (sl.III-2.).

Normalno je očekivati da dijagram ključanja zavisi od primenjenog pritiska. Tako, na primer, azeotropska tačka je 100°C na pritisku 5 kPa, a svega 65°C na pritisku 10 kPa.

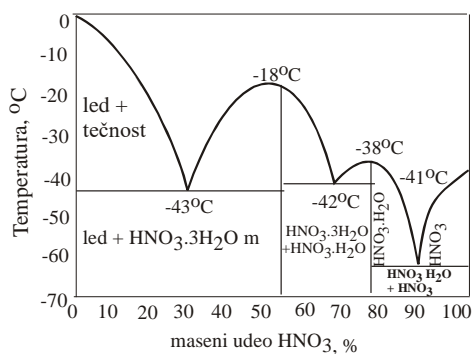
Čista azotna kiselina je nestabilna i razlaže se po jednačini:



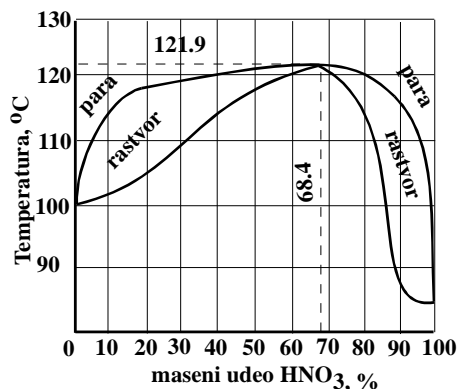
Pri zagrevanju, azotna kiselina se razlaže sa izdvajanjem N_2O_3 :



i završava se potpuno na temperaturi oko $260^\circ C$. Brzina razlaganja azotne kiseline raste sa povećanjem njene koncentracije - pri povećanju temperature samo za $5^\circ C$, brzina razlaganja 99%-tne kiseline poraste više od dva puta.



Sl. III-1. Dijagram stanja sistema HNO_3-H_2O .



Sl. III-2. Dijagram ključanja vodenih rastvora azotne kiseline pri atmosferskom pritisku.

Azotna kiselina je jako oksidaciono sredstvo. Metali, osim Pt, Rh, Ir, Au, prevode se pomoću azotne kiseline u odgovarajuće okside. Ako su ovi oksidi rastvorni u azotnoj kiselini, onda se obrazuju nitrati. Gvožđe se dobro rastvara u razblaženoj azotnoj kiselini, dok koncentrovana azotna kiselina obrazuje na površini tanak sloj oksida, koji je nerastvoran u koncentrovanoj kiselini i štiti metal od daljeg nagrizanja - pasivizira ga.

III 3. Sirovine i postupci proizvodnje HNO₃

Glavne sirovine za proizvodnju HNO₃ su amonijak, vazduh i voda. Sve tri komponente se podvrgavaju brižljivom čišćenju. Amonijak, koji dolazi iz postrojenja za sintezu, čisti se od čestica katalizatora, zahvaćenih gasom pri izlazu iz kolone za sintezu, kao i od čestica ulja, ako se koriste klipne pumpe za cirkulaciju gasa. Sve ove primese su opasni trovači za katalizatore kod kontaktne oksidacije amonijaka (Pt i Pt-Pd-Rh).

Atmosferski vazduh koji se primenjuje u proizvodnji azotne kiseline se sakuplja na teritoriji fabrike ili u blizini nje. Taj vazduh je zaprljan gasovitim primesama i pepelom. Zato se on podvrgava brižljivom čišćenju da bi se izbeglo trovanje katalizatora za oksidaciju amonijaka. Prečišćavanje vazduha se izvodi, po pravilu, u skruberu, orošenom vodom, a zatim u dvostepenom filtru.

Voda, koja dolazi u apsorpcionu kolonu za apsorpciju NO₂ i dobijanje azotne kiseline, mora biti dejonizovana.

Tridesetih do pedesetih godina ovog veka, razblažena azotna kiselina se proizvodila pri atmosferskom pritisku: oksidacijom amonijaka do NO na katalizatoru od platine i apsorpcijom azotovih oksida u kolonama od granita, sa uloškom od Rašigovih prstenova. Međutim, krajem 50-tih godina, konstruisan je prvi kombinovani sistem, u kome se oksidacija amonijaka do NO izvodila pri atmosferskom pritisku, a apsorpcija azotovih oksida pod pritiskom od 3,5·10⁵ Pa.

Već 1960. godine, razrađen je sistem, koji je radio pod pritiskom 7,5·10⁵ Pa. U istom sistemu, maksimalno je korišćena toplota reakcije. Do danas, ostala je ista tehnologija, s tim što su intenzifikovani pojedini procesi, izborom dobrih katalizatora, a mnogo je učinjeno na automatizaciji procesa. Novost je u tome, što je već razvijen postupak direktne sinteze koncentrovane HNO₃.

III 4. Teorijski osnovi proizvodnje HNO₃

Oksidacija amonijaka kiseonikom iz vazduha do oksida azota je katalitički proces. U osnovi procesa dobijanja razblažene HNO₃, postoje sledeći stadijumi:

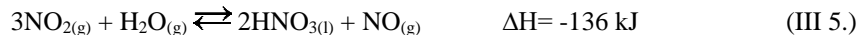
1. Kontaktna oksidacija amonijaka do NO:



2. Oksidacija NO do NO₂:



3. Apсорpcija NO₂ sa vodom, uz obrazovanje razblažene HNO₃:



III 4.1. Kontaktna oksidacija amonijaka

Pri oksidaciji amonijaka, osim reakcije III 3., mogu da teku i drugi procesi:





Ravnotežne reakcije oksidacije amonijaka su pri uslovima proizvodnje u potpunosti pomerene u desno. Izračunavanjem konstanti ravnoteža za reakcije III 3. i III 7., se dobijaju veoma male vrednosti (jednačine III 9. i III 10.):

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}^4 P_{\text{O}_2}^5}{P_{\text{NO}}^4 P_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-60} \quad (\text{III } 9.)$$

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}^4 P_{\text{O}_2}^3}{P_{\text{N}_2}^2 P_{\text{H}_2\text{O}}^6} = 10^{-76} \quad (\text{III } 10.)$$

Kao što se vidi sve ove reakcije su egzotermne i nepovratne, pa je specifično upravljanje ovim reakcijama. Pravac procesa je određen odnosima brzina pojedinih reakcija – kinetičkim zakonitostima, pošto su termodinamički uslovi izuzetno povoljni za sve reakcije oksidacije amonijaka. Kada ne bi bilo katalizatora oksidacija amonijaka bi uglavnom tekla po reakciji III 7., do azota i vode. Međutim, za nas je od interesa jedino reakcija III 3., pa to ostvarujemo tako što koristimo selektivan katalizator; koji protivureći termodinamici ostalih reakcija, koje teku do N_2 ili N_2O .

Brzina katalitičke oksidacije amonijaka zavisi od tehnološkog režima procesa i konstrukcije kontaktnog aparata. Na visokoaktivnim platinskim katalizatorima proces se odvija u difuznoj oblasti. Na manje aktivnim (oksidnim) katalizatorima pri višim temperaturama i dobrom mešanju gasovite smeše oksidacija amonijaka se odigrava brzinom katalitičkih procesa, tj. protiče u kinetičkoj oblasti.

Proces oksidacije amonijaka teče na visokim temperaturama, ali ne na većoj od 900°C , jer opada selektivnost po reakciji III 3., i dolazi do obrazovanja N_2 po reakcijama III 7. i III 8. Kao selektivan katalizator, služi platina ili njene legure sa metalima iz njene grupe, kao i oksidi gvožđa, mangana i kobalta. Do danas, platina, kao i njene legure, nije prevaziđena. Ostali katalizatori su jeftiniji, ali su znatno slabije aktivnosti. Neplatinski katalizatori, na primer gvožđe-hromni, primenjuju se u vidu tableta 5×4 mm, koje su nasute u kontaktni aparat, u vidu sloja debljine 100-200 mm.

Prednost platine po aktivnosti i selektivnosti nad svim drugim katalizatorima je pokazao Ostwald 1902. godine. Karakteristično je da se aktivnost prema reakciji oksidacije amonijaka javlja kod većine metala i njihovih jedinjenja, ali visoki prinos NO (više od 90%) obezbeđuje veoma malo od njih. Nedostatak platine je njeno brzo uništavanje na visokim temperaturama pod dejstvom brzih struja reagenasa i katalizatorskih otrova. Ovo dovodi do gubitaka skupog katalizatora i smanjenja prihoda NO, što je i uzrok potrage za katalitički aktivnim legurama platine sa drugim metalima.

Izvedena industrijska istraživanja su pokazala stabilnost rada katalizatora od platine sa dodatkom paladijuma, a isto tako i trokomponentne legure Pt-Rh-Pd. Najrasprostranjeniji katalizatori za oksidaciju amonijaka: legura Pt + 4 mas.%Pd + 3,5mas.%Rh – za rad pri atmosferskom pritisku i legura Pt + 7,5 mas.% Rh – za rad na povišenim pritiscima. Platinski katalizatori koji se koriste za kontaktnu oksidaciju NH_3 se primenjuju u vidu mreža od tankih niti prečnika 0,06 do 0,09 mm. Mreža ima oko 1100 ćelija na 1 cm^2 . Takav oblik katalizatora je pogodan za eksploataciju, što je povezano sa minimalnom potrošnjom metala, a dozvoljava primenu najjednostavnijih tipova kontaktnih aparata u eksploataciji.

Platino-rodijumski i platino-rodijum-paladijumski katalizatori su veoma osetljivi u odnosu na niz primesa koje se mogu nalaziti u smeši amonijaka i vazduha. U te primese pripadaju fosfin, arsin, fluor i njegova jedinjenja, dihloretan, mineralna ulja, etin, selen(IV)-oksid, vodonik-sulfid i dr. Najjači otrovi katalizatora su jedinjenja sumpora i fluora. Primese znatno snižuju selektivnost katalizatora, doprinose povećanju gubitka platine. Da bi se održao stabilan stepen konverzije amonijaka neophodno je brižljivo čišćenje amonijačno-vazdušne smeše od mehaničkih primesa, naročito od oksida gvožđa i pepela gvozdenog katalizatora za sintezu amonijaka. Pepeo i oksidi gvožđa padaju na mreže katalizatora, zapušu ih, smanjujući time dodirnu površinu gasova i katalizatora i smanjujući stepen oksidacije amonijaka.

Proces oksidacije amonijaka do NO, na platinskim katalizatorima, teče velikom brzinom. Međutim, pri znatnom povećanju vremena kontaktiranja gasa sa katalizatorom, smanjuje se prinos NO, jer dolaze do izražaja sporedne reakcije. Optimalno vreme kontaktiranja varira u granicama od $1-2 \cdot 10^{-4}$ s. Vreme kontaktiranja se mora precizno proračunati, izborom slobodne zapremine katalizatora V_{sk} (odnosno zapremine reakcione zone) i zapreminske brzine gasa u uslovima konverzije V_g (m^3/s), tj., važi uobičajena jednačina za vreme boravka u reakcionom prostoru reaktora:

$$\tau = \frac{V_{sk}}{V_g} \quad (\text{III 11.})$$

Ako se brzina gasa poveća iznad optimalne, smanjuje se vreme boravka gasne smeše (NH_3+O_2) u zoni katalize, što vodi ka manjem stepenu preobražaja NH_3 i većem sadržaju NH_3 u nitroznom gasu.

Oksidacija amonijaka do NO je heterogeni proces i sastoji se od sledećih stadijuma:

1. dolazak reagujućih molekula iz jezgra struje gasa na spoljnu površinu katalizatora,
2. difuzija tih molekula ka unutrašnjoj površini katalizatora,
3. interakcija adsorbovanih molekula sa površinom katalizatora,
4. difuzija proreagovanih materija iz pora prema spoljnoj površini katalizatora,
5. razmena produkata reakcije između spoljne površine katalizatora i gasne struje – konvektivno-difuzioni prenos.

Brzina reakcije oksidacije, u prvom redu, zavisi od brzine difuzije O_2 i NH_3 prema površini, kroz tanak film gasa gde nema konvekcije. Brzina difuzije amonijaka je manja, nego brzina difuzije kiseonika.

Ipak, ukupna brzina procesa oksidacije zavisi od konstrukcije kontaktnog aparata i tehnološkog režima, koji određuje brzinu difuzije amonijaka iz jezgra struje gasa. Jako mešanje potpomaže interakciju amonijaka sa već adsorbovanim kiseonikom. Intenzivnost rada katalizatora I ($K \cdot mol/m^2 \cdot s \cdot Pa$), određena je jednačinom:

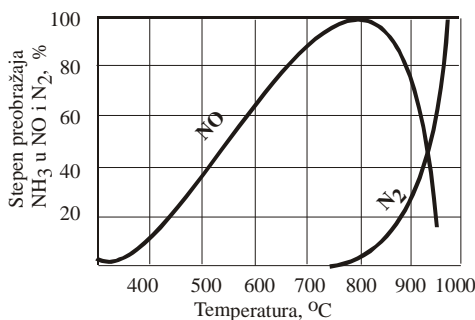
$$I = \frac{D}{RTI} \quad (\text{III 12.})$$

- gde je: D – koeficijent difuzije amonijaka u vazduhu,
 R – molarna gasna konstanta,

T – apsolutna temperatura,

l – srednja dužina difuzionog puta molekula amonijaka.

Na visokoaktivnim platinooidnim katalizatorima, proces protiče sa difuzionom kontrolom, dok na manje aktivnim – oksidnim katalizatorima, reakcija teče sa kinetičkom kontrolom. Povećanje temperature omogućuje povećanje brzine procesa, manje ili više, bez obzira na vrstu kontrole procesa. Međutim, povećanje temperature procesa iznad 800-850°C, rezultuje naglim smanjenjem prinosa NO i povećanje prinosa azota, kao što pokazuje sl.III-3.:



Sl. III-3. Zavisnost stepena preobražaja amonijaka od temperature ($\tau = \text{const.}$, katalizator Pt-Pd-Rh).

Dakle, na katalizatoru na bazi platine, temperaturu treba održavati oko 800°C pri atmosferskom pritisku, a do 900°C kod tehnologija sa povišenim pritiskom. Na manje aktivnim oksidnim katalizatorima temperatura procesa treba da bude još niža, negde oko 700-750°C. Na platini proces oksidacije amonijaka počinje na 195°C. Osobnost procesa je ta da se u početku vrši "blaga" oksidacija amonijaka do molekularnog azota. Primetne količine azot(II)-oksida počinju da se pojavljuju na 300°C. Sa porastom temperature raste i prinos azot(II)-oksida i dostiže maksimum vrednosti od 96% na čistoj platini i 99% na leguri Pt-Rh-Pd. Izvođenje procesa na visokim (optimalnim) temperaturama, pored povećanja prinosa azot(II)-oksida ima i druge prednosti: povećava se brzina reakcije oksidacije amonijaka i smanjuje se vreme kontaktiranja. Tako pri povišenju temperature od 650 do 900°C vreme kontaktiranja se smanjuje sa $5 \cdot 10^{-4}$ do $1,1 \cdot 10^{-4}$ sekundi. Međutim, pri povišenju temperature povećavaju se gubici skupe platine, tj. smanjuje se ekonomičnost procesa. Za ekonomično izvođenje procesa preporučuju se uslovi dati u tabeli III-1.:

Tabela III-1.

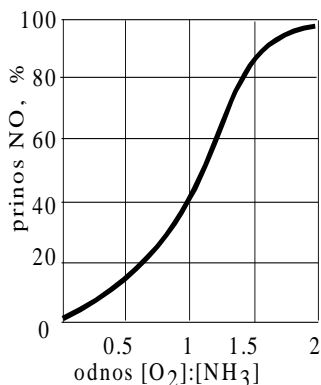
Pritisak, MPa	0,1	0,304-0,51	0,71-1,011
Temperatura, °C	780-800	850-870	880-920

Povišenje temperature od 780 do 850°C dovodi do povećanja direktnog gubitka katalizatora skoro duplo. Pri izboru temperature konverzije neophodno je, takođe, uzeti u obzir postojanje primesa u amonijačno-vazdušnoj smeši. Temperatura mora biti tim viša što se više primesa nalazi u polaznoj gasnoj smeši.

Povećanje pritiska, ubrzava proces oksidacije NH_3 samo zbog povećanja koncentracije reagujućih materija (jed. III 3.). Osim toga, sa povećanjem pritiska raste proizvodnost katalizatora, usled smanjenja zapremine gasne smeše, koja je obrnuto proporcionalna pritisku. Međutim, povećanjem pritiska bitno raste unošenje sitnih čestica

platine sa gasovima, koje zagađuju azotnu kiselinu. Pri povećanju pritiska, neophodno je povećati debljinu zidova reaktora. Prema tome, to je razlog što se primenjuju pritisci 0,2-1 MPa.

Sastav gasne smeše utiče na temperaturni režim i ukupnu brzinu procesa, naročito ako je ona limitirana brzinom hemijske reakcije NH_3 i O_2 . Po stehiometrijskoj jednačini na jedan mol NH_3 utroši se 1,25 molova O_2 , a pri takvom odnosu $\text{NH}_3:\text{O}_2$ prinos NO ne prelazi 65 %, kao što pokazuje sl.III-4.:



Sl. III-4. Zavisnost prinosa NO od odnosa koncentracija kiseonika i amonijaka.

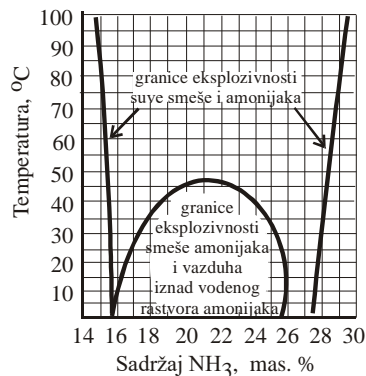
Dakle, radi povećanja stepena oksidacije NH_3 , treba primenjivati odnos $[\text{O}_2]:[\text{NH}_3] = 1,8-2$, što odgovara sadržaju amonijaka u amonijačno-kiseoničnoj smeši 9,5-10,5%. Inače, optimalni sadržaj amonijaka u smeši određuje se na osnovu sledeće sumarne reakcije:



Pa se preračunavanjem dobija

$$\text{sadržaj } \text{NH}_3(\%) = \left[\frac{21}{2} : \left(100 + \frac{21}{2} \right) \right] \cdot 100 = 9,5\%$$

O sadržaju NH_3 u smeši se mora posebno voditi računa, jer smeša, koja sadrži više od 13% NH_3 , postaje iskričava – eksplozivna. Međutim, iskričavost smeše jako zavisi od temperature, kao što pokazuje dijagram temperatura – sastav na sl.III-5.:



Sl. III-5. Granica iskričavosti amonijaka u amonijačno-vazdušnoj smeši.

Prisustvo vodene pare u amonijačno-vazdušnoj smeši skraćuje oblast njene iskričavosti. U proizvodnim uslovima primenjena smeša amonijaka i vazduha se nalazi u granicama opasnosti od iskričenja.

Primena pritiska za reakciju oksidacije amonijaka omogućuje povećanje proizvodnosti aparata, uz smanjenje dimenzija reaktora. Međutim, naporedo s tim, povećanje pritiska snižuje stepen oksidacije i raste gubitak katalizatora. Pretpostavlja se da je glavni razlog za gubitak platine, pojava isparljivih oksida platine. Da bi se smanjili gubici platine pri primeni povišenih pritisaka, postoje dva načina: prvi se odnosi na zamenu platinoidnih katalizatora sa drugim legurama, manje deficitarnim i jeftinijim, a drugi na ponovno vraćanje platine iz gasne smeše i njenu upotrebu za izradu katalizatora.

Za geterovanje platine služi, uglavnom, kalcijum-oksidi, koji u prisustvu kiseonika, reaguje sa platinom po sledećoj reakciji:



Međutim, najbolji put je da se pre kontaktne oksidacije sprovede brižljivo čišćenje gasova, naročito od mehaničkih primesa, oksida gvožđa i prašine katalizatora na bazi gvožđa, za sintezu amonijaka. Prašina i oksidi gvožđa se talože na mrežama od platinoidnog katalizatora i smanjuju mu kontaktnu površinu sa gasnom smešom. Ipak, rok trajanja platinoidnih katalizatora koji rade na atmosferskom pritisku iznosi 10-12 meseci, dok se na pritisku $7\cdot 8\cdot 10^5$ Pa, zamena mora izvršiti za 45-90 dana. Na drugoj strani, manje aktivni katalizatori koji nisu od platine, imaju dug vek trajanja 3-5 godina.

III 4.2. Oksidacija NO do NO₂

Nitrozni gasovi dobijeni oksidacijom amonijaka sadrže azot(II)-oksidi (oko 20 zapr. %), azot, kiseonik i vodenu paru. Za dobijanje azotne kiseline, potreban je NO₂, koji se dobija oksidacijom azot(II)-oksida do azot(IV)-oksida. Jednačina reakcije oksidacije je:



Ta reakcija je reverzibilna, egzotermna i teče uz smanjenje zapremine. Sledi da u saglasnosti sa LeŠateljegovim principom sniženje temperature i povećanje pritiska, doprinose pomeranju ravnoteže udesno, tj. na stranu nastajanja NO₂. Iz navedenih vrednosti konstante ravnoteže reakcije oksidacije na različitim temperaturama:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}} \quad (\text{III } 16.)$$

Tabela III-2.

t, °C	20	100	200	300	500	700	900
K _p	1,24·10 ¹³	1,82·10 ⁷	7,41·10 ³	45,5	8,5·10 ⁻²	2,12·10 ⁻³	1,51·10 ⁻⁴

se vidi da na temperaturama do 100°C reakcija praktično u potpunosti protiče u stranu nastajanja NO₂. Pri višim temperaturama ravnoteža se pomera postepeno na levu stranu i iznad 700°C nastajanje azot(IV)-oksida je praktično prestalo (tabela III-2.). Pa u vezi sa tim, u sastav vrelih nitrozni gasova koji izlaze iz kontaktnog aparata ne ulazi NO₂, i da je

za njegovo dobijanje potrebno ohladiti gasovitu smešu do temperature niže od 100°C. Oksidacija azot(II)-oksida je najsporiji stadijum u proizvodnji azotne kiseline. Brzina reakcije oksidacije određuje brzinu ukupnog procesa.

Brzina reakcije oksidacije se može izraziti sledećom jednačinom III 17.:

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (\text{III } 17.)$$

Ona jako zavisi od koncentracije reaktanata, pritiska i temeprature. Primena vazduha obogaćenog kiseonikom ili čistog kiseonika u proizvodnji azotne kiseline dozvoljava dobijanje nitroznih gasova sa povećanim sadržajem azot(II)-oksida i ubrzavanje oksidacije NO u NO₂.

Iz određenih razloga brzina reakcije oksidacije NO do NO₂ se ne pokorava Vant-Hofovom pravilu o uticaju temperature, tj., reakcija se ubrzava sniženjem temperature, a sa povišenjem se usporava dok na kraju se skoro potpuno ne zaustavi. Da bi se objasnila ova pojava predloženo je nekoliko hipoteza, a najprihvaćenija se zasniva na tome da oksidacija NO u NO₂, prolazi kroz obrazovanje intermedijernog proizvoda - dimera azot(II)-oksida:



Nastajanje dimera azot(II)-oksida je povratan proces koji teče uz izdvajanje toplote. Sledi da će povišenje temperature izazvati smeštanje ravnoteže te reakcije u levu stranu. Pri čemu će se vrednost konstante ravnoteže sniziti i ravnotežna koncentracija dimera u gasnoj smeši se smanjuje. Brzina dalje oksidacije dimera u dioksid:

$$\frac{dn_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k_1 p_{(\text{NO})_2} p_{\text{O}_2} \quad (\text{III } 20.)$$

zavisi od koncentracije dimera $p_{(\text{NO})_2}$. Na taj način se može objasniti smanjenje brzine reakcije sa povećanjem temperature, jer to veoma snižava koncentraciju dimera, npr., na 0°C reakcija protiče 12 puta brže, a na 300°C 30 puta sporije, nego na 130°C.

Stepen oksidacije NO raste sa povećanjem pritiska. U postrojenjima, koja rade na atmosferskom pritisku, oksidacija NO, uz narednu apsorpciju NO₂ sa vodom, ide do 93%-tnog stepena preobražaja. Povećanje pritiska, pod istim uslovima, daje 98-99%-tni prinos NO₂.

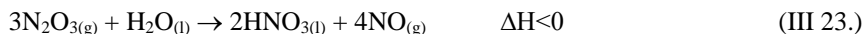
Pri oksidaciji NO, moguće je da teknu i reakcije asocijacije NO₂ uz obrazovanje dimera.



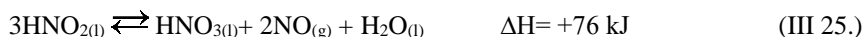
Brzina ove reakcije je vrlo velika, a ravnoteža je pomerena potpuno udesno, kada se poveća pritisak i snizi temperatura. Na 0°C ravnotežni stepen asocijacije NO₂ iznosi čak 71%. Dakle, asocijacija i obrazovanje dimera su jedan od razloga za abnormalnu zavisnost brzine hemijske reakcije oksidacije NO do NO₂. Te polimerne forme oksida azota su razlog što u dobijenom gasu mogu da se detektuju: N₂O₄, NO₂, N₂O, NO, N₂ i O₂.

III 4.3. Apsorpcija NO₂ sa vodom

Nitrozni gasovi koji dolaze na apsorpciju, kao što je navedeno, sadrže NO₂, N₂O₄, N₂O₃ i NO. Svi ovi oksidi, osim NO, reaguju sa vodom. Sumarni proces obrazovanja azotne kiseline, opisuje se sledećim jednačinama:



Azotasta kiselina je nestabilna i raspada se po jednačini:



Apsorpcija azot-dioksida sa vodom je tipičan hemisorpcioni proces u sistemu gas-tečno. U proizvodnji je neophodno dobiti kiselinu što je moguće veće koncentracije. Ako se poveća napon pare NO₂ nad rastvorom kiseline, smanjuje se pokretačka sila procesa i, kako sledi, ukupna brzina procesa hemisorpcije. Za pomeranje ravnoteže udesno (jed.III 22.) neophodno je sniziti teme-paturu, a povećati ukupni pritisak.

Pri apsorpciji NO₂, koristi se princip protiv strujnog kretanja tečne i gasovite faze, tj. najkoncentrovaniji gas se susreće sa najkoncentrovanijom kiselinom, a na kraju apsorpcije, zaostali NO₂ se apsorbuje razblaženom kiselinom.

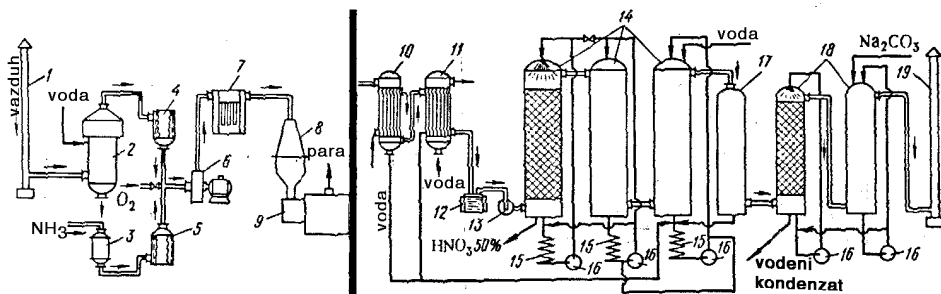
Usled egzotermnosti procesa apsorpcije, dobijena kiselina ima temepraturu oko 50°C. Prema tome, u postrojenjima, koja rade pri atmosferskom pritisku, dobija se samo 50%-tna HNO₃. U postrojenjima, koja rade pri pritisku 0,6-0,8 MPa, može se dobiti 58-60%-tna kiselina. Ako bi se pritisak podigao do 5 MPa, u postrojenju bi se ostvarila direktna sinteza HNO₃ i dobila kiselina koncentracije 98%. Pri običnim pritiscima (0,6-0,8 MPa), apsorpcija NO₂ potpuno prestaje, kada se ostvari 65%-tna HNO₃. Razlog za to je prisustvo neznatnih količina NO u gasu, čija je brzina oksidacije mala, a, kao što smo već naglasili, NO se ne rastvara u vodi.

III 5. Dobijanje razblažene azotne kiseline

Za proizvodnju razblažene HNO₃ iz amonijaka, primenjuju se sledeći sistemi:

1. Sistemi koji rade pod atmosferskim pritiskom;
2. Sistemi koji rade pod povišenim pritiskom (2-8·10⁵ Pa);
3. Kombinovani sistemi, u kojima se oksidacija NH₃ odvija pod pritiskom 3·10⁵-4·10⁵ Pa, a oksidacija NO i apsorpcija NO₂ pod povišenim pritiskom (8·10⁵-12·10⁵ Pa).

Tehnološka šema proizvodnje razblažene azotne kiseline pod atmosferskim pritiskom je data na sl.III-6.:

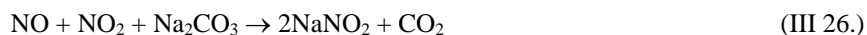


Sl.III-6. Šema postrojenja za proizvodnju azotne kiseline pod atmosferskim uslovima:

- 1) Sabirna cev za vazduh, 2) sitasti ispirać vazduha, 3) filter, 4) i 5) kartonski filteri, 6) amonijačno-vazdušni ventilator, 7) filter sa poroznim cevima, 8) kontaktni aparat, 9) kotao utilizator, 10) i 11) hladnjaci, 12) vodeni zaptivač, 13) duvaljke gasa, 14) apsorpciona kolona sa uloškom, 15) hladnjak za kiselinu, 16) pumpe, 17) komora za oksidaciju, 18) komora sa uloškom za alkalnu apsorpciju, 19) sabirna cev za gasove.

Dakle, vazduh dolazi u postrojenje kroz sabirnu cev (1), koja je obično locirana izvan postrojenja. Vazduh se, zatim, čisti od mehaničkih i hemijskih primesa na sitastom penjećem ispiraću (2) i kroz kartonske filtre (4). Amonijak se čisti od mehaničkih primesa i ulja u konusnom (3) i kartonskom filtru (4). Dodavanje vazduha, amonijaka i dodatnog kiseonika se vrši pomoću ventilatora (6), koji je proračunat tako da gasna smeša sadrži 10-12% NH_3 . Zatim se gasna smeša filtrira kroz porozne cevne filtre (7) i dostavlja u kontaktni aparat (8), gde su u srednjem delu poredane mreže od Pt-Rh legure. Stepenn oksidacije amonijaka do NO iznosi približno 97-98%. Temperatura nitroznih gasova na izlazu iz kontaktnog aparata je oko 800°C . U kotlu utilizatora (9), temperatura se snizi na oko 250°C . Tada, već, započinje oksidacija NO do NO_2 . Zatim se gas hladi sa vodom (10 i 11) preko plašta cevi do 30°C . Pri tome, dolazi do delimične kondenzacije vodene pare i oksidacije NO do NO_2 . Stepenn oksidacije u prvom hladnjaku (10) je neznatan, pa HNO_3 se u njemu dobija kiselina sa sadržajem 3%. U drugom hladnjaku (11), dobija se, međutim, 25%-tna HNO_3 .

Prolazeći kroz vodenu zaptivku (12), nitrozni gasovi se distribuiraju u apsorpciono odeljenje - u apsorpcione kolone (14), pomoću duvaljki gasa (13). U kolonama dolazi do apsorpcije nitroznih gasova. Kolone su snabdevene hladnjacima (15) za hlađenje dobijene HNO_3 i pumpama (16) za cirkulaciju kiseline. Broj takvih kolona iznosi 6-8. Voda za apsorpciju NO_2 se uvodi u poslednju kolonu u nizu, a obrazovana kiselina ide u susret nitroznim gasovima, koji ulaze u prvu kolonu u nizu. U toj prvoj koloni, dobija se 50%-tna HNO_3 . Prolazom kroz apsorpcione kolone, apsorbuje se 92% azotovih oksida. Da bi se izvukli zaostali oksidi azota, nitrozni gas iz apsorpcionih kolona dolazi u kolonu za dodatnu kontaktnu oksidaciju NO u NO_2 (17). Dalje se ovi gasovi podvrgavaju alkalnoj apsorpciji, pomoću rastvora Na_2CO_3 (sode), u apsorberu za alkalnu apsorpciju (18). U ovom apsorberu se, istovremeno, apsorbuje smeša $\text{NO}_2 + \text{NO}$ (N_2O_3), pa se tako isključuje mogućnost nalaženja (NO) u izlaznim gasovima. Reakcije koje se odvijaju pri alkalnoj apsorpciji, su sledeće:



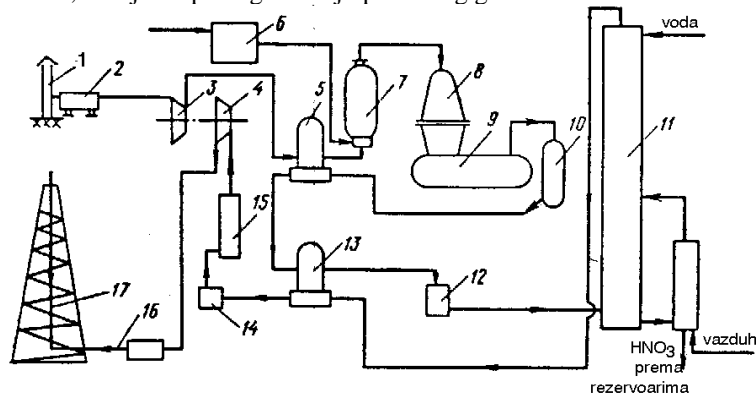
Dobijeni rastvori nitrata i nitrita se izvode na dalju preradu. U nekim fabrikama, umesto rastvora sode, komora se orošava krečnim mlekom, pa se tako dobijaju kalcijum-nitrat i kalcijum-nitrit.

Inače, sve kolone sa uloškom rade sa idealnim klipnim proticanjem; kako po gasnoj, tako i po tečnoj fazi.

Ako se azotna kiselina dobija pri povišenim pritiscima, na primer, pod pritiskom $7,3 \cdot 10^5$ Pa (0,73 MPa), onda tehnološka šema proizvodnje izgleda, kao što pokazuje sl.III-7. Atmosferski vazduh, posle čišćenja u aparatu za čišćenje (2), dolazi u gasni kompresor (3). Vazduh se komprimuje kompresorom do $7,3 \cdot 10^5$ Pa, zagrevajući se, pri tom, do 135°C , a u predgrevaču vazduha (5), temperatura mu se povećava do 250°C . U mešaču sa filterom (7), meša se amonijak koji dolazi iz aparata za pripremu amonijaka, a sastoji se iz: isparivača, predgrevača i filtra sa vazduhom iz predgrevača vazduha (5). Tako dobijena amonijačno-vazдушna smeša, iz mešača sa filterom (7) dolazi u kontaktni aparat, gde se na $800\text{-}900^\circ\text{C}$ vrši oksidacija amonijaka na platiniskim mrežama. Nitrozni gasovi, koji sadrže 9-9,6% NO, šalju se u kotao utilizator (9).

Iz kotla utilizatora (9), gasovi se dostavljaju u kolonu za dodatnu oksidaciju - oksiditelj (10), u čiji gornji deo se nalazi staklena vuna za filtraciju sitnih čestica prašine platine. Gasovi, zatim, dolaze u predgrevače vazduha, gde im temperatura opada sa $800\text{-}900^\circ\text{C}$ na $210\text{-}230^\circ\text{C}$. Posle hlađenja u hladnjaku - kondenzatoru (12), temperatura nitroznih gasova se snizi na $45\text{-}50^\circ\text{C}$. Ohlađeni nitrozni gasovi, dolaze u donji deo apsorpcione kolone (11), koja je, u stvari, aparat, prečnika 2 m i visine 45 m, a snabdevena je sa 49 sitastih pregrada - podova. Pregrade su snabdevene sa zmiјastim hladnjacima, kroz koje struji voda za hlađenje. Na gornjem podu, dodaje se ohlađeni kondenzat, koji se kreće nasuprot nitroznim gasovima, koji se rastvaraju i grade azotnu kiselinu.

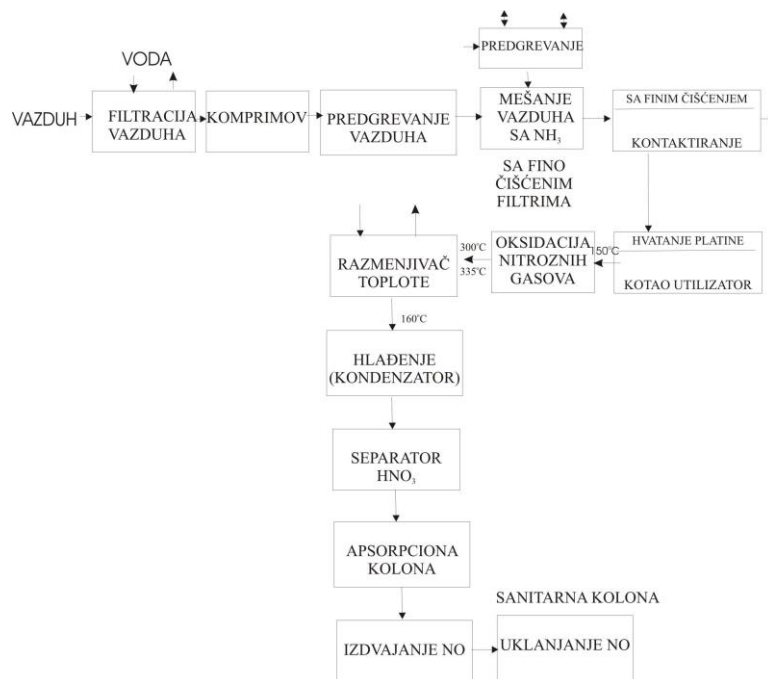
Otpadni gasovi, sa temperaturom $110\text{-}120^\circ\text{C}$, sa izlaza iz apsorpcione kolone, dovode se u peć za sagorevanje, gde se predgrevaju do $380\text{-}480^\circ\text{C}$, putem mešanja sa vrelim gasovima, dobijenih pri sagorevanju prirodnog gasa sa vazduhom.



Sl. III-7. Šema proizvodnje razblažene azotne kiseline na povišenom pritisku (0,7 MPa):

- 1) Sabirač vazduha, 2) aparat za čišćenje vazduha, 3) gasni kompresor, 4) gasna turbina, 5) predgrevač vazduha, 6) aparat za pripremu amonijaka, 7) mešač sa filterom, 8) kontaktni aparat, 9) kotao utilizator, 10) komora za oksidaciju, 11) apsorpciona kolona, 12) hladnjak kondenzator, 13) predgrevač sporednog gasa, 14) peć za sagorevanje, 15) reaktor za katalitičko čišćenje, 16) kotao utilizator, 17) cev za odvođenje sporednih gasova.

Na slici III-8., data je procesna blok-šema stadijuma konverzije NH_3 do azotne kiseline (HNO_3):



Sl. III-8. Procesna blok-šema stadijuma konverzije NH_3 do HNO_3 .

III 6. Dobijanje koncentrovane azotne kiseline

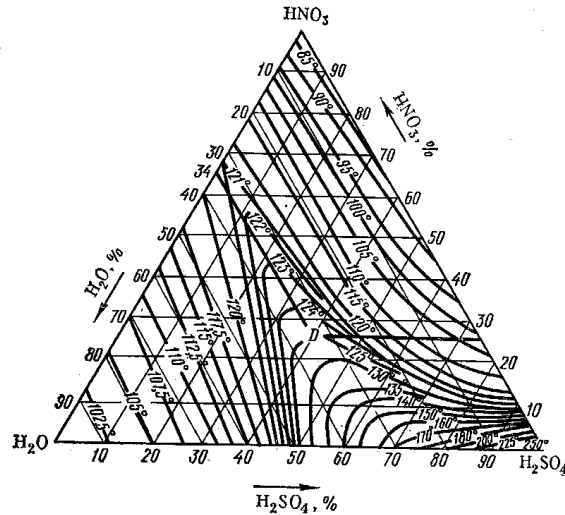
III 6.1. Dobijanje koncentrovane HNO_3 pomoću 92-94%-tne sumporne kiseline

Za određene proizvodnje ili tehnologije, potrebna je koncentrovana HNO_3 , koja sadrži više od 96% HNO_3 . Takođe, poznato je da se uparavanjem 47-60%-tne HNO_3 može dobiti azotna kiselina sa maksimalno 68,5% HNO_3 (vidi dijagram na sl.III-2.). Smeša vode i kiseline, koja sadrži 68,5% HNO_3 , naziva se azeotropna smeša. Da bi se povećala koncentracija takve kiseline, moraju se primenjivati geteri za vodu. Kao geter za vodu, najrasprostranjenija je sumporna kiselina (91-92%-tna) ili pomoću magnezijum-nitrata ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$).

Naime, pri ključanju trojne smeše $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$, u parama se smanjuje sadržaj vode i povećava sadržaj para azotne kiseline, čijom se kondenzacijom obrazuje koncentrovana azotna kiselina. Koncentracija dobijene kiseline, zavisi od sastava trojne smeše, koja se utvrđuje na osnovu ternernih dijagrama stanja (sl. III-9.).

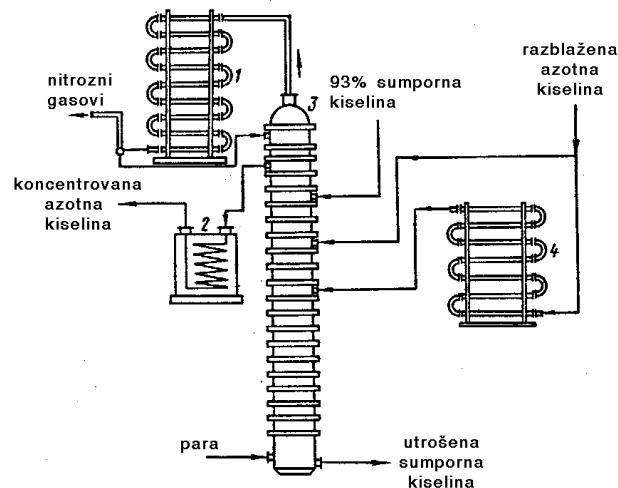
Dijagram predstavlja jednakostranični trougao, na čijim stranicama su naneti sadržaji polaznih supstanci (smeše u %). Svako teme trougla odgovara 100%-tnom sadržaju komponente smeše: sumporne kiseline, azotne kiseline i vode. Tako se iz dijagrama može videti da za 95%-tnu HNO_3 , treba uzeti smešu približnog sastava 24% HNO_3 , 51% H_2SO_4 i 25% H_2O .

Koncentrovana sumporna kiselina vezuje vodu koja se nalazi u azotnoj kiselini i gradi hidrate, čija je azeotropna smeša sa 98,3%-tnom HNO_3 i tačkom ključanja 336°C . Prema tome, pri zagrevanju smeše $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ iznad tačke ključanja azeotropne smeše za sistem $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (sl.III-2.), tj. iznad $121,9^\circ\text{C}$, u parama se, skoro isključivo, nalazi azotna kiselina.



Sl. III-9. Dijagram stanja $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$.

Uparavanje razblažene azotne kiseline pomoću 92-94%-tne H_2SO_4 odvija se barbotажnim kolonama sa pregradama - podovima sa zvonima ili u kolonama sa uloškom iz prstenova. Kao materijal za izradu kolone, služi kiselinsko otporni ferosilid, odnosno čelični liv otporan na kiseline, a isti sadrži oko 14-18% silicijuma i stabilan je na povišenim temperaturama prema smeši sumporne i azotne kiseline. Na sl.III-10., data je principijelna šema postrojenja za koncentrovanje razblažene azotne kiseline:



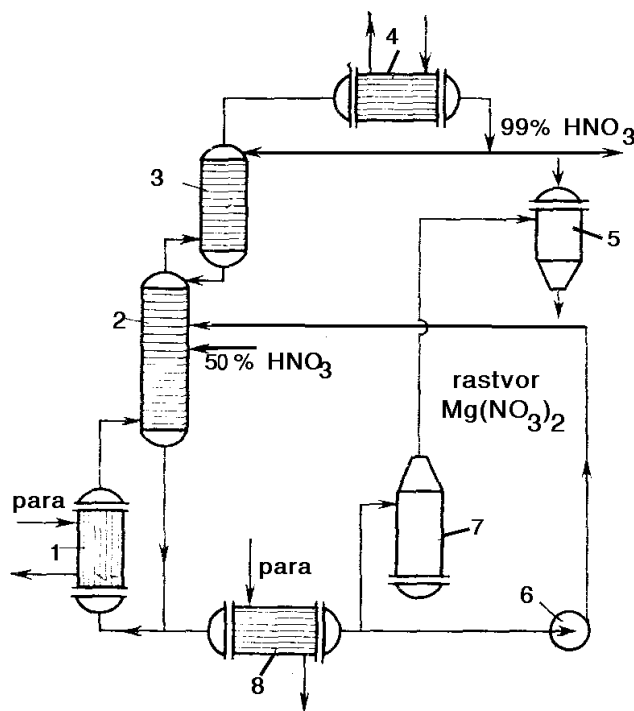
Sl. III-10. Šema koncentrovanja razblažene azotne kiseline:

- 1) kondenzator, 2) hladnjak, 3) kolona za koncentraciju, 4) isparivač razblažene kiseline.

Sumporna kiselina se dostavlja na jednom od gornjih podova kolone (3). Nešto niže, u kolonu se dodaje razblažena 50%-tna azotna kiselina. Deo azotne kiseline se propušta kroz isparivač (4). Zagrevanje smeše se odvija parom na 180-200°C, koja se uvodi u donji deo kolone. Pare azotne kiseline, sa neznatnim sadržajem vode i azotovih oksida, izlaze iz kolone u pravcu kondenzatora (2), gde se kondenzuje azotna kiselina. Nitrozni gasovi idu na dalje apsorbovanje. Deo azotovih oksida se rastvara u azotnoj kiselini, pa se iz kondenzatora (1) ponovo vraćaju u donji deo kolone.

Istrošena (70%-tna) H_2SO_4 se izvlači sa donjeg dela kolone i, bez hlađenja, pristupa njenom uparavanju do blizu azeotropne smeše $H_2SO_4-H_2O$, odnosno do 92-94%-tne H_2SO_4 i vraća u proces. Utrošak sumporne kiseline je veliki, i iznosi 3-4 tone H_2SO_4 na 1 tonu HNO_3 . To je jedan od razloga, da se danas uvodi postupak direktne sinteze koncentrovane azotne kiseline.

Koncentrovanje HNO_3 pomoću magnezijum-nitrata. Taj način koncentrovanja obezbeđuje dobijanje čiste koncentrovane azotne kiseline bez štetnih gasova izbačenih u atmosferu. Tehnološka šema proizvodnje azotne kiseline sa primenom magnezijum-nitrata prikazana je na slici III-11.:



Sl. III-11. Šema koncentrovanja azotne kiseline pomoću $Mg(NO_3)_2$: 1,8) električni grejači, 2) kolona za uparavanje, 3) destilaciona kolona, 4) kondenzator kiseline, 5) barometarski kondenzator, 6) pumpa, 7) vakuum-isparivač.

Rastvor magnezijum-nitrata (72-80 mas.%) se zagreva do temperature ne niže od 100°C, postavlja na vrh kolone za uparavanje (2), iznad uvoda za razblaženu azotnu kiselinu. U nižem delu kolone uz pomoć električnog grejača (1) održava se temperatura rastvora na 160-180°C. Pare koje izlaze iz kolone sadrže oko 87% HNO_3 i 13% vode,

ulaze u destilacionu kolonu (3), gde se 87%-tna azotna kiselina koncentruje do 95%-tne. Pare koncentrovane kiseline ulaze u kondenzator (4). Odatle deo kiseline se kao flegma (sluzavi ostatak posle destilacije) vraća u kolonu (3), a ostali deo usmerava na skladištenje gotovog proizvoda. Nastala 75%-tna azotna kiselina u nižim delovima destilacione kolone se sliva u kolonu za uparavanje (2). Rastvor magnezijum-nitrata koji sadrži 55-70% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ iz kolone za uparavanje prelazi na koncentrovanje u električni grejač (8) i vakuum-isparivač (7) da bi se dobio 80%-tni rastvor $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

III 6.2. Direktna sinteza koncentrovane HNO_3 iz oksida azota

U osnovi direktne sinteze HNO_3 leži interakcija tečnih azotovih oksida sa vodom i gasovitim kiseonikom, pod pritiskom 5 MPa, po sledećoj reakciji:



Ovaj proces se izvodi u specijalnim autoklavima na 75°C i 5 MPa. Za pomeranje ravnoteže na stranu obrazovanja HNO_3 , a takođe za povećanje brzine reakcije, neophodno je da se u smeši koja se uvodi u autoklav, stavi u višku N_2O_4 (tečno). Obično se uzima višak za 25%, koji se, potom, odvaja od 98-99%-tne HNO_3 i ponovo vraća u proces.

Najsloženiji proces u ovoj tehnologiji je dobijanje tečnog azot-dioksida. Azot-dioksid (100%-tni) na $21,5^\circ\text{C}$ i atmosferskom pritisku, potpuno prelazi u tečno stanje.

Međutim, u industrijskim uslovima, gasna smeša (nitrozni gas) ne sadrži više od 11 zapr.% NO_2 , pa takav NO_2 nije moguće prevesti u tečno stanje na atmosferskom pritisku, jer je njegov parcijalni pritisak u gasnoj smeši svega $0,11 \cdot 10^5$ Pa, a napon pare nad tečnim oksidima na -10°C iznosi $0,152 \cdot 10^5$ Pa. Pri hlađenju nitrozni gasovi ispod -10°C , proizilazi kristalizacija NO_2 , pa je za njegovo prevođenje u tečno stanje potreban povišeni pritisak.

Pri povećanju pritiska i sniženju temperature na -20°C , nitrozni gas, koji sadrži 10% NO_2 , ne prelazi potpuno u tečno stanje. Zato se, u praksi, pribeglo drugačijem metodu prevođenja NO_2 u tečno stanje - koji se bazira na dobroj rastvorljivosti NO_2 u azotnoj kiselini. Koncentrovana azotna kiselina ima sposobnost apsorpcije NO_2 iz razblaženih nitrozni gasova, uz obrazovanje jedinjenja $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$ (nitroleum). Razlaganjem ovog jedinjenja, dobijaju se 98%-tna HNO_3 i koncentrovani NO_2 , koji se dvostepenim hlađenjem prevodi u tečno stanje. U prvom stepenu hlađenja, primenjuje se voda, a u drugom - amonijak na temperaturi -10°C do -7°C . Pri hlađenju ispod -10°C , azot-dioksid (NO_2) kristališe, što može dovesti do začepljenja cevi u hladnjaku.

Za ovaj proces, u kolonama za oksidaciju, ne izvrši se potpuna oksidacija NO do NO_2 ; pa se dodatna oksidacija NO vrši u posebnoj koloni sa uloškom, pri dejstvu koncentrovane azotne kiseline po reakciji:



Ovakvim postupkom, postiže se veoma visok stepen preobražaja NO u NO_2 od 98-99%, a polazna koncentrovana kiselina se razblaži do 70-75%-tne HNO_3 .

Najvažnija reakcija kod direktne sinteze HNO_3 je interakcija tečnih azotovih oksida sa vodom. Ova sinteza se vrši tako što se tečni oksidi azota pomešaju sa neophodnom količinom vode i podvrgnu dejstvu kiseonika pod pritiskom 5 MPa i pri temperaturi 80°C . Umesto vode, po pravilu, u autoklav se uvodi razblažena azotna kiselina, koja se formira prethodnim procesom dobijanja koncentrovanog NO_2 .

Intenzivniji proces u autoklavu omogućuje povišenje temperature do 80°C. Veće temperature se ne preporučuju, zbog agresivnog dejstva kiseline na aluminijumske zidove autoklava.

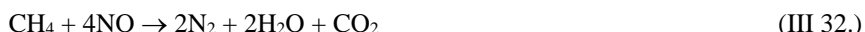
III 6.3. Zaštita sredine pri proizvodnji HNO₃

Stalan rast proizvodnje azotne kiseline je tesno povezan sa povećanjem zapremine izlaznih gasova, a onda i povećanjem količine oksida azota izbačenih u atmosferu. Oksidi azota su veoma opasni za svaki živi organizam. Neke biljke se oštećuju i boravkom od 1h u atmosferi koja sadrži 1mg oksida azota na 1m³ vazduha. Oksidi azota izazivaju razdraživanje sluzokože disajnih puteva, pogoršavaju snabdevanje tkiva kiseonikom i druge neželjene posledice.

Krajnji gas dobijen posle proizvodnje azotne kiseline i prolaska kroz apsorpcionu kolonu sadrži od 0,05 do 0,2% oksida azota, koji po zdravstvenim zahtevima bez dodatnog prečišćavanja nije dozvoljeno ispuštati u atmosferu.

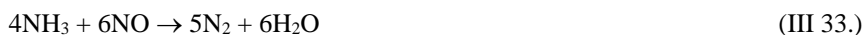
Radikalno rešenje problema prečišćavanja tog gasa je katalitička redukcija oksida azota vrelim gasovima i to: vodonikom, prirodnim gasom, ugljen-monoksidom, amonijakom. Uslovi za izvođenje procesa i tip katalizatora se određuju tipom gasa koji koristimo za redukciju. Redukcija oksida azota smanjuje njihov sadržaj u očišćenom gasu na 0,001-0,005 zapr.%, što odgovara zdravstvenim normama za sadržaj oksida azota u prizemnom sloju vazduha pri proizvodnom kapacitetu do 1 milion tona godišnje, skoncentrisanih na jednom mestu i izbačenih na visini od 100 do 150 m.

Za prečišćavanje gasa posle dobijanja azotne kiseline procesom pod pritiskom koristi se prirodni gas kao redukciono sredstvo, a kao katalizator paladijum na nosaču, aluminijum-oksidu. Na katalizatoru protiču sledeće reakcije:



Ovaj metod obezbeđuje da se u izlaznim gasovima nalazi do 0,005 zapr.% oksida azota.

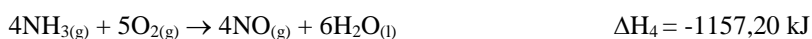
Kao redukciono sredstvo umesto prirodnog gasa primenjuje se takođe i amonijak. Taj metod je okarakterisan time što na aluminijumskom katalizatoru amonijak reaguje samo sa oksidima azota, tj. obezbeđuje selektivnu redukciju:



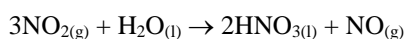
Jedan od najrealnijih načina utilizacije oksida azota koji obezbeđuje zdravstvene norme sadržaja oksida azota u prizemnom sloju atmosfere, posle njihovog izbacivanja iz izduvnihi cevi, je apsorpciono-desorpcioni metod, kod koga se koristi neprekidno cirkulirajući sorbent (silikagel). Razrađeni su načini apsorpcije na molekulskim sitima, koja se ispiraju kiselim rastvorom uree i drugim tečnostima za ispiranje.

Pitanja i zadaci:

1. Na osnovu promena standardnih entalpija za sledeće reakcije:



Izračunati ΔH za reakciju:

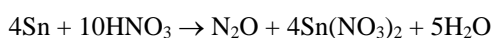
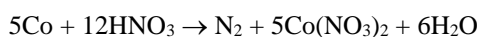
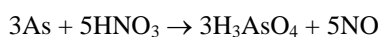
**Rešenje:**

$$\Delta H = -2\Delta H_1 - 2\Delta H_2 + 2\Delta H_3 + 1/2\Delta H_4 - 5\Delta H_5 = -71,28 \text{ kJ}$$

2. Napišite jednačine reakcija razblažene azotne kiseline sa magnezijumom, arsenom, kobaltom i kalajem. Objasniti koji faktori utiču na sastav proizvoda reakcije oksidacije azotnom kiselinom.

Odgovor:

Sastav proizvoda koji nastaju reakcijom azotne kiseline sa metalima zavisi od prirode metala i koncentracije azotne kiseline. Koncentrovana azotna kiselina se po pravilu redukuje do NO_2 . Ukoliko je razblaženija kiselina i ukoliko je aktivniji metal koji se oksiduje, utoliko se ona redukuje do nižeg oksidacionog stanja. Mogući su sledeći proizvodi redukcije HNO_3 : NO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_4OH i NH_3 . Pri rastvaranju takvih metala, kao što su gvožđe, kobalt i nikl u jako razblaženoj azotnoj kiselini može da se dobije azot, a pri istim uslovima u slučaju aktivnijih metala - magnezijuma, cinka i drugih - nastaje amonijak. Pri delovanju razblažene azotne kiseline vrše se prvenstveno sledeće reakcije:



3. Izračunajte sastav nitroznog gasa na izlazu iz kontaktnog aparata, ako se u amonijačno-vazdušnoj smeši nalazi 11 zapr.% amonijaka, a na 1,8 zapremina kiseonika dođe 1 zapremina NH_3 .

Rešenje:

Sastav početne smeše je 11% NH_3 , 19,8% O_2 i 69,2% N_2 . Saglasno jednačini reakcije oksidacije amonijaka do NO iz 9 molova polaznih jedinjenja nastaje 10 molova proizvoda reakcije, to se iz 30,8 molova (11+19,8) obrazuje 33,55 molova. Zapremina gasne smeše se povećala za zapreminu 2,75 mol, tj. sa 100 na 102,75 mol. Procentni sadržaj oksida azota NO u gasu je: $(11:102,75) \cdot 100 = 10,7\%$. Analogno se izračunava procentni sadržaj viška kiseonika, azota i vodene pare: $\varphi(\text{O}_2)=5,9\%$, $\varphi(\text{N}_2)=67,3\%$ i $\varphi(\text{H}_2\text{O})=16,1\%$.

4. Kakva je uloga katalizatora u reakciji oksidacije amonijaka?

Odgovor:

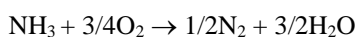
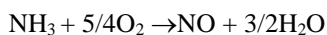
Uporedimo reakciju katalitičke oksidacije amonijaka sa oksidacijom sumpor(IV)-oksida. U slučaju oksidacije SO₂ katalizator ubrzava reakciju u jednom, jedinstveno mogućem pravcu, bilo na platinskom, bilo na katalizatoru od Fe₂O₃, nastajanje jednog istog proizvoda - sumpor(VI)-oksida. Razlika je samo u tome što je na platini proces brži od onog na gvožđu, tj. platinski katalizator je u datom slučaju aktivniji od gvožđe(III)-oksida.

Pri oksidaciji amonijaka, nasuprot oksidaciji SO₂ prinos različitih proizvoda zavisi od sastava katalizatora: na jednom katalizatoru prvenstveno nastaje azot(II)-oksid, na drugom, recimo, azot(I)-oksid. To je posledica toga što različiti katalizatori nejednako ubrzavaju tu ili neku drugu od mogućih reakcija.

5. Smeša NH₃ i O₂ zapremine 28,00 dm³ reagovala je u prisustvu katalizatora Pt-Pd-Rh. Usled egzotermnosti reakcija oksidacije amonijaka dobijena je vrela smeša koja je, sračunato na početne uslove, imala zapreminu od 30,00 dm³ (voda je u gasovitom stanju). Hlađenjem te smeše do početnih uslova izvršena je dodatna oksidacija NO u NO₂ i tada je zapremina gasa iznosila 14,36 dm³ (voda se kondenzovala). Kakav je bio sastav polazne smeše? Koliko procenata amonijaka se oksidovalo pod tim uslovima do N₂?

Rešenje:

x - zapremina NH₃, y - zapremina O₂



$$x + y = 28 \quad (x < y)$$

$$\underbrace{\omega \cdot x \cdot 3/2 + (1-\omega) \cdot x \cdot 3/2}_{3/2x} + \begin{cases} 1/2 \cdot (1-\omega) \cdot x \\ y - (1-\omega) \cdot x \cdot 5/4 - \omega \cdot x \cdot 3/4 \end{cases} = 30 - 14,36$$

u zavisnosti da li je O₂ ili NO u višku

Sređivanjem druge jednačine dobija se da je $x=8 \Rightarrow y=20$. Zamenom tih vrednosti u jednu od dve treće jednačine i rešavanjem dobija se: rešenje prve je $\omega=0,09$, dok je rešenje druge negativan broj \Rightarrow O₂ u višku \Rightarrow 9% NH₃ se oksidovalo u N₂, a polazna smeša se sastojala od 8 dm³ NH₃ i 20dm³ O₂.

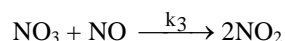
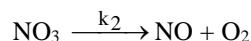
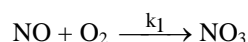
6. Znajući opštu zakonitost zavisnosti brzine hemijske reakcije od temperature, možete da pretpostavite da brzina oksidacije NO do NO₂ raste pri povišenju temeprature. I tada činite grešku! Ta reakcija i neke druge predstavljaju retke izuzetke od opšteg pravila. Brzina ove reakcije se povećava pri sniženju temperature. Objasnite tako neobičnu zavisnost brzine reakcije od temperature.

Odgovor:

Pretpostavlja se da dva molekula NO obrazuju nestabilan dimer (NO)₂, koji reaguje sa molekulom kiseonika. Ravnotežna koncentracija dimera se smanjuje sa povišenjem

temperature (taj proces dimerizacije je egzoterman), pa zato saglasno proračunima, brzina reakcije se smanjuje pri povišenju temperature.

7. Reakcija: $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(g)}$ je drugog reda u odnosu na $\text{NO}_{(g)}$, a prvog reda u odnosu na $\text{O}_{2(g)}$. Predložen je sledeći mehanizam:



Treći stepen mehanizma određuje brzinu reakcije. Pretpostavlja se da $[\text{NO}_3]$ (koncentracija) postaje konstantna posle odvijanja reakcije neko vreme tj. da NO_3 izreaguje za isto toliko vremena koliko mu je potrebno da nastane. Pokazati da se ovaj mehanizam slaže sa navedenom jednačinom brzine reakcije. Zapamtiti da je k_3 mnogo manje od bilo k_1 ili k_2 .

Odgovor:

Brzina nastajanja NO_3 = brzina nestajanja NO_3

$$k_1[\text{NO}][\text{O}_2] = k_2[\text{NO}_3] + k_3[\text{NO}_3][\text{NO}]$$

činioć $k_3[\text{NO}_3][\text{NO}]$ se može zanemariti jer je k_3 malo.

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_2} [\text{NO}][\text{O}_2]$$

a kako brzinu reakcije određuje treći elementarni korak

$$\text{brzina, } v = k_3[\text{NO}_3][\text{NO}]$$

zamenom izraza za $[\text{NO}_3]$ u ovu jednačinu dobija se

$$v = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

8. Odgovoriti na sledeća pitanja koja se odnose na reakciju oksidacije NO, azot(II)-oksida $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$.

a) Koja je optimalna temperatura procesa?

b) Koji je optimalni pritisak procesa?

Odgovor:

a) Kako je reakcija povratna, treba razmotriti podatke o položaju ravnoteže, iz kojih sledi da vreli NO (nitrozni gas) nastao oksidacijom amonijaka se mora ohladiti do minimalno 200°C (pri atmosferskom pritisku). Iz podataka o brzini reakcije sledi da je optimalna što niža temperatura. U proizvodnji se održava temperatura koja je bliska temperaturi sredine, a za hlađenje gasovite smeše se koristi voda ili vazduh.

b) Na odabranoj temperaturi ravnoteža je u potpunosti pomerena u stranu obrazovanja azot(IV) - oksida, već pri atmosferskom pritisku. Međutim, reakciju sprovesti do kraja na tim uslovima je praktično nemoguće, jer njena brzina pri kraju procesa postaje veoma mala. Fizičko-hemijski proračuni pokazuju da je optimalno

povišenje pritiska na 0,5-0,1 MPa, pri kom je brzina reakcije mnogo veća od one pri atmosferskom pritisku, a stepen oksidacije NO, tj., prinos NO₂ dostiže 98-99%. Pri takvim uslovima se ne samo povećava prinos proizvoda nego i, što nije manje važno, puno se smanjuje izbacivanje otrovnih gasova u atmosferu.

9. Kako objasniti to da je za potpunu oksidaciju amonijaka do azot(II)-oksida neophodan veliki višak kiseonika (značajno veći od onog predviđenog jednačinom reakcije)?

Odgovor:

Sve tri reakcije oksidacije amonijaka su ireversne. Prema tome, pogrešno je misliti da se pri višku kiseonika ravnoteža pomera na stranu nastajanja NO, analogno onome kako višak kiseonika smešta ravnotežu oksidacije SO₂ na stranu obrazovanja SO₃.

Na osnovu niza eksperimenata mehanizam nastajanja NO može se predstaviti na sledeći način: na površini katalizatora obrazuje se nestabilno kiseonično jedinjenje platine; molekuli amonijaka se sudaraju sa njima, oksiduju do oksida azota NO, istovremeno obrazujući vodenu paru, koji se zatim desorbuju; na površini platine se ponovo obrazuju njena kiseonična jedinjenja i ciklus se nastavlja.

Prema tome, uslovi koji favorizuju obrazovanje površinskih platino-kiseoničnih jedinjenja, kao što je povećanje koncentracije kiseonika, utiču i na povišenje prinosa proizvoda (NO).

10. Gustina smeše N₂O₄ i NO₂, posle uspostavljanja ravnoteže na 25°C i 101,3 kPa je 3,18 gdm⁻³. Naći konstantu ravnoteže reakcije: N₂O₄ ⇌ 2NO₂.

Rešenje:

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{n_1}{V}\right)^2}{\frac{n_2}{V}} = \frac{n_1^2}{n_2} \cdot \frac{1}{V} \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{n_1M + 2n_2M}{V} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{\rho}{M(n_1 + 2n_2)} \Rightarrow K = \frac{n_1^2}{n_2} \cdot \frac{\rho}{M(n_1 + 2n_2)}$$

$$\left. \begin{array}{l} pV = (n_1 + n_2)RT \\ V\rho = M(n_1 + 2n_2) \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{p}{\rho} = \frac{RT(n_1 + n_2)}{M(n_1 + 2n_2)} \Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{\rho RT - 2pM}{pM - \rho RT}$$

$$\Rightarrow K = \frac{n_1^2}{n_2} \cdot \frac{\rho}{M\left(\frac{\rho RT - 2pM}{pM - \rho RT} + 2\right)} = \left(\frac{\rho RT - 2pM}{pM - \rho RT}\right)^2 \frac{\rho(pM - \rho RT)}{M(-\rho RT)}$$

$$\Rightarrow K = \frac{(\rho RT - 2pM)^2}{MRT(\rho RT - pM)} = \frac{(3,18 \cdot 8,314 \cdot 298 - 2 \cdot 101,3 \cdot 46)^2}{46 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot (3,18 \cdot 8,314 \cdot 298 - 101,3 \cdot 46)}$$

$$\Rightarrow K = 5,66 \cdot 10^{-3}$$

11. Kako se može dobiti koncentrovana azotna kiselina iz njenih razblaženih vodenih rastvora?

Odgovor:

Uporedo sa direktnom sintezom koncentrovane kiseline u industriji je dobijaju i iz razblažene kiseline. Poznavanjem osobina vodenih rastvora azotne kiseline, može se ustanoviti da se uparavanjem ne mogu razdvojiti u potpunosti voda i azotna kiselina zbog obrazovanja azeotropne smeše (68,4% HNO₃). Potrebno je sniziti pritisak zasićene vodene pare iznad rastvora kiseline tako što će se dodati u rastvor neko jedinjenje neisparljivo pri tim uslovima. U takva jedinjenja spada, npr., sumporna kiselina (nazivaju je vitriolno ulje, a sadrži 92,5% H₂SO₄), fosforna kiselina i koncentrovani rastvori nitrata (magnezijuma ili cinka) (oni "otimaju" vodu od razblažene kiseline). Iznad trokomponentne smeše para sadrži samo azotnu kiselinu. Ona se kondenzuje, hladi u vodenom hladnjaku (koncentracija kiseline je 96-97%). Sumporna kiselina se tokom koncentrovanja HNO₃ razblaži do 70%, ukuvava se i ponovo vraća u proces. Kod primene magnezijum-nitrata nastali vodeni rastvor se koncentruje u vakuumu i ponovo koristi.

IV TEHNOLOGIJA AZOTNIH ĐUBRIVA

IV 1. Uopštena razmatranja o azotnim đubrivima

Industrije lansiraju široki asortiman azotnih đubriva, koja se mnogo razlikuju po sadržaju azota (u mas.%): tečni amonijak 82-82,3, karbamid 46-46,3, amonijačna šalitra 34-34,65, amijakati 20,5-30, amonijum-sulfat 20,8-21, vodeni rastvor amonijaka 18-20,5. U neznatnim količinama dobija se, takođe, kalcijumova i natrijumova šalitra, sa sadržajem azota 17,5 i 16,3 mas.% - respektivno.

Azotna đubriva se dele na amonijačna, koja sadrže azot u vidu katjona NH_4^+ , nitratna, koja sadrže azot u vidu anjona NO_3^- , amonijačno-nitratna, koja sadrže oba jona, i amidna, koja sadrže azot u vidu NH_2 . Najrasprostranjenija đubriva su: amonijum-nitrat i karbamid. Sve amonijačne i nitratne soli su rastvorne u vodi i biljke ih dobro apsorbuju. Međutim, pri jakim padavinama, lako se uklanjaju iz površinskih slojeva zemlje, što im je nedostatak.

Većina azotnih đubriva dobija se neutralizacijom kiselina sa alkalijama. Tipičan primer za to su dobijanje amonijum-nitrata i karbamida.

IV 2. Proizvodnja amonijačne šalitre - NH_4NO_3

IV 2.1. Osobine i primena NH_4NO_3

Amonijačna šalitra, ili amonijum-nitrat NH_4NO_3 je kristalna supstanca bele boje, koja sadrži 35% azota u amonijačnoj i nitratnoj formi. Amonijačna šalitra je fiziološki kiselo đubrivo. Granulisana amonijačna šalitra se primenjuje kao đubrivo, neposredno pred sejanje useva i za pothranjivanje. U malim količinama, amonijačna šalitra se koristi kao iskričava supstanca - kod izrade eksploziva.

Tehnički amonijum-nitrat je bele boje sa žutim prelivom, a sadrži 34-34,65 % azota. On je dobro rastvoran u vodi i odlikuje se velikom higroskopnošću. Higroskopnost NH_4NO_3 zavisi od temperature i kreće se od 75-52% za temperature od 10-40°C. Pri većoj vlažnosti vazduha, šalitra brzo apsorbuje vlagu i gubi kristalnu strukturu.

Čvrst amonijum-nitrat ima nekoliko kristalnih modifikacija, koje se javljaju u određenim područjima temperature. Razlikujemo pet kristalnih modifikacija, sa odgovarajućim oblastima temperature.

modifikacija	I	II	III	IV	V
oblast temperature, °C	169-125	125-84	84-32	32-(-17)	ispod -17

Najvažnije je to da pri prelazu iz jedne u drugu modifikaciju, dolazi do sležljivosti šalitre, što otežava njenu primenu.

Pri hlađenju, amonijačna šalitra, koja sadrži ne više od 0,1% vlage, prelazi iz modifikacije (II) u modifikaciju (IV), mimo modifikacije (III), što naglo poboljšava njene osobine. Međutim, u industrijskim uslovima izvođenje kristalizacionih procesa, teško je tako dobro upariti rastvor - da bi se dobio sadržaj vlage 0,1%. Zato se primenjuju razni dodaci u šalitri, na primer fosfati i sulfati, kako bi se izbeglo stvaranje modifikacije (III). Gornja granica postojanja modifikacije (IV), u prisustvu dodataka, se povećava na 48-50°C.

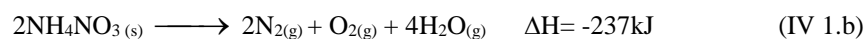
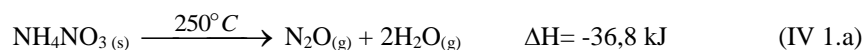
Nešto slično prethodnom, deluje i dodatak magnezijum-nitrata ($Mg(NO_3)_2$), koji osim toga, vezuje i suvišnu vlagu, poboljšavajući tako osobine šalitre.

Za dobijanje praktično nesležljive šalitre, pogodne za duže čuvanje, primenjuju se sledeće, zaštitne mere:

1. Proizvod se isporučuje u vidu granula iste granulacije;
2. Da granule imaju minimalnu vlažnost, odnosno da sadrže slobodne vode max. 0,2-0,3%;
3. Granule šalitre se hlade u aparatima sa kipećim slojem do temperature ispod 48°C, tj., do temperature egzistencije modifikacije (IV);
4. Da se u rastvor amonijačne šalitre dodaju fosfati, sulfati ili magnezijum-nitrat;
5. Da se površina granula obrađuje površinsko-aktivnim materijama, kako bi se zaštitio proizvod od navlaženja.

Inače granule su veličine 1-4 mm, a njihova raspodela po veličini mora da bude takva da ih ne bude manje od 93%.

Na relativno niskim temperaturama amonijačna šalitra se razlaže na N_2O i $2H_2O$ (IV 1. a), a na visokim temperaturama i pri eksploziji (pri detonaciji) nastaju $N_{2(g)}$, $O_{2(g)}$ i $H_2O_{(g)}$ (na tim uslovima N_2O je nestabilan)(IV 1.b):



Pod dejstvom jakog detonatora, šalitra se može razložiti eksplozivno (kao eksploziv pod nazivom kamniktit). U prisustvu azotne, sone i sumporne kiseline, a takođe organskih supstanci, razlaganje šalitre se ubrzava.

IV 2.2. Tehnološki postupak proizvodnje NH_4NO_3

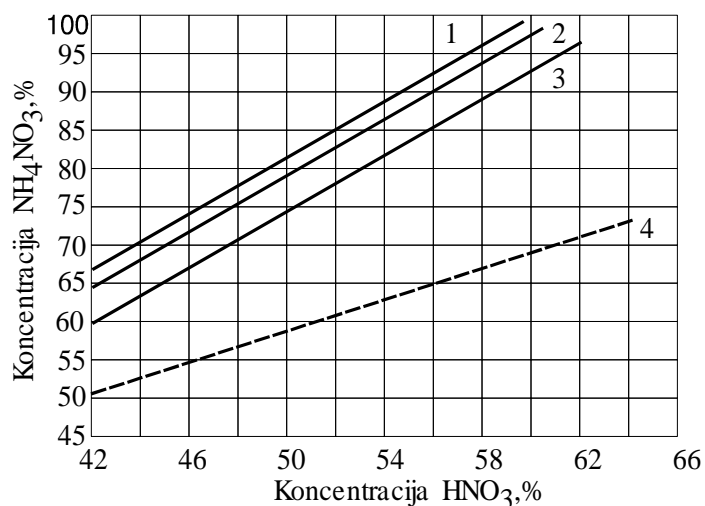
Zapaljivost i eksplozivnost amonijačne šalitre, znatno komplikuje njenu proizvodnju i primenu. Amonijačna šalitra se proizvodi tamo gde se proizvodi sintetički amonijak i azotna kiselina. Proizvodni proces se sastoji u neutralizaciji razblažene azotne kiseline sa gasovitim amonijakom, uparavanjem dobijenog rastvora i kristalizacije - granulisanja amonijačne šalitre. Stadijum neutralizacije, bazira se na reakciji:



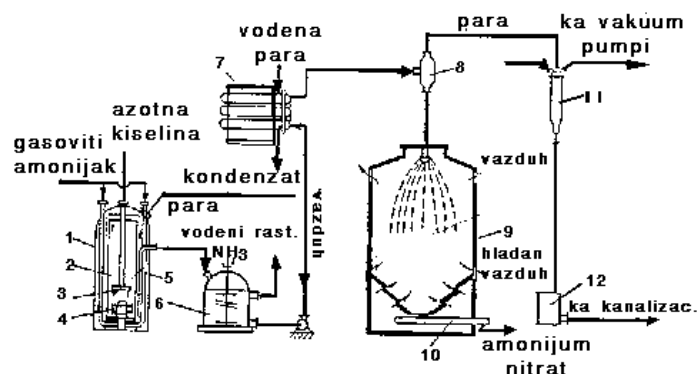
Interakcija gasovitog amonijaka i azotne kiseline je tipičan hemisorpcioni proces, koji se odvija sa difuzionom kontrolom, pošto je hemijska reakcija veoma brza. Toplota

egzotermne reakcije se koristi za isparavanje vode iz rastvora amonijum-nitrata. Ako se proces vodi tako da se pođe od koncentrovanije azotne kiseline, na primer od 58-60%-tne HNO_3 , onda se, koristeći toplotu egzotermne reakcije, može dobiti direktno koncentrovani rastvor NH_4NO_3 , izbegavajući poseban stadijum uparavanja. Ovaj proces je proistekao na osnovu zavisnosti koncentracije amonijum-nitrata od koncentracije azotne kiseline, koja je prikazana na sl.IV-1.

U današnje vreme, najrasprostranjeniji su postupci sa delimičnim uparavanjem rastvora, toplotom neutralizacije, po šemi proizvodnje, koja je prikazana na sl. IV-2. Osnovna masa vode se uparava u neutralizatoru (1). Neutralizator je cilindrični sud od nerđajućeg čelika, unutar kojeg se nalazi drugi cilindar (2). U ovaj cilindar se kontinuirano uvode azotna kiselina i amonijak. Azotna kiselina se dodaje sa razbrizgavanjem - putem razbrizgivača (3). Unutrašnji prostor cilindra (2) služi kao neutralizacioni prostor aparata, a prostor između spoljašnjeg i unutrašnjeg cilindra - kao isparivački deo. Odvod toplote iz zone reakcije se vrši preko unutrašnjeg zida. Kontrola temperature u reakcionom prostoru, važna je ne samo zbog uparavanja vode, već i zbog zaštite dobijenog nitrata od termičkog razlaganja.



Sl. IV-1. Zavisnost koncentracije rastvora NH_4NO_3 od koncentracije azotne kiseline, na različitim temperaturama: 1) 70°C, 2) 50°C, 3) 20°C, 4) bez korišćenja toplote reakcije.

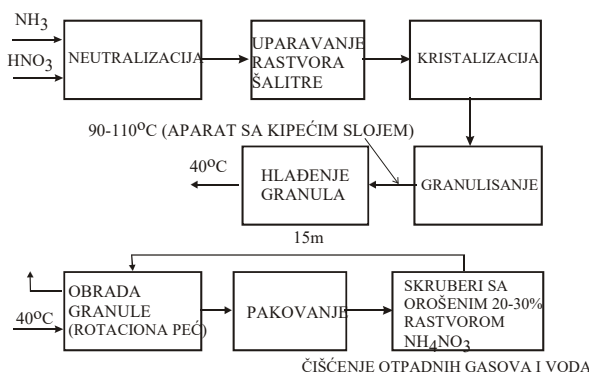


SI. IV-2. Šema proizvodnje NH_4NO_3 sa uparavanjem vode:

- 1) telo neutralizatora, 2) unutarnji cilindar, 3) distributer azotne kiseline, 4) hidraulični ventil, 5) doneutralizator, 6) trodelni vakuum-isparivač, 7) separator, 8) komora za granulaciju, 9) transporter, 10) barometarski kondenzator, 11) barometarski ventil.

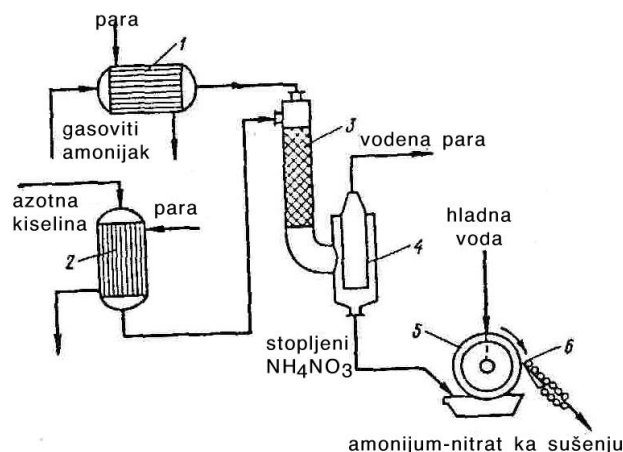
Para, koja se izdvoji uparavanjem, dolazi dalje kao nosač toplote, a rastvor amonijum-nitrata, prosečne koncentracije oko 70% NH_4NO_3 se izvodi preko hidrauličnog ventila u doneutralizator (5), a zatim ide na vakuum - postrojenje za uparavanje (6). U doneutralizatoru se slabo kiseli rastvor dodatno neutrališe amonijakom. Vakuumparivač se zagrijava pomoću pare iz neutralizatora i koncentracija rastvora NH_4NO_3 dovodi do 98-99% NH_4NO_3 . Pri tome se obrazuje rastop šalitre (pulpa), koji se kroz separator (7) uvodi u granulacionu komoru (8). Granulisanje šalitre se vrši razbrizgavanjem pulpe pomoću rotacionog diska unutar komore visine 30-35 m. Padajući naniže, kapi pulpe se zaustavljaju na pregradama u vidu granula, ohlađenih strujom vazduha, koji se uduvava kroz duvnice u donjem delu komore. Granule, zatim, dospevaju na horizontalni transporter (9), odakle idu na sušenje i pakovanje.

Na slici IV-3., data je principijelna blok-šema za dobijanje NH_4NO_3 sa uparavanjem vode:



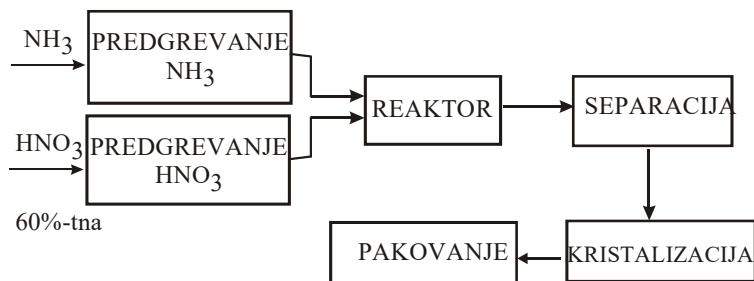
SI. IV-3. Dobijanje NH_4NO_3 sa uparavanjem vode.

Drugi postupak se, kao što je napomenuto, odnosi na postupak bez uparavanja, a bazira na brznoj interakciji u reaktoru pod pritiskom od 0,4 MPa, prethodno predgrijanog NH_3 i 60%-tne HNO_3 . Tipična šema proizvodnje je prikazana na sl.IV-4.:



Sl. IV-4. Šema proizvodnje NH_4NO_3 bez uparavajućim postupkom:

- 1) predgrijač amonijaka, 2) predgrijač azotne kiseline, 3) reaktor, 4) separator, 5) kristalizator, 6) nož.



Sl. IV-5. Dobijanje NH_4NO_3 bez uparavanja.

Na slici IV-5., data je principijelna blok-šema za dobijanje NH_4NO_3 bez uparivanja pod pritiskom od 0,4 MPa.

Radi poboljšanja fizičkih osobina svrsishodno je pripremiti mešana đubriva. Mešanjem amonijačne šalitre sa krečom, amonijum-sulfatom, dobija se krečna - amonijačna šalitra i amonijum-sulfatnitrat. Na osnovu amonijačne šalitre dobijaju se, takođe, tečna đubriva, rastvaranjem šalitre u tečnom amonijaku ili amonijačnoj vodi.

IV 3. Proizvodnja karbamida - $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$

IV 3.1. Osobine i primena karbamida

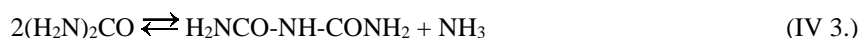
Karbamid $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$ je kristalna supstanca bele boje, koja sadrži 46,6% azota. Njegova temperatura topljenja je $132,7^\circ\text{C}$, a gustina 1335 kg/m^3 . Karbamid se proizvodi u

granulama ili u kristalnom obliku. Inače, karbamid se dobro rastvara u vodi i tečnom amonijaku. Njegova rastvorljivost u vodi, na 20°C iznosi 51,83 mas.%, a na 95°C - 87 mas.%. Rastvaranje karbamida u vodi se odvija uz utrošak toplote, a kristalizacija iz rastvora teče sa izdvajanjem toplote.

Higroskopnost karbamida je znatno niža od higroskopnosti amonijačne šalitre, i iznosi 81,8-62,5% za promenu temperature od 10-50°C.

Granulisani karbamid, koji se isporučuje kao đubrivo, sadrži 0,2-0,3% vlage i praktično nema slepljivosti (slepljivanja čestica jedne s drugom).

Pri zagrevanju vodenih rastvora karbamida iznad 100°C, protiče reakcija razlaganja karbamida, uz izdvajanje biureta i amonijaka:



Karbamid je visoko koncentrovano (bezbalastno) azotno đubrivo. Bakterijama iz zemlje, on se u početku transformiše u amonijum-karbonat, a zatim nitrifikuje. Dakle, karbamid je fiziološki kiselo đubrivo.

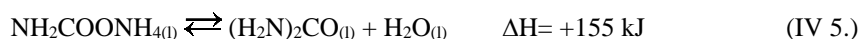
Karbamid se primenjuje za sledeće kulture: karfiol, kukuruz, cveklu i ren. Karbamid se primenjuje i kod životinja: on se može dodavati kod krmljenja krupne rogate stoke i ovaca, radi povećanja sadržaja deficitarnih belančevina. Primenjuje se i u farmaceutskoj industriji.

IV 3.1. Teorijski principi proizvodnje karbamida

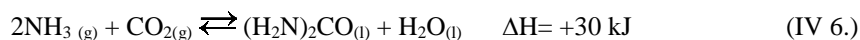
Glavne sirovine za proizvodnju karbamida su amonijak i ugljen-dioksid. Proizvodnja se odvija u dva stadijuma: u prvom stadijumu se vrši sinteza NH_3 i CO_2 , a u drugom - destilacija produkata sinteze i prerade rastvora karbamida, dobijenih pri destilaciji, u gotovi produkt. U prvom stadijumu, dolazi do obrazovanja karbamata:



U drugom stadijumu dolazi do dehidratacije karbamata i obrazovanja karbamida:



Dakle, sumarna reakcija sinteze karbamida ima oblik:



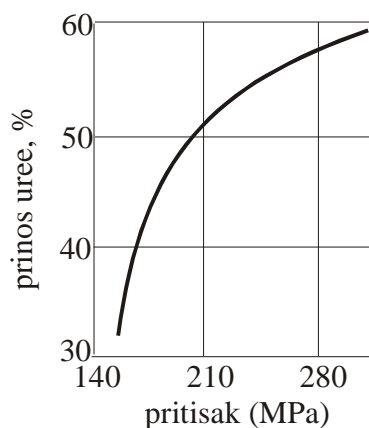
(g) - označava gasnu fazu

(l) - označava tečnu fazu

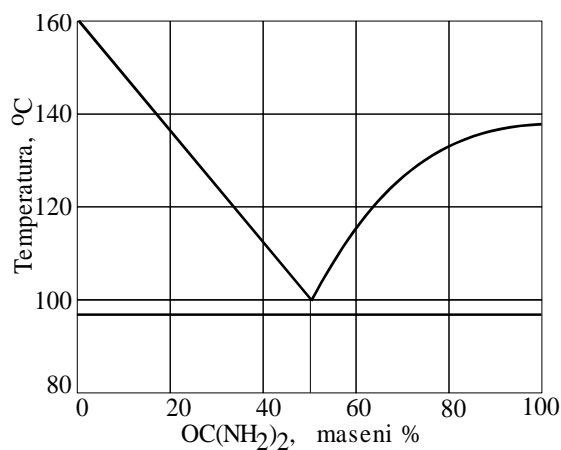
U celini posmatrano dobijanje karbamida je heterogeni proces u sistemu gas-tečnost, koji protiče u kinetičkoj oblasti. Limitirajući stadijum brzine procesa je dehidratacija karbamata. Posmatrajući ravnotežu u reakcijama (IV 4.) i (IV 5.), vidi se da su ravnotežne koncentracije i brzine procesa određene temperaturom, pritiskom i odnosom smeše $\text{NH}_3:\text{CO}_2$; kao i količinom vode u smeši. Pošto amonijum-karbamat ima veliki napon pare, a osim toga reakcija sinteze protiče sa smanjenjem zapremine gasa, onda ravnotežni prinos karbamida raste sa povećanjem pritiska (sl.IV-6.). Brzina procesa i stvarni prinos karbamida se, takođe, povećavaju sa povećanjem pritiska, zbog povećanja pokretačke sile procesa - povećanja koncentracije polaznih reaktanata.

Reakcija obrazovanja karbamata, na atmosferskom pritisku i običnoj temperaturi teče veoma sporo. Taj proces se ne može mnogo ubrzati povećanjem temperature, jer je amonijum-karbamat nestabilno jedinjenje i lako se razlaže na NH_3 i CO_2 . Tako, na primer, na $57\text{-}59^\circ\text{C}$, napon pare NH_3 i CO_2 nad tečnim karbamatom je jednak atmosferskom pritisku $0,1\text{ MPa}$, dok na 175°C on iznosi $17,5\text{ MPa}$. Prema tome, reakciju obrazovanja karbamata treba izvoditi na povišenim pritiscima ($18\text{-}20\text{ MPa}$), kojima odgovara temperatura od $160\text{-}170^\circ\text{C}$.

Kako sledi iz jednačine reakcije (IV 4.), u procesu sinteze karbamida egzistiraju tečna i gasovita faza. Obrazovanje karbamida iz karbamata teče dosta intezivno u tečnoj fazi, a u koloni za sintezu treba stvoriti uslove za egzistiranje tečne faze. Informacija o tome se može dobiti iz dijagrama stanja karbamid-karbamat, koji je prikazan na sl.IV-6.:



Sl. IV-6. Zavisnost prinosa karbamida od pritiska.

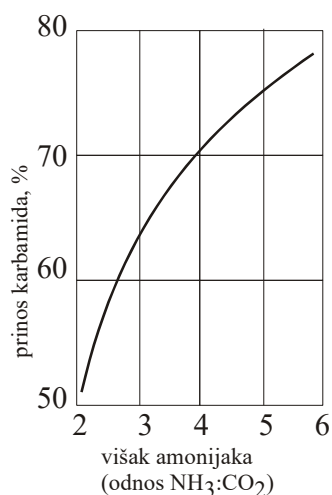


Sl. IV-7. Dijagram stanja sistema karbamat-karbamid.

Iz sl.IV-7., se vidi da je minimalna temperatura mogućeg postojanja karbamata i karbamida u tečnom stanju eutektička temperatura (oko 98°C).

Reakcija obrazovanja karbamida iz karbamata ide uz utrošak toplote (jed.IV 5.), pa sa porastom temeprature procesa raste ravnotežni prinos karbamida. Ispitivanja su pokazala da se maksimalan stepen preobražaja karbamata u karbamid postiže na 220°C. Pri tome, ravnotežni pritisak procesa (kada je višak amonijaka 100%) iznosi 33,3 MPa. Ustanovljeno je da višak amonijaka iznad stehiometrijskog sastava povećava ravnotežni stepen preobražaja (sl.IV-8.).

U industriji, sinteza karbamida se obično izvodi na 180-200°C i pritisku 18-20 MPa i pri 100%-tnom višku amonijaka. Primena većih pritisaka je ograničena pojačanom korozijom aparature.

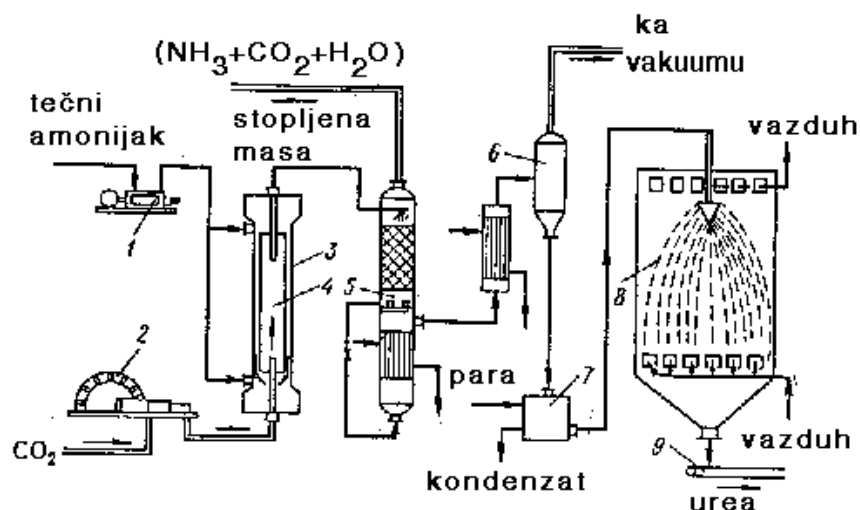


Sl. IV-8. Zavisnost prinosa karbamida od odnosa NH₃:CO₂ (t=180-200°C, p=18-20 MPa).

IV 3.2. Tehnološka šema proizvodnje

Normalno je očekivati, da se u karbamid transformišu deo smeše NH₃ i CO₂. Prema tome, u tehnološkim šemama treba predvideti njihov povraćaj u proces ili posebnu preradu. Kada se vrši povraćaj smeše u proces, onda se radi o cikličnoj - povratnoj šemi procesa. Ako se, pak, zaostala smeša prerađuje u amonijačnu šalitr, ili druge soli, onda je tehnološka šema otvorena.

Uprošćena šema proizvodnje karbamida prikazana je na sl.IV-9. Sinteza se izvodi u koloni za sintezu (3), Izrađenu od legiranog čelika. Unutar kolone nalazi se cilindar (4), koji ima zadatak da zaštiti sud visokog pritiska od agresivne reakcione sredine. Tečni amonijak se pomoću pumpe (1) dostavlja u međuprostor između unutrašnjeg (4) i spoljašnjeg cilindra (3) koji, oblivajući celu površinu, vrši zaštitu čeličnog cilindra od agresivnog dejstva ugljen-dioksida.

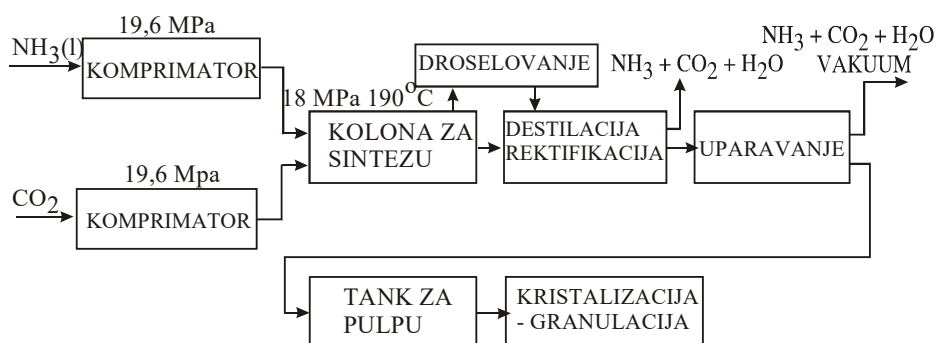


SI. IV-9. Šema proizvodnje karbamida:

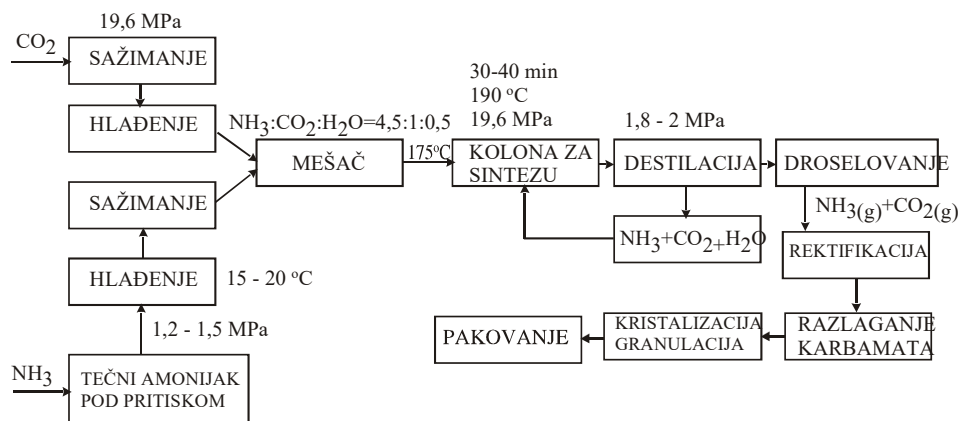
- 1) pumpa, 2) kompresor, 3) kolona za sintezu, 4) unutrašnja reakciona komora, 5) destilaciona kolona, 6) evaporator, 7) tank za pulpu, 8) granulaciona kolona, 9) transporter.

Ugljen-dioksid se pomoću kompresora (2) ubacuje u unutrašnji prostor cilindra (4).

Kolona radi po režimu klipnog proticanja. Pulpa karbamida se odvodi preko gornjeg dela kolone - droseluje do atmosferskog pritiska i usmerava u kolonu za destilaciju (5). U ovoj koloni se iz rastvora karbamida uparava amonijak i produkti razlaganja karboamonijačnih soli. Rastvor karbamida - pulpa se odvodi u aparat za uparavanje - evaporator (6). Deo kondenzata se odvodi iz evaporatora u tank za pulpu (7), a zatim u komoru za granulaciju; gde se raspršena pulpa hladi - suši pomoću duvnica za vazduh, smeštenih na dnu komore za granulaciju. Blok-šema data je na slici IV-10.:

SI. IV-10. Dobijanje karbamida $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$.

Nakon destilacije, gasna smeša sadrži NH_3 , CO_2 i H_2O pare, pa ista može biti ponovo vraćena u proces - kolonu za sintezu, pošto se prethodno komprimuje u kompresoru do pritiska jednakog onom u koloni za sintezu (sl.IV-11.). Vrlo često, ovakav način recikliranja nije ekonomski isplativ, te se, gasna smeša nakon destilacije radije koristi za proizvodnju amonijačne šalitre.



Sl. IV-11. Dobijanje karbamida – blok-šema sa potpunim tečnim reciklom.

IV 4. Proizvodnja amonijum-sulfata $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

IV 4.1. Osobine i primena $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Amonijum-sulfat je bezbojna kristalna materija, rombične forme. U poređenju sa drugim azotnim đubrivima amonijum-sulfat je najmanje higroskopan. Tako, njegova higroskopna tačka na 20°C iznosi 81%, za karbamid ona je 80%, a za amonijačnu šalitrnu 66,9%. Sadržaj azota u hemijski čistoj soli iznosi 21,2%. Amonijum-sulfat je rastvoran u vodi, koja se vrlo malo menja u granicama od $0-120^\circ\text{C}$. Zagrevanjem iznad 100°C , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ postepeno prelazi u kiselu so NH_4HSO_4 , a na 513°C se potpuno razlaže na NH_3 , H_2SO_4 , SO_2 , N_2 i H_2O . Inače, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ je fiziološki kiselo đubrivo. Zbog njegove male higroskopnosti, pogodan je za oblasti sa toplom i vlažnom klimom.

IV 4.2. Postupak proizvodnje $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Analogno amonijačnoj šalitri, amonijum-sulfat se dobija pri neutralizaciji sumporne kiseline sa gasovitim amonijakom:

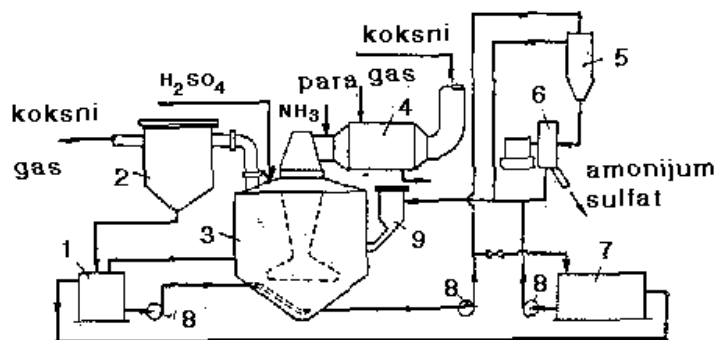


Kako se obično koristi 78%-tna H_2SO_4 , onda se toplota reakcije troši na uparavanje vode, unete sa sumpornom kiselinom.

U industriji, amonijum-sulfat se može dobiti neutralizacijom sumporne kiseline sa amonijakom iz koksnog gasa, ili pomoću sintetičkog amonijaka. Kokсни gas, dobijen pri koksovanju uglja, sadrži $7-10 \text{ g/m}^3$ amonijaka (0,9-1,2 zapr.%), a takođe smolu i pare aromatičnih ugljovodonika.

Na koksno-hemijskim postrojenjima (sl.IV-12.), obično se primenjuje poludirektni postupak prerade amonijaka u $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Po ovom postupku, za izdvajanje smola iz koksnog gasa, gas se mora ohladiti do 30°C . Dobijeni kondenzat se raslojava: gornji sloj se sastoji iz vode koja sadrži amonijak, a donji od smole. Nadsmolna voda se obrađuje krečnim mlekom, tako da se iz nje izdvaja gasoviti amonijak i vodena para, koji se zatim, koriste za sintezu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Toplota neutralizacije sumporne kiseline sa amonijakom, zbog toga što se radi o nedovoljno koncentrovanom amonijaku, nije dovoljna za uparavanje vode iz rastvora. Zbog toga se, u saturator - uređaj u kome se vrši proces neutralizacije, dovodi dodatna količina toplote sa koksnim gasom, koji se predgreva na $60-80^\circ\text{C}$.



Sl. IV-12. Šema saturacionog procesa dobijanja amonijum-sulfata:

- 1) cirkulacioni boks, 2) hvatač gasa, 3) saturator, 4) predgrevač gasa,
- 5) sabirnik kristala, 6) centrifuga, 7) sabirnik - rezervoar, 8) pumpe, 9) prihvatni sud.

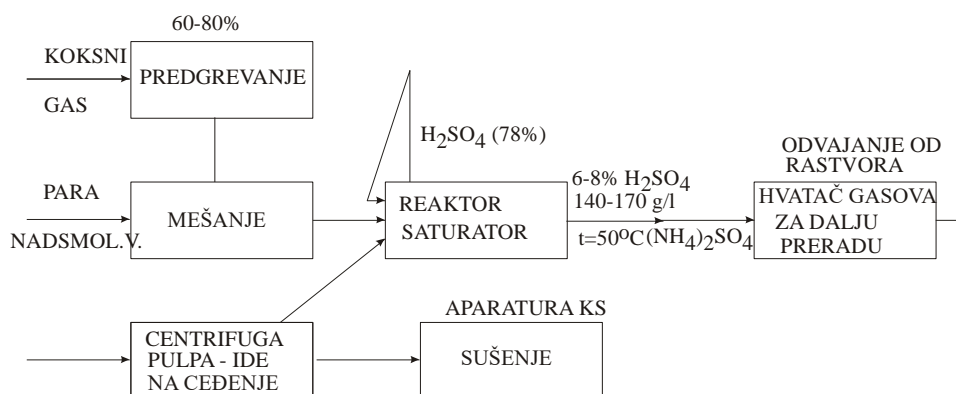
Dakle, koksni gas se zagreva vodenom parom u predgrevaču (4) na $60-80^\circ\text{C}$. Zatim se gas meša u para-amonijačnu smešu, dobijenu pri preradi nadsmolne amonijačne vode, i smeša dostavlja u saturator (3). U saturator se kontinuirano uvodi 78%-tna H_2SO_4 , a iz prihvatne komore - suda (9) matični rastvor posle centrifugiranja pulpe u centrifugi (6). Koksni gas barbotira kroz sloj rastvora. Sadržaj slobodne sumporne kiseline posle neutralizacije u saturatoru iznosi 6-8%, a sadržaj vezanog amonijaka u rastvoru iznosi 140-170 g/l.

Za dobijanje krupnih kristala, u saturatoru se mora održavati temperatura oko 50°C . Posle ispiranja amonijaka, koksni gas prolazi kroz hvatač (2), gde se odvaja od čestica rastvora i kao takav koristi dalje za sintezu amonijaka ili za zagrevanje peći.

Pulpa, koja je obrazovana u saturatoru, sadrži i rastvor i kristale $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Nakon centrifugiranja (6), matični rastvor se šalje u prijemni sud (9), a iz njega vraća ponovo u saturator (3). Produkt koji izlazi iz centrifuge sadrži 2-3% vlage, pa se mora osušiti u sušnici. Najbolje je da se sušenje izvodi u aparatima sa kipećim slojem. Ravnomerna koncentracija H_2SO_4 se obezbeđuje cirkulacijom kiseline iz rezervoara (1).

Saturator je čelični cilindar, sa prečnikom 6,25 m i visinom 9,47 m, sa koničnim vrhom i dnom. U njegovom centralnom delu, nalazi se barbotažna cev, koja na jednom kraju ima barbotažno zvono - konus, koji obezbeđuje tangencionalnu raspodelu sumporne kiseline. Proizvodnost saturatora iznosi 40-45 hiljada m³ gasa na 1 čas.

Na slici IV-13., data je principijelna blok-šema za dobijanje amonijum-sulfata saturacionim postupkom:



SI. IV-13. Principijelna blok-šema saturacionog procesa dobijanja $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Pitanja i zadaci:

1. Sastaviti tablicu sledećeg oblika

Azotno đubrivo	Sadržaj N, %	fizička svojstva	sirovine	hemijska šema proizvodnje

Odgovor:

Azotno đubrivo	sadržaj N, %	fizička svojstva	sirovine	hemijska šema proizvodnje
Amonijačna šalitra NH_4NO_3	35%	<ul style="list-style-type: none"> - bela kristalna supstanca - dobro rastvorna u vodi, velike higroskopnosti - nekoliko kristalnih modifikacija (sležljivost) - fiziološki kiselo đubrivo 	NH_3 tečni, HNO_3 50-60%	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow$ $\rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$ <ul style="list-style-type: none"> - dobijeni rastvor se uparava i zatim granulira
Urea $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$	46,6%	<ul style="list-style-type: none"> - kristalna supstanca bele boje - dobro se rastvara u vodi - manje je higroskopna od NH_4NO_3 - nema sležljivosti - fiziološki kiselo đubrivo 	NH_3 tečni CO_2 gas	$2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NCOONH}_4(\text{l}) \rightleftharpoons$ $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Amonijum-sulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	21,2%	<ul style="list-style-type: none"> - bezbojna kristalna supstanca rombične forme - najmanje higroskopnosti od azotnih đubriva - rastvoran u vodi - fiziološki kiselo đubrivo 	H_2SO_4 (78%) i $\text{NH}_3(\text{g})$	$2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{aq})$ rastvor se uparava i granulira

2. Azotnu kiselinu koje koncentracije je celishodno koristiti za proizvodnju amonijačne šalitre?

Odgovor:

Očigledno razblaženu, a ne koncentrovanu jer je ona znatno jeftinija. Osim toga, ona je stabilnija pri zagrevanju. Kao što znate, razblaženi rastvori azotne kiseline se proizvode u različitim koncentracijama. Bolje je primeniti 60%-tnu azotnu kiselinu od 50%-tne, jer je u prvom slučaju potrebno ispariti manju količinu vode.

3. U kom odnosu treba uvesti u aparat polazne sirovine za proizvodnju NH_4NO_3 ?

Odgovor:

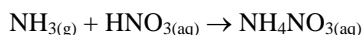
Izgleda da nema razloga za odstupanje od stehiometrijskog odnosa, tj., na 1 mol amonijaka treba dodati 1 mol azotne kiseline. Međutim, azotnu kiselinu je bolje uvesti u malom višku, da bi se obezbedilo potpuno vezivanje amonijaka, a neutralizacija viška azotne kiseline se izvodi u odvojenom aparatu.

4. Na kojoj temperaturi treba izvoditi reakciju dobijanja NH_4NO_3 ?

Odgovor:

Proces se može izvesti na relativno visokim temperaturama ne plašeći se razlaganja nastalog amonijum-nitrata, zato u toku reakcije nije potrebno hladiti reakcionu smešu. Takav zaključak navodi na misao o korišćenju toplote reakcije za isparavanje vode neposredno u reaktoru. Ako se toplota reakcije ne odvodi, u reaktoru se dostiže temperatura od oko 120°C . Takav reaktor je parni kotao, ali sa razlikom od običnog jer njemu nije potrebno ni gorivo ni ložište. U reaktoru se može održavati i viša temperatura, pri čemu isparava više vode i dobija se koncentrovaniji rastvor amonijačne šalitre. Za tako nešto, amonijak i azotnu kiselinu koji ulaze u reaktor je potrebno zagrejati vodenom parom koja se obrazuje u reaktoru.

5. Izračunati koncentraciju vodenog rastvora amonijačne šalitre koji nastaje pri neutralizaciji amonijaka 60%-tnom azotnom kiselinom, ako u toku procesa voda ne isparava. Koliko vode je isparilo ako je pri korišćenju kiseline iste koncentracije dobijen 84%-tni rastvor šalitre?

Rešenje:

rastvor šalitre

$$\frac{m \cdot 0,6 \cdot \frac{80}{63}}{m + 0,6 \cdot m \cdot \frac{17}{63}} = \frac{\frac{48}{63}}{\frac{63 + 10,2}{63}} = \frac{48}{73,2} \approx 0,6557 \Rightarrow 65,57\% \quad \begin{array}{l} \text{koncentracija} \\ \text{dobijenog} \\ \text{rastvora } \text{NH}_4\text{NO}_3 \end{array}$$

$$\frac{m \cdot 0,6 \cdot \frac{80}{63}}{m + 0,6 \cdot m \cdot \frac{17}{63} - 0,4 \cdot m} = 0,84$$

$$\frac{\frac{48}{63}}{\frac{63 + 10,2 - 25,2\omega}{63}} = 0,84$$

$$48 = 61,488 - 21,168\omega \Rightarrow \omega = 0,6372$$

$$\Rightarrow \omega = 63,72\% \text{ od ukupne vode je isparilo}$$

6. Koje su operacije neophodne da se iz rastvora NH_4NO_3 dobiju čvrste sferne granule određene kristalne modifikacije?

Odgovor:

Masa rastvora se deli na kapi odgovarajućih dimenzija i podešavaju se uslovi za hlađenje granula do temperature niže od $32,3^\circ\text{C}$. Prva od tih operacija povezana sa delimičnim hlađenjem se najčešće izvodi granulacijskim tornjevima. Granulacijski toranj ima više od 10 m u prečniku i visinu do 100 m, a izgrađen je od armiranog betona, iznutra obloženog ciglom koja je otporna prema kiselinama ili tankom aluminijumskom folijom, ili je izgrađen od aluminijuma. Rastvor neprekidno ulazi u brzo-rotacionu korpu po čijoj se bočnoj strani nalazi nekoliko hiljada otvora. Odozgo se u toranj uvodi vazduh. Kapi rastvora se pri padu hlade i stvrdnjavaju obrazujući sfernu formu granula. Međutim, njihova temperatura je još znatno viša od potrebne.

7. Koja je optimalna temperatura procesa dobijanja uree iz NH_3 i CO_2 ?

Odgovor:

Pri povišenju temperature ravnoteža reakcije dehidracije karbamata se pomera u stranu nastajanja uree i ravnotežni prinos raste. Brzina reakcije se takođe povećava pri povišenju temperature. Zato je optimalna temperatura na $180\text{-}200^\circ\text{C}$, na kojoj druge sporedne reakcije protiču veoma malom brzinom. Pri višim temperaturama se jako pojačava korodirajuće dejstvo reagenasa na konstrukcione materijale. Na osnovu fizičko-hemijskih parametara procesa dehidracije sledi da izbor temperature određuje pritisak: za smeštanje ravnoteže i povećanje brzine reakcije na navedenoj temperaturi neophodno je održavati pritisak na 20 MPa.

8. U kom odnosu treba uzeti polazna jedinjenja pri sintezi karbamida?

Odgovor:

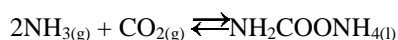
Iz fizičko-hemijskih karakteristika reakcije $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{l})$ sledi da je reakciju celishodno izvoditi u prisustvu viška amonijaka. Praktično se radi sa smešom gasova koja sadrži 4 mola amonijaka na 1 mol ugljenik(IV)-oksida. Pri odabranim uslovima polazna jedinjenja se prevode u potpunosti u konačni proizvod. U prvim fabrikama za sintezu karbamida neizreagovani amonijak je hvatan, npr., azotnom kiselinom. Značajno racionalnija je šema u kojoj (analogno šemi sinteze amonijaka) reagensi kruže u zatvorenom ciklusu.

9. Opisati građu kolone za sintezu uree i dalju obradu izlaznih jedinjenja.

Odgovor:

Građa kolone za sintezu uree je ista kao i kod kolone za sintezu amonijaka. To je cilindrični sud debelih zidova. Da bi se zaštitili zidovi korpusa (tela suda) od dejstva

reakcione smeše i od pregrevanja u unutrašnjost kolone se smeštaju dva cilindra od hrom-nikl-molibden čelika koji je otporan na uslove procesa. Tečni amonijak se penje naviše u prstenastom prostoru između tela kolone i spoljašnjeg cilindra, zatim se spušta prstenastim prostorom između spoljašnjeg i unutrašnjeg cilindra i stupa u reakcioni prostor. Za regulaciju temperature deo amonijaka je moguće uvesti neposredno u prstenasti prostor između cilindara. Odozgo se u kolonu uvodi CO₂ i vodeni rastvor soli. Da bi se dobro izmešali reagensi u nižem delu kolone su postavljene horizontalne pregrade sa otvorima. Iz kolone za sintezu izlazi smeša jedinjenja koja se sastoji iz uree, vode, karbamata i neizreagovanih gasova. Da bi se oni razdvojili i dobio vodeni rastvor karbamida, potrebno je sniziti pritisak. Zahvaljujući tome ravnoteža reakcije



se pomera u stranu nastajanja amonijaka i CO₂. Da bi se završio taj proces i udaljšio višak NH₃, potrebno je zagrejati smešu. Tečna faza tada postaje 70%-tni rastvor karbamida. Taj rastvor se uparava do 99,8% OC(NH₂)₂ i nastali rastvor se granulira.

10. Poznato je da vodeni rastvori soli mogu imati pH>7, pH<7 i pH≈7. Eksperimentalno je utvrđeno da pri unosu u neutralno zemljište rastvora nekih đubriva dolazi do promene pH tog zemljišta i to: amonijum-hlorid - pH se jako smanjuje; natrijumkalijumhlorid - pH se smanjuje; kalcijum-nitrat - pH se povećava. Uporediti kako se ponašaju navedena đubriva u vodi i zemljištu. Navedite razlog različitog ponašanja. Koja od soli amonijum-hlorid ili -nitrat menja kiselost zemljišta i zašto? Kako utiče na kiselost zemljišta unošenje kalijum-nitrata? Predložiti najbolji način za kompenzaciju promene kiselosti pri unosu u zemljište kalcijum-nitrata.

Odgovor:

Ponašanje soli u vodenim rastvorima:

Amonijum-hlorid hidrolizuje: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ (pH<7); natrijumkalijum-hlorid, kao i kalcijum-nitrat ne hidrolizuju (pH≈7).

Ponašanje soli u zemljištu:

Amonijum-hlorid - jone NH₄⁺ asimiliraju biljke, a njih "kompenzuju" H⁺ joni - pH se snižava;

Natrijumkalijum-hlorid - jone K⁺ asimiliraju biljke, pa se i oni "kompenzuju" sa H⁺ jonima - pH se snižava, ali manje nego u slučaju NH₄Cl jer katjone Na⁺ biljke slabo asimiliraju;

Kalcijum-nitrat - jone NO₃⁻ asimiliraju biljke i zamenjuje ih OH⁻ jonima - pH raste.

NH₄Cl više menja kiselost zemljišta od NH₄NO₃ jer biljke asimiliraju kod NH₄Cl samo katjone. Amonijum-nitrat daje biljkama i katjone i anjone. Pošto se NH₄⁺ joni brže asimiliraju zemljište je slabo kiselo. Primena KNO₃ ne menja kiselost zemljišta (biljke asimiliraju i katjone i anjone). Da bi se kompenzovala promena kiselosti zemljišta (povećanje pH) kao posledicu primene Ca(NO₃)₂ treba uneti drugo đubrivo u zemljište koje ga zakišeljiva.

11. Analizom mineralnog đubriva - koje je smeša amonijum-sulfata i amonijum-nitrata, mase 1,560 g najpre je određen ukupan sadržaj azota tako što je sav azot preveden u oblik amonijaka i iz obe soli predestilovan u 50 cm³ 0,2625 M rastvora H₂SO₄, a zatim je višak kiseline istitrovan sa 6,40 cm³ 0,3750 M rastvora NaOH. U drugu odvagu đubriva mase 1,370g dodato je 50 cm³ 0,3750 M rastvora NaOH i nakon

istiskivanja $\text{NH}_3(\text{g})$ višak NaOH je istitrovan sa $7,14 \text{ cm}^3$ $0,2625 \text{ M}$ rastvora H_2SO_4 .
Izračunati maseni udeo (u %) NH_4NO_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u uzorku.

Rešenje:

$$-\left(\frac{1,560 \omega_1}{80} \cdot 2 + \frac{1,560 \omega_2}{132} \cdot 2\right) + 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,525 = 6,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,3750$$

$$\frac{\omega_1}{80} + \frac{\omega_2}{132} = 7,6442 \cdot 10^{-3}$$

$$-\left(\frac{1,370 \omega_1}{80} + \frac{1,370 \omega_2}{132} \cdot 2\right) - 7,14 \cdot 10^{-3} \cdot 0,525 = -50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,375$$

$$\frac{\omega_1}{80} + \frac{\omega_2}{66} = 1,095 \cdot 10^{-2}$$

$$\Rightarrow \omega_1(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 34,71\%$$

$$\Rightarrow \omega_2((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 43,64\%$$

V TEHNOLOGIJE FOSFORNIH ĐUBRIVA

V 1. Sirovine, osobine i primena fosfornih đubriva

V 1.1. Osobine

Fosforna đubriva, u zavisnosti od njihovog sastava, u različitom stepenu su rastvorna u zemlji, pa se različito i apsorbuju biljkama. Po stepenu rastvorljivosti, fosforna đubriva se dele na rastvorna u vodi, koja se apsorbuju rastinjem, i nerastvorna fosforna đubriva - fosfati.

Važna osobina fosfornih đubriva je njihova rastvorljivost u vodi i standardnim rastvorima, koji imaju približno istu kiselost, kao i prirodni rastvori u zemlji. U vezi sa tim, razlikujemo sledeće grupe đubriva:

1. rastvorna u vodi, gde spada veći broj fosfornih đubriva (superfosfati);
2. citratno rastvorna, gde spadaju fosforna đubriva rastvorna u amonijačnim rastvorima limunove kiseline: precipitat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bezfluorni kalcijum-fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$), itd.;
3. limunorastvorna fosforna jedinjenja, koja su rastvorna u 2%-tnom rastvoru limunove kiseline (bezfluorni fosfati i fosfatna šljaka ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$));
4. slabo rastvorna, gde spada fosforno brašno $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$.

Stepen rastvorljivosti fosfornih đubriva zavisi od osobina sirovina i postupka dobijanja. Pre svega, zavisi o kakvom se vidu - praškastom ili granulisanom, isporučuje đubrivo. Citratno - rastvorna i limuno-rastvorna đubriva se isporučuju u vidu praha, a vodo-rastvorna u vidu granula.

Glavne vrste prostih fosfornih đubriva su prosti i dvojni superfosfati [$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], koji se razlikuju po sadržaju fosfora (P_2O_5). Zbog toga što ne sadrži balastni fosforni gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), dvojni superfosfat sadrži 40-50% P_2O_5 , tj., 2-3 puta više od prostog superfosfata (14-20% P_2O_5).

V 1.2. Sirovine

Glavne sirovine za proizvodnju elementarnog fosfora, fosfornih đubriva i drugih jedinjenja fosfora su prirodne rude - fosfati: apatiti i fosforiti. Apatiti su vulkanskog porekla. Oni se formiraju u procesu kristalizacije rastopljene magme. Fosforiti su rude sedimentnog porekla, formirane istovremenim taloženjem u morima i okeanima apatita, silicijum-dioksida, hidroksida gvožđa i aluminijuma, kalcijum-karbonata, magnezijum-karbonata i raznih produkata šumskog drveća. Time se objašnjavaju razlike u strukturi i mineraloškom sastavu apatita i fosforita.

U apatitima, fosfor se nalazi u vidu minerala apatitne grupe, sa opštom formulom $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, gde X može biti fluor, hidroksilna grupa ili hlor. Najrasprostranjenije u prirodi je fluorapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ili skraćeno $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. On obrazuje poluprovodne kristale, nepravilne forme, zelenkaste boje. Deo kalcijuma u kristalnoj rešeci se može izomorfno zameniti sa težim atomima stroncijuma, kao i nekim retkim zemljama. Zbog toga je sadržaj P_2O_5 u prirodnim apatitima niži od teorijskog. Hemijski sastav fluorapatita

je sledeći: 42,22% P₂O₅, 55,59% CaO, 3,77% F. Prirodni mineral obično sadrži 40,7% P₂O₅ i 2,8-3,4 % F.

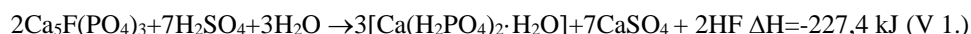
Osim prirodnog apatita, u sastav apatitnih ruda ulaze primese nekih nefosfatnih minerala - uglavnom nefelin 3Na₂O·K₂O·4Al₂O₃·9SiO₂, kao i neki drugi minerali. To je razlog da se fosfatne sirovine podvrgavaju obogaćivanju, kako bi se povećao sadržaj P₂O₅ u koncentratu. Uglavnom se primenjuje flotaciono obogaćivanje.

V 1.3. Proizvodnja prostog superfosfata

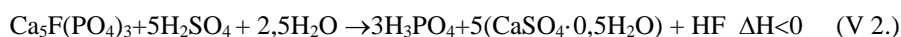
Sušтина proizvodnje prostog superfosfata sastoji se u razlaganju prirodnog fluorapatita, nerastvornog u vodi i rastvorima u zemlji, u rastvorna jedinjenja, uglavnom kalcijum-dihidrogenfosfat Ca(H₂PO₄)₂. Tehnološki proces se sastoji iz sledećih osnovnih operacija:

1. mešanja usitnjenog fosfata sa sumpornom kiselinom;
2. kristalizacije superfosfatne pulpe u komorama;
3. dozrevanja superfosfata na skladištu;
4. neutralizacija i granulisanje.

Razlaganje fluorapatita sa sumpornom kiselinom je složeni, višefazni heterogeni proces, koji se može predstaviti sledećom jednačinom:

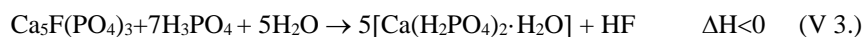


Praktično u procesu proizvodnje prostog superfosfata, razlaganje fluorapatita protiče u dva stadijuma. U prvom stadijumu, oko 70% apatita reaguje sa sumpornom kiselinom, pri čemu se obrazuje fosforna kiselina i poluhidrat kalcijum-sulfata:



Ova reakcija počinje odmah posle mešanja fluorapatita i sumporne kiseline, a završava se kroz 20-40 min. Pri tome, temperatura u reakcionom prostoru se podiže do 110-120°C. U prvom stadijumu, dakle, utroši se celokupna sumporna kiselina.

U drugom stadijumu, dolazi do razlaganja zaostalog fluorapatita sa tek stvorenom fosfornom kiselinom, po reakciji:



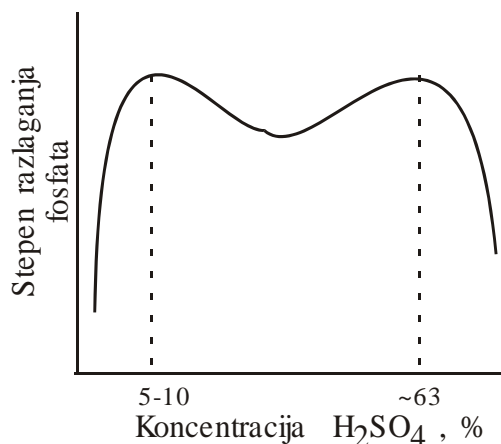
Za razliku od kalcijum-sulfata (reakcija V 2.), obrazovani kalcijum-dihidrogen fosfat, po reakciji (V 3.), ne pada u talog, već se u početku nalazi u rastvoru. On se postepeno zasićuje rastvorom fosforne kiseline i počinje da kristališe u vidu Ca(H₂PO₄)₂·H₂O, u trenutku kada je rastvor zasićen. Reakcija (V 3.) protiče znatno sporije od reakcije (V 2.), što se objašnjava niskom aktivnošću fosforne kiseline i kristalizacijom čvrste faze. Proces "dozrevanja" počinje u superfosfatnim komorama i traje od 5-20 dana, čuvanjem superfosfata na skladištu, tj. u bunkeru.

Brzina razlaganja fluorapatita (fosfata) zavisi od koncentracije sumporne kiseline, temperature procesa i stepena usitnjenosti fluorapatita. Stehiometrijska norma sumporne kiseline, prema sumarnoj jednačini (V 1.) iznosi 63,47 kg 100%-tne H₂SO₄ na 100 kg sirovine. Da bi se ubrzao proces razlaganja, potrebno je uzeti kiselinu u višku, bar 68-72 kg.

Koncentracija sumporne kiseline bitno utiče na brzinu razlaganja fosfata. Ona određuje ne samo aktivnost kiseline, već i karakter kristalnih slojeva kalcijum-sulfata, koji obavijaju zrno fluorapatita. Pri niskim koncentracijama sumporne kiseline, mali je stepen presićenja rastvora kalcijum-sulfata, pa se iz rastvora izdvajaju krupni kristali kalcijum-sulfata. Tako se na površini zrna obrazuje porozni film kalcijum-sulfata, koji ne ometa difuziju kiseline prema površini fluorapatita.

Pri visokim koncentracijama sumporne kiseline, tečna faza se brzo zasiti rastvorom kalcijum-sulfata, koji pokriva površinu nerazloženih zrna fluorapatita sa kompaktnim slojem, pa tako usporava dalju reakciju.

Ustanovljeno je, da se maksimalna brzina razlaganja postiže pri sadržaju kiseline od 5-10% (prvi maksimum na slici V-1.), a dalja istraživanja su pokazala da se isto takav maksimum pojavljuje kod 63%-tnog sadržaja H_2SO_4 .

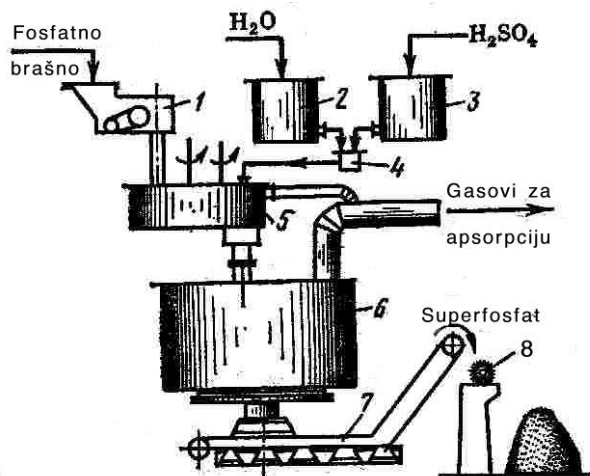


SI. V-1. Zavisnost stepena razlaganja fosfata (x_p) od koncentracije sumporne kiseline ($T, \tau = \text{const.}$).

Položaj maksimuma na slici V-1., zavisi od vrste sirovina, odnosa tečno-čvrsto, temperature i vremena procesa. Mada je maksimum izraženiji kod nižih koncentracija sumporne kiseline, one se, ipak, ne primenjuju, jer se unosi veliki balast - voda, koja ne dozvoljava da se dobije dobra pulpa.

V 1.4. Tehnološka šema proizvodnje superfosfata

Pošto se proizvodnja superfosfata sastoji iz četiri stadijuma (vidi poglavlje V 1.), šema proizvodnje, upravo, obuhvata te stadijume procesa i izgleda kao na slici V-2.:



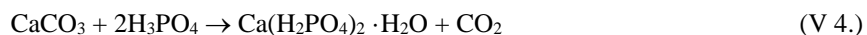
Sl.V-2. Tehnološka šema kontinuirane proizvodnje superfosfata:
 1) dozator, 2) rezervoar za vodu, 3) rezervoar za kiselinu, 4) dozator razblažene kiseline, 5) mešač smeše tečno-čvrsto, 6) superfosfatna komora, 7) konvejer, 8) distributer superfosfata.

Dakle, sumporna kiselina (75%-tna) se neprekidno razblažuje u dozatoru - mešaču (4) do koncentracije 63% H_2SO_4 i dodaje u mešač (5), u kome se izvodi mehaničko mešanje fosfatnog praha i sumporne kiseline. Obrazovana pulpa iz mešača se predaje u reakcionu superfosfatnu komoru (6), gde proizilazi obrazovanje superfosfata i polagano očvršćavanje pulpe, kao početni period dozrevanja superfosfata. Iz superfosfatne komore usitnjeni superfosfat se konvejerom (7) odvodi na skladište za dozrevanje superfosfata, gde se ravnomerno raspoređuje pomoću distributera (8).

Pri razlaganju fluorapatita sa sumpornom kiselinom, u komori se izdvaja fluorovodonik (HF), koji reagujući sa silicijum-dioksidom iz smeše, obrazuje gasoviti SiF_4 i H_2SiF_6 . Ove pare se usmeravaju preko ventilacionih cevi u postrojenja za apsorpciju, gde se dobija Na_3AlF_6 (kriolit).

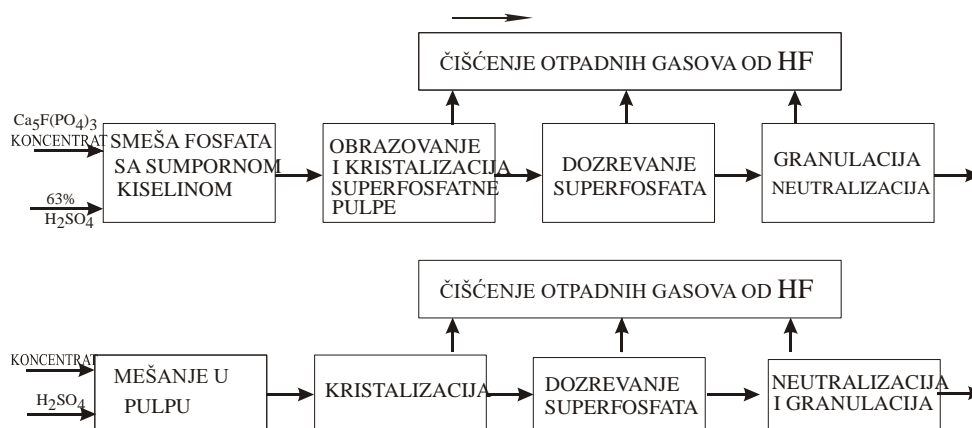
U superfosfatnim komorama, stepen razlaganja fosfata iznosi 84-87%. Posle dozrevanja na skladištu, stepen razlaganja se povećava na 90-95%. Da bi se ubrzao proces razlaganja fosfata na skladištu, superfosfat se hladi do 30-50°C, rasplinjavanjem na distributeru (8). Pri hlađenju proizilazi kristalizacija $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ iz tečne faze, zbog povećanja koncentracije fosforne kiseline.

Dozrevajući superfosfat dobija visoku kiselost, a sadrži do 5,5% slobodnog P_2O_5 . Da bi se poboljšale osobine superfosfata vrši se neutralizacija čvrstim dodacima, dodavajući krečnjak, fosforitno brašno ($3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$), i tome slično. Pri neutralizaciji od slobodne fosforne kiseline se dobija kalcijum-dihidrogenfosfat, tj. imamo:



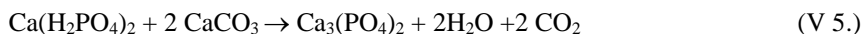
Na slici V-3., data je principijelna blok-šema za proizvodnju prostog superfosfata

$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$:



Sl. V-3. Principijelna blok-šema proizvodnje prostog superfosfata $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Međutim, mora se voditi računa da se ne doda višak neutralizacionog sredstva, jer može doći do gubitka rastvornog u vodi P_2O_5 , prema sledećoj reakciji:



Posle neutralizacije povećava se sadržaj čvrste faze u superfosfatu i poboljšavaju njegove osobine.

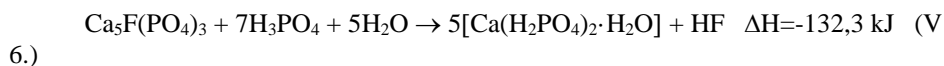
V 2. Proizvodnja dvojnog superfosfata

V 2.1. Osobine i primena

Dvojni superfosfat je koncentrovano fosforno đubrivo, dobijeno razlaganjem prirodnih fosfata sa fosfornom kiselinom. On sadrži 42-50% vezanog P_2O_5 , a u vodorastvornom obliku 37-42% P_2O_5 , tj., 2-3 puta više od prostog superfosfata. Po spoljašnjem izgledu i faznom sastavu dvojni superfosfat podseća na prosti superfosfat. Međutim, njegova čvrsta faza ne sadrži balastni kalcijum-sulfat. Higroskopsnost dvojnog superfosfata zavisi od sadržaja slobodne fosforne kiseline i vlažnosti proizvoda. Obično dvojni superfosfat apsorbira vlagu, do ravnoteže između slobodne fosforne kiseline i vlažnosti vazduha. Dvojni superfosfat se proizvodi i lansira na tržište u granulisanom obliku. Za razliku od prostog superfosfata, dvojni superfosfat se može proizvoditi iz sirovina sa znatno nižim sadržajem P_2O_5 . Sve to je razlog da raste obim proizvodnje ovog superfosfata.

V 2.2. Teorijski osnovi procesa dobijanja dvojnog superfosfata

Pri razlaganju prirodnih fosfata sa fosfornom kiselinom, protiče sledeća reakcija:



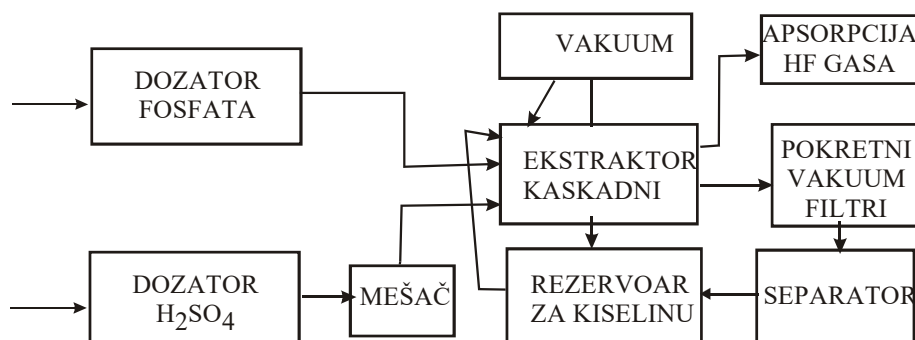
Reakcija interakcije fluorapatita sa fosfornom kiselinom protiče sa opadajućom brzinom. U početnom periodu, kada se razlaganje fosfata vrši u rastvoru fosforne kiseline, brzina reakcije je znatna. Međutim, u procesu rastvaranja fosfata, fosforna kiselina se neutrališe jonima kalcijuma i njena aktivnost opada. Odmah po zasićenju rastvora, počinje

kristalizacija čvrstih kalcijumovih fosfata. Na česticama prirodnog fosfata - fluorapatita, obrazuje se zaštitni sloj različite propustljivosti, pa se reakcija usporava.

Pri razlaganju fosfata sa koncentrovanom fosforom kiselinom (48-55% P_2O_5) na njegovim česticama kristališu porozni slojevi kalcijum-dihidrogenfosfata. Međutim, kako napreduje proces, tj., kako raste debljina sloja, dolazi do očvršćavanja pulpe u porama pa je to razlog za smanjenje brzine.

Sve je to navelo da se potraže optimalni uslovi, pa se u praksi, obično, koristi fosforna kiselina i iznosi 100-110% od stehiometrijske količine H_3PO_4 . Tada se postigne stepen preobražaja fosfata oko 60-70%. Samo pri dužem dozreivanju i sušenju, stepen razlaganja se povećava na 80%.

Postrojenje za proizvodnju dvojnog superfosfata je isto, kao i pri dobijanju prostog superfosfata sl. V-4.:



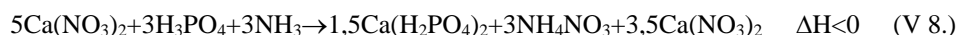
Sl. V-4. Operativna tehnička šema za dobijanje superfosfata.

Kompleksne soli

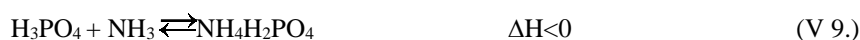
1. Razlaganjem fosfatnih sirovina sumpornom i fosforom kiselinom dobijaju se prosti i dvojni superfosfat $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$.
2. Kompleksne soli mogu se dobiti pri obradi fosfata sa azotnom kiselinom, i pri neutralizaciji fosforne kiseline sa amonijakom.
3. Pri razlaganju fosfata azotnom kiselinom, tečna faza sadrži azot, fosfor i kalcijum.



4. Pri neutralizaciji ekstrakta sa amonijakom dobija se:



5. Ako se pri granulaciji pulpe dodaju KCl (kalijum-hlorid) i K_2SO_4 (kalijum-sulfat) dobijaju se trojna đubriva N, P i K (NPK).
6. Takođe amonijum-fosfati se dobijaju pri neutralizaciji fosforne kiseline amonijakom



Pitanja i zadaci:

1. Mogu li se neposredno primenjivati prirodni fosfati kao mineralna đubriva?

Odgovor:

Prirodni fosfati su nerastvorni u vodi, ali neki od njih su u fino sprasenom stanju rastvorni u slabim kiselinama. U kiselom zemljištu dolazi do transformacije nerastvornih fosfata u rastvorne: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaHPO}_4(\text{aq}) + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Ispitivanja koja je sproveo osnivač ruske agrohemije D.N.Prjanjšnjikov i drugi naučnici su pokazala da je fosfatno brašno dobro đubrivo za neke kulture: heljdu, grašak, i u manjoj meri žitarice, razume se na kiselom zemljištu. Proizvodnja fosfatnog brašna se izvodi u relativno velikim razmerama, ali kako je mogućnost njegove primene ograničena, pred industrijom se pojavio problem prevođenja nerastvornih fosfata u rastvorne. Taj proces je prvi predložio nemački naučnik Libig 1840. godine za dobijanje rastvornih fosfata iz kostiju, a 1857. god. iz mineralnih fosfata. Tada je položena osnova proizvodnje fosfornih đubriva.

2. Koja fosforna đubriva je celishodno proizvoditi? Izračunati sadržaj hranljivih jedinjenja u tim solima sračunato na N, P₂O₅ i K₂O.

Odgovor:

Rastvorna đubriva u vodi: kalcijum-dihidrogenfosfat Ca(H₂PO₄)₂ (60,68% P₂O₅), amonijum-dihidrogenfosfat NH₄(H₂PO₄) (12,17% N, 61,74% P₂O₅), amonijum-hidrogenfosfat (NH₄)₂HPO₄ (21,21% N, 53,79% P₂O₅), kalijum-dihidrogenfosfat KH₂PO₄ (28,68% K, 52,21% P₂O₅).

Slabo rastvorna đubriva u vodi ali rastvorna u slabim kiselinama: kalcijum-hidrogenfosfat CaHPO₄, precipitat (52,21% P₂O₅).

Kako pokazuju proračuni, kalcijum-dihidrogenfosfat je jedno od najkoncentrovanijih fosfornih đubriva. Njega je onda i celishodno proizvoditi, pored kompleksnih đubriva.

3. Posredstvom kojih reakcija se može kalcijum-fosfat prevesti u kalcijum-dihidrogenfosfat?

Odgovor:

U reakciji kalcijum-fosfata sa fosfornom kiselinom nastaje kalcijum-dihidrogenfosfat:



Sledi da je za proizvodnju potrebna fosfatna kiselina. Ona je takođe neophodna za dobijanje kompleksnih đubriva. Zato u sadašnje vreme fosforna kiselina nema manji značaj od sumporne i azotne kiseline. Njena proizvodnja brzo raste i usavršava se.

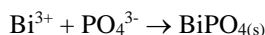
4. Koja jedinjenja ulaze u sastav prostog superfosfata pored $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ i CaSO_4 ?

Odgovor:

U sastav prostog superfosfata ulaze i fosfati magnezijuma, gvožđa, aluminijuma, slobodna fosfatna kiselina, kalcijum-hidrogenfosfat (CaHPO_4), nerazloženi apatit, vlaga i dr.

5. 2,503 g veštačkog đubriva obrađeno je mineralnom kiselinom i zapremina rastvora dopunjena do 250 cm^3 , talog filtriran; 50 cm^3 preneto je u odmerni sud od 100 cm^3 i dodato 25 cm^3 0,1 M rastvora $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ($K=0,9789$) i dopunjen do crte. Nastali talog bizmut-fosfata odvojen je ceđenjem. U 50 cm^3 filtrata višak Bi^{3+} jona je istitrovan sa 15 cm^3 0,05 M EDTA ($K=1,001$) uz pirokatehin ljubičasto. Izračunati maseni udeo (%) P_2O_5 u analiziranom uzorku.

Rešenje:



$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = 141,94 \cdot \frac{1}{2} \cdot (-15 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05 \cdot 1,001 \cdot 2 + 25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 0,9789) \cdot \frac{5}{2,503}$$

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = 13,41\%$$

6. Objasniti zašto je proizvodnja prostog superfosfata veoma dug proces.

Odgovor:

Proces nastajanja prostog superfosfata je veoma dug i traje od 10 do 20 dana (24 sata). Da bi se objasnila takva dužina, neophodno je proučiti sve etape procesa. Posle mešanja reagenasa apatit i sumporna kiselina brzo reaguju zbog visoke koncentracije sumporne kiseline i odsustva sloja CaSO_4 na površini apatita. Nakon što izreaguje 2/3 kiseline, za šta je potrebno oko 10 min, masa se zgušnjava, a brzina procesa jako snižava: smanjila se koncentracija kiseline, a povećao se sloj CaSO_4 na zrnima apatita ili fosforita. Nemoguće je mešanje jer se pri mehaničkom dejstvu masa raslojava. Da bi se reakcija okončala potrebno je od 1 do 2 časa, po isteku kojih se obrazuje porozna masa, u kojoj je raspodeljena fosforna kiselina. Da bi fosforna kiselina izreagovala sa kalcijum-fosfatom neophodno je mnogo više vremena, pri čemu u reakcionoj masi ipak zaostaje slobodna fosfatna kiselina.

7. Da bi se odredio sadržaj slobodnog P_2O_5 u superfosfatu uzet je uzorak od 10,00 g superfosfata koji je promućkan sa vodom i razblažen do 500 cm^3 . Zatim je 50 cm^3 filtrata posle razblaživanja vodom otitrovano sa 0,1002 M rastvora NaOH do prelaza crvene boje metil-žutog u žutu, tj. od prelaza slobodne H_3PO_4 u NaH_2PO_4 . Pri tome je utrošeno $16,2 \text{ cm}^3$ rastvora NaOH. Izračunati procentni sadržaj P_2O_5 u superfosfatu. Filtracija je izvršena kroz suvi filter u suvom levku.

Rešenje:

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{1}{10} \cdot \frac{1}{2} \cdot 16,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1002 \cdot 10 \cdot 142$$

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = 11,53\%$$

8. Kao jednokomponentna fosforna đubriva se koriste kalcijum-fosfati i to fosfatno brašno, superfosfati i precipitat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Najveći deo proizvodnje čine superfosfati. U zavisnosti od sadržaja P_2O_5 i načina dobijanja razlikuju se četiri vrste superfosfata. Navesti te četiri vrste i njihove karakteristike.

Odgovor:

1) Prosti superfosfat (sadrži od 14 do 21% P_2O_5) dobija se razlaganjem prirodnih fosfata sumpornom kiselinom; to je praškasti ili zrnasti proizvod, svetlo ili tamno sive boje; sadrži izvesnu količinu tečne faze. Čvrsta faza se sastoji uglavnom od kalcijum-dihidrogenfosfata $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i bezvodnog kalcijum-sulfata sa primesama poluhidrata $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Tečna faza je vodeni rastvor fosforne kiseline zasićen sa kalcijum-dihidrogenfosfatom.

2) Dvojni (trojni) superfosfat (sadrži 40-49% P_2O_5) dobija se razlaganjem prirodnih fosfata fosfornom kiselinom. Sličan je prostom superfosfatu, ali je bogatiji u $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. On sadrži 2-3 puta više P_2O_5 od prostog superfosfata, a u nekim zemljama ga nazivaju trojni superfosfat.

3) Obogaćeni superfosfat zauzima mesto između prva dva superfosfata po sadržaju P_2O_5 (22-49%). Može se dobiti mešanjem običnog i dvojnog superfosfata ili razlaganjem fosfata smešom sumporne i fosforne kiseline.

4) Koncentrovani superfosfat se dobija razlaganjem fosfata koncentrovanom fosfornom kiselinom koja sadrži od 70 do 76% P_2O_5 , na primer superfosfornom kiselinom. Tako dobijeni proizvod sadrži 50-54% P_2O_5 .

9. Za određivanje procentualnog sadržaja P_2O_5 u superfosfatu iz uzorka 2,500 g superfosfata pripremljeno je 250 cm^3 rastvora (sa talogom); iz 10 cm^3 filtrata istaložen je PO_4^{3-} pomoću amonijum-molibdata; dobijeni talog je obrađen sa 25 cm^3 0,2500 M rastvora KOH, a višak KOH je otitrovan sa 3,02 cm^3 rastvora H_2SO_4 (1 cm^3 rastvora H_2SO_4 je ekvivalentan sa 0,875 cm^3 rastvora KOH). Izračunati procentni sadržaj P_2O_5 u superfosfatu.

Rešenje:

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{1}{2,5} \cdot 142 \cdot 25 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{23} \cdot (25 \cdot 10^{-3} - 3,02 \cdot 10^{-3} \cdot 0,875) \cdot 0,25$$

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = 17,25\%$$

Najrasprostranjenija fosforna đubriva

Ime i dobijanje	Sadržaj P ₂ O ₅ %	Primedbe
dvojni superfosfat: $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 7\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow 5\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HF} \quad \Delta H < 0$	44 - 52	koristi se za pripremanje koncentrovanih smeša đubriva
Precipitat: $\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ $\text{CO}_2 + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32 - 40	bazni prašak; u zemljište se unosi plugom ili kultivatorom; u stočarstvu je krmni dodatak
bezfluornifosfat: dobija se zamenom F sa OH pri termičkoj obradi (1400°C) fosforita vodenom parom u prisustvu SiO ₂	36 - 41	rastresit, nije higroskopan, ne sleže se
fosforno brašno: dobija se finim mlevenjem zrnastog i ljuskastog fosforita	18 - 26	dobro se razlaže u zemljišnoj kiselini; koristi se za pripremanje smeša mineralnih đubriva sa superfosfatom i stajskim đubrivom

VI TEHNOLOGIJA FOSFORNE KISELINE

VI 1. Postupci proizvodnje i primene H_3PO_4

Fosforna kiselina se proizvodi na dva načina: ekstrakcionim i termičkim postupkom. Ekstrakcioni postupak bazira na razlaganju prirodnih fosfata, jakim kiselinama, pre svega sa sumpornom kiselinom. Elektrotermički postupak bazira na visoko temperaturnom dobijanju elementarnog fosfora redukcijom iz prirodnih fosfata, uz narednu oksidaciju i hidrataciju dobijenog anhidrida fosforne kiseline.

Ekstrakciona, neuparena fosforna kiselina, sadrži 19-42% P_2O_5 (oko 36%-tna H_3PO_4), a zagađena je primesama, čiji sadržaj zavisi od sastava polaznih sirovina.

Termička fosforna kiselina je znatno čistija i sadrži 53-65% P_2O_5 (73-90% H_3PO_4).

Ekstrakciona fosforna kiselina (90-95%-tna) se primenjuje, uglavnom, za proizvodnju mineralnih đubriva (dvojnog superfosfata), dok termička fosforna kiselina ima znatno širu primenu jer je čistija.

VI 2. Osobine fosforne kiseline

Fosforna kiselina obično nosi naziv ortofosforna kiselina. Bezvodna H_3PO_4 predstavlja bezbojne higroskopne kristale, koji se rasplinjavaju na vazduhu. Rastop fosforne kiseline (temperatura topljenja = $42,35^\circ C$), lako se podhlađuje. U podhlađenom stanju, na $15^\circ C$, ona je gusta maslinasta tečnost, gustine 1880 kg/m^3 . Sa vodom fosforna kiselina se meša u bilo kojem odnosu.

Fizičke osobine rastvora fosforne kiseline, zavise od njihove koncentracije: sa povećanjem koncentracije raste gustina, viskozitet i temperatura ključanja. Iz koncentrovanih rastvora, fosforna kiselina kristališe u vidu poluhidrata $H_3PO_4 \cdot 0,5H_2O$, čija je temperatura topljenja $28,36^\circ C$.

Pri zagrevanju, iz rastopa fosforne kiseline se najpre, izdvaja voda, a zatim, naporedo sa isparavanjem, počinje dehidracija molekula fosforne kiseline. Kao rezultat termičke dehidracije, obrazuje se visoko koncentrovana polifosforna kiselina. Ona predstavlja smešu fosfornih kiselina, koje se razlikuju po stepenu hidratacije, kako sledi: ortofosforna H_3PO_4 , pirofosforna $H_4P_2O_7$, tripolifosforna $H_5P_3O_{10}$ itd. Tehnička polifosforna kiselina sadrži 70-80% P_2O_5 (96-110% H_3PO_4), a proizvodi se pod nazivom superfosforna kiselina. Superfosforna kiselina ima gustinu oko $1820-2000 \text{ kg/m}^3$, a temperaturu mržnjenja $3-8^\circ C$ i vrlo veliki viskozitet. Njena velika prednost je visok sadržaj P_2O_5 i sposobnost ka obrazovanju kompleksnih jedinjenja.

VI 3. Proizvodnja ekstrakcione fosforne kiseline

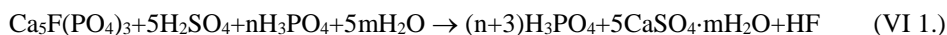
Kao što je napomenuto, ekstrakciona fosforna kiselina, u zavisnosti od metode proizvodnje - uparavanja i osobina sirovina, sadrži 19-42% P_2O_5 . Najčistija kiselina se dobija iz apatitnog koncentrata. Ekstrakciona fosforna kiselina se prevozi u gvozdanim cisternama, koje su gumirane, ili su, pak, izrađene od kiselinsko-otpornih čelika.

VI 3.1. Teorijski osnovi procesa

Proces dobijanja ekstrakcione fosforne kiseline se sastoji od razlaganja prirodnih fosfata sa sumpornom kiselinom, kristalizacije kalcijum-fosfata i odvajanja sulfata na vakuum-filtrima.

Pri mešanju samlevenog fosfata sa sumpornom kiselinom, obrazuje se gusta slabopokretljiva pulpa. Da bi se obezbedilo dobro mešanje reaktanata i olakšalo pokretanje pulpe, u ekstraktor se dodaje razblažena smeša - dela već proizvedene fosforne kiseline i rastvora za ispiranje. Odnos tečno-čvrsto se održava u granicama 1,7:1 do 3,5:1.

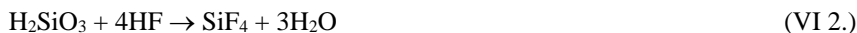
Hemizam procesa razlaganja je sledeći:



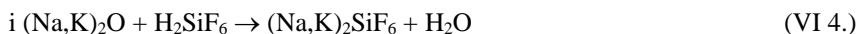
U zavisnosti od temperature procesa razlaganja i koncentracije fosforne kiseline u reakcionoj smeši, kalcijum-sulfat može da se taloži u vidu dihidrata ($m=2$), poluhidrata ($m=0,5$) i anhidrata ($m=0$). Prema ovom odnosu, razlikuju se i postupci dobijanja dihidratne, poluhidratne i anhidratne H_3PO_4 .

Stabilni dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se taloži na temperaturi $70-80^\circ\text{C}$ i pri koncentraciji P_2O_5 u reakcionoj smeši $20-32\%$. Poluhidrat se taloži na višim temperaturama i pri koncentraciji fosforne kiseline $90-100\%$.

Istovremeno sa fluorapatitom, razlažu se i primese nefosfatnih minerala. Sporedne reakcije dovode do dodatnog utroška sumporne kiseline i sniženja prinosa fosforne kiseline. Fluoro-vodonik, izdvojen pri razlaganju fluorapatita, lako stupa u reakciju sa silicijumovom kiselinom, dajući gasoviti silicijum-tetrafluorid SiF_4 po reakciji:



Prema tome, u gasovima koji se izdvajaju pri razlaganju fosfata, fluor se nalazi u vidu SiF_4 . Deo fluora ostaje u talogu sa solima heksafluorosilikatne kiseline:



Brzina razlaganja fosfata sa sumpornom kiselinom, u prisustvu razblažene fosforne kiseline, kao i kod proizvodnje prostog superfosfata, zavisi od koncentracije sumporne kiseline u reakcionoj smeši. Kao što je rečeno, najveća brzina razlaganja apatita se ostvaruje kod $5-10\%$ -tne H_2SO_4 u proizvodnim uslovima, proces se vodi pri optimalnom sadržaju sumporne kiseline od 20% .

Visok stepen razlaganja fosfata se postiže tek kroz $1-1,5$ časova. Međutim, proces ekstrakcije traje $4-8$ časova. Da bi se skratilo vreme ekstrakcije, potrebno je da se dobije porozni talog kalcijum-fosfata.

Osnovni uslov za dobijanje krupno kristalnog taloga sulfata se ostvaruje pri kristalizaciji kalcijum-sulfata iz slabo presičenih rastvora, kada je mala brzina obrazovanja centara kristalizacije.

Drugi važan uslov je da se u tečnoj fazi nalazi ne tako veliki sadržaj sumporne kiseline: $1,5-2,5\%$ SO_3 u dihidratnom procesu ($m=2$) i $1-1,5\%$ SO_3 u poluhidratnoj formi ($m=0,5$).

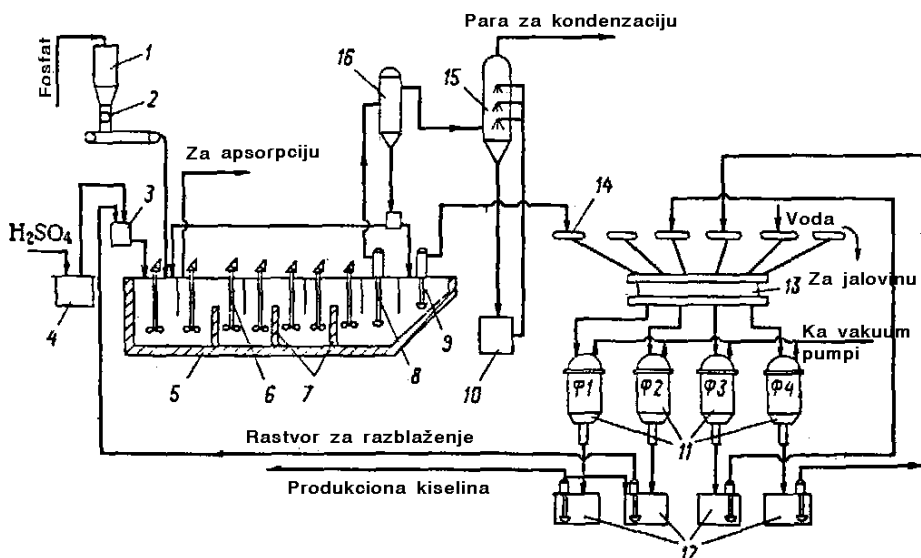
VI 3.2. Tehnološka šema proizvodnje

U savremenim uslovima primenjuju se različite tehnološke šeme proizvodnje ekstrakcione fosforne kiseline. Uglavnom, dominiraju dihidratni i poluhidratni procesi.

Dihidratni proces je najprostiji i dobro je aparativno rešen. Međutim, fosforna kiselina, koja se dobija ovim postupkom ima nizak sadržaj P_2O_5 (32%), a sam proces nije dovoljno intenzivan; kako u stadijumu razlaganja fosfata i kristalizacije fosfornog gipsa, tako i u stadijumu filtracije pulpe. Sve je to razlog da se uvode poluhidratni procesi.

Poluhidratni proces omogućuje da se dobije koncentrovanija fosforna kiselina (36-42% P_2O_5), a da se istovremeno poveća intenzivnost i proizvodnost postrojenja. Poluhidratni proces može biti jednostadijumski i dvostadijumski, sa prekristalizacijom kalcijum-sulfata.

Inače, dihidratni i jednostadijumski poluhidratni procesi, mogu se odvijati po jednoj tehnološkoj šemi. Na sl.VI-1., predstavljena je principijelna tehnološka šema proizvodnje ekstrakcione fosforne kiseline:



SI. VI-1. Tehnološka šema dobijanja ekstrakcione fosforne kiseline:

- 1) bunker, 2) trakasti dozator, 3) mešač, 4), 10), 12) rezervoari - sabirnici, 5) ekstraktor, 6) mešalica, 7) pregrade, 8), 9) pumpe, 11) separatori, 13) pokretni vakuum - filtri, 14) snabdevači vode, 15) apsorber fluornih gasova, 16) vakuum - isparivač.

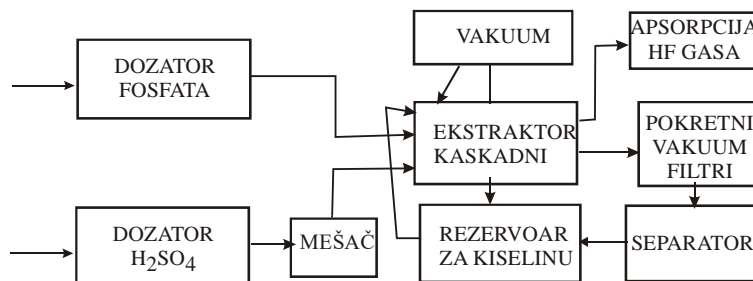
Dakle, sumporna kiselina koncentracije 75 ili 92% iz sabirnika (4) se šalje na mešanje sa povratnim rastvorom fosforne kiseline u mešač (3). Smeša kiseline i fosfata iz bunkera (1) se neprekidno šaržiraju u višesekcionni ekstraktor (5). Kretanjem pulpe u ekstraktoru, menja se stalno njen sastav. Postepeno se obrazuje fosforna kiselina i završava proces kristalizacije kalcijum-sulfata. U zavisnosti od tipa fosfata i režima ekstrakcije, pulpa se nalazi u ekstraktoru od 4-5 do 7-8 časova. Stepenn razlaganja fosfata pri tom, iznosi 98-98,5%. Zbog toplote ekstrakcije temperatura u ekstraktoru se povećava. Da bi se održala na 70-75°C u dihidratnom procesu ili na nivou 95-102°C u poluhidratnom procesu pulpa se iz pretposlednje sekcije ekstraktora, prebacuje pumpom u

vakuum isparivač (16), gde se ona hladi i koncentruje, zbog isparavanja dela vode pod sniženim pritiskom (2000 Pa). Deo ohlađene pulpe se vraća u prvu sekciju ekstraktora, da bi se stvorile klice za kristalizaciju kalcijum-sulfata. Drugi deo pulpe se dodaje u srednje sekcije ekstraktora, odakle se prebacuju pumpom (9) na filtraciju (13).

U ekstraktoru se izdvajaju gasovi SiF₄ i HF koji se čiste u apsorberu (15). Filtracija fosforne kiseline se izvodi na trakastim vakuum-filtrima (13). Osnovni filtrat se odvodi kao produkciona kiselina, a delimično se vraća kao povratna kiselina u ekstraktor. Kalcijum-sulfat se uklanja suvim ili mokrim postupcima.

Koncentrovana fosforna kiselina se dobija uparavanjem razblažene ekstrakcione kiseline - u gasnoj fazi se, uglavnom, nalazi vodena para. Uparavanje se, po pravilu, vrši u vakuum-isparivačima (16).

Na sl.VI-2., prikazan je blok-operativne tehničke šeme dobijanja ekstrakcione fosforne kiseline:



Sl. VI-2. Blok-operativna tehnička šema dobijanja ekstrakcione fosforne kiseline.

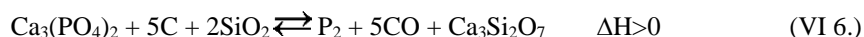
VI 4. Proizvodnja termičke fosforne kiseline

Termička fosforna kiselina se dobija redukcijom prirodnih fosfata sa ugljenikom u električnim pećima, na 1400-1500°C:



Ugljenik se dodaje u šaržu u vidu koksa ili antracita, u količini 110-120% od stehiometrijskog.

Da bi se povećala brzina procesa, u industrijskim uslovima se kao topitelj dodaje SiO₂ (pesak). On se vezuje sa izdvojenim kalcijum-oksidiom u trikalcijum -disilikat, pa se tako pomera ravnoteža reakcije u desnu stranu, po jednačini:



U prisustvu SiO₂, redukcija se izvodi na 1000-1300°C. Stepenn redukcije raste sa povećanjem odnosa SiO₂:CaO u šarži. Međutim, višak SiO₂ po reakciji (VI 9.) se prevodi u SiF_{4(g)} koji i zagađuje pare fosfora. Prema tome, odnos SiO₂:CaO ne sme biti veći od 0,7:1.

U procesu redukcije teku i sporedne reakcije. Na primer, oksid gvožđa se redukuje, a dobijeno gvožđe reaguje sa fosforom - gradeći fosfide:



Fluoridi kalcijuma se razlažu sa izdvajanjem gasovitog silicijum-tetrafluorida SiF_4 , po reakciji:



Pri kondenzaciji fosfora, SiF_4 se apsorbuje sa vodom, obrazujući silicijumovu kiselinu, koja zagađuje krajnji produkt:



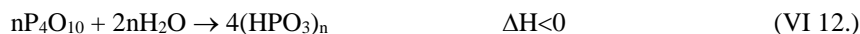
Da bi se umanjio uticaj sporednih reakcija, fosforiti se podvrgavaju prethodnoj termičkoj obradi, kojom se razlažu mineralne i organske primese i uklanja voda.

Dalji postupak se svodi na dobijanje P_2O_5 i njegovo rastvaranje u vodi. Pri prženju tečnog fosfora, on se oksiduje kiseonikom iz vazduha po sledećoj reakciji:



U industrijskim uslovima, stepen oksidacije fosfora zavisi od temperature u zoni sagorevanja i od brzine difuzije kiseonika prema fosforu. Da bi se obezbedilo potpuno sagorevanje, proces se izvodi na $1000\text{-}1400^\circ\text{C}$, sa dvostrukim viškom kiseonika. Sagorevanje fosfora se vrši u specijalnim koničnim komorama, prečnika $4,25 \text{ m}$ i visine $13,5 \text{ m}$.

Hidratacija P_2O_5 se vrši pri njegovom reagovanju sa vodom, a reakcija protiče kroz dva stadijuma. U prvom stadijumu se obrazuje metafosforna kiselina:



U drugom stadijumu, pri hlađenju, ova kiselina prelazi u ortofosfornu kiselinu:



Sumarni proces hidratacije P_4O_{10} je praćen izdvajanjem toplote:



Kao što je već napomenuto, termičku fosfornu kiselinu odlikuje velika čistoća. Ona se, takođe, mora koncentrovati, uparavanjem u vakuum uparivačima.

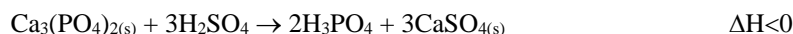
Pitanja i zadaci:

1. Da li treba podvrgavati hemijskoj obradi neposredno prirodne sirovine za proizvodnju H_3PO_4 ili ih prethodno obogatiti i po mogućstvu osloboditi od glavnih primesa?

Odgovor:

Prosečni sadržaj P_2O_5 u rudi koja se u današnje vreme eksploatiše je oko 18%. Ta ruda se uglavnom sastoji iz dva minerala fluoroapatita i nefelina. Fluoroapatit je sirovina za dobijanje ne samo fosforne kiseline i fosfatnih đubriva već i jedinjenja fluora. Upoznavši se sa sastavom nefelina ($(K,Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), možete pretpostaviti da on predstavlja sirovinu za proizvodnju aluminijuma, sode, potaše, cementa. Sledi da je celishodno tu rudu podvrgavati kompleksnoj obradi. Tako se danas i postupa. Flotacijom se iz apatitonefelinove rude dobija apatitni koncentrat koji sadrži 39,4% P_2O_5 , oko 3% F i drugih primesa. To je odlična sirovina za proizvodnju fosfora i njegovih jedinjenja. Istovremeno se dobija i nefelinov koncentrat koji sadrži do 30% Al_2O_3 .

2. Od čega zavisi brzina reakcije:

**Odgovor:**

Odgovor se može dati na osnovu opštih zakonitosti hemijske kinetike: brzina reakcije se povećava pri povećanju koncentracije vodoničnih jona, temperature i dodirne površine faza (tj., pri smanjenju dimenzija čestica fosforne sirovine), a takođe pri dobrom mešanju supstanci. Međutim, nejasno je da li ometa obrazovanje kalcijum-sulfata proticanje ove heterogene reakcije. Odgovor na ovo pitanje se može dobiti samo znajući gde se nalazi izdvojeni čvrsti proizvod (da se slučajno ne izdvaja na površini još nerastvorenog apatita) i koliko je kompaktna njegov sloj. Ako se uzmu u velikom odnosu količine tečnosti i čvrste faze pri intenzivnom mešanju $CaSO_4$ se ne taloži na zrnima fosfata, koji u potpunosti i dovoljno brzo izreaguju sa kiselinom.

3. Koji su optimalni uslovi proizvodnje ekstrakcione fosforne kiseline?

Odgovor:

Proces dobijanja H_3PO_4 se može voditi tako da se dobije dihidrat $CaSO_4$, poluhidrat ili anhidrid. Tehnološki najdostupniji je dihidratni način koji se naširoko primenjuje u industriji. Kristali $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ se dobro filtriraju i lako ispiraju, a obrazuju se pri koncentraciji kiseline 25-35% (u odnosu na P_2O_5), temperaturi 70-80°C, koja se održava na račun toplote reakcije i razblaženja sumporne kiseline vodom. Da bi se obezbedila pokretljivost pulpe odnos tečne i čvrste faze je neophodno održavati na oko 3:1. Zbog toga se sumporna kiselina razblažuje rastvorom fosforne kiseline, koja se dobija mešanjem produkcione kiseline sa vodom posle ispiranja kristala dihidrata. Da bi se izbeglo presičenje rastvora pulpa se intenzivno meša. Reaktor ima unutrašnje pregrade koje ga dele na sekcije. U svakoj sekciji se nalazi mešalica. Pulpa se postepeno premešta iz jedne sekcije u drugu i usmerava dalje na filtraciju. Odfiltrirana fosforna kiselina se prenosi na skladištenje, a delimično vraća u reaktor zajedno sa rastvorom dobijenim

ispiranjem kristala. U današnje vreme razrađen je i realizovan u industriji poluhidratni način proizvodnje fosfatne kiseline. Proces se izvodi na višoj temperaturi - oko 90-95°C. Koncentracija fosforne kiseline dobijene na taj način odgovara oko 48% P₂O₅. Poluhidratni način ima prednost u poređenju sa dihidratnim iz razloga što se dobijena kiselina može neposredno primeniti za proizvodnju niza produkata, raste proizvodnost reakcione aparature, smanjuje se potrošnja sumporne kiseline po 1t P₂O₅. Mogućnost realizacije poluhidratnog načina se javila sa razradom novih konstrukcijskih materijala otpornih u sredini vrele koncentrovane kiseline.

4. Koje zapremine 7% (maseni) rastvora fosforne kiseline, čija je gustina 1,04 gcm⁻³ i rastvora iste kiseline čiji je maseni udeo 21,6%, a gustina 1,13 gcm⁻³, treba pomešati da bi se dobilo 100 cm³ 10% rastvora? Pri mešanju ne dolazi do promene zapremine.

Rešenje:

$$V_1 + V_2 = 100$$

$$0,07 \cdot 1,04 \cdot V_1 + 0,216 \cdot 1,13 \cdot V_2 = 0,1(1,04 \cdot V_1 + 1,13 \cdot V_2) \Rightarrow V_1 = 4,2013V_2$$

$$\Rightarrow V_2 = 19,23 \wedge V_1 = 80,77$$

$$\Rightarrow 80,77 \text{ cm}^3 \text{ rastvora H}_3\text{PO}_4 \text{ 7\%}$$

$$19,23 \text{ cm}^3 \text{ rastvora H}_3\text{PO}_4 \text{ 21,6\%}$$

5. Koji su optimalni uslovi redukcije fosfata do elementarnog fosfora?

Odgovor:

Pri izvođenju procesa u fabrikama se teži da se dobije fosfor u što je moguće većem prinosu pri najmanjoj potrošnji energije na jedinicu produkcije. Zatim, proces se mora izvesti što je moguće brže, a nastale sporedne proizvode treba u nekoj daljoj proizvodnji iskoristiti. Optimalna je takva temperatura na kojoj redukcija protiče brzo. Proces se izvodi u električnim pećima. Čelični omotač peći je unutra futerovan vatrostalnim materijalom otpornim na kiseline u vidu blokova i cigli. Na temperaturi oko 1500°C peć radi bez generalnog remonta nekoliko godina. Sa povišenjem temperature iznad 1600°C peć se brzo uništava. Peć je aparat koji neprekidno radi. Peć se puni u odeđenim vremenskim intervalima, isto tako se periodično izliva ferofosfor (1-2 puta u toku 24 h), šljaka i gas se odvođe neprestano. Gas sadrži oko 25% fosfora, ostatak je CO i primese kao što je silicijum-tetrafluorid. Sa gasom iz peći povlači se i mnogo pepela. Temperatura gasa na izlazu iz peći je oko 300°C. Priprema sirovina i goriva u datom slučaju je ista kao i kod drugih heterogenih procesa - drobljenje i odabir parčića određenih dimenzija (ne većih od 25-50 μm). Drobljenje i odsejavanje većih parčadi sirovina.

6. Kako se izdvaja fosfor iz gasovite smeše koja izlazi iz električne peći?

Odgovor:

Prvo je neophodno pažljivo očistiti gas od pepela u elektrofiltrima. Da bi se isključila mogućnost kondenzacije fosfora elektrofiltri se spolja zagrevaju izduvnim gasom koji je proizvod sagorevanja nastalog CO u procesu. Očišćeni gas se dalje hladi do 60°C vodom. Kondenzovani fosfor se čuva pod vodom u sakupljalištima snabdevenim vodenim košuljama, kroz koje neprekidno protiče vrela voda. Prinos fosfora je oko 92%. Koncentrovani, nastali, CO ne samo da je dobro gorivo nego i hemijska sirovina.

7. Razmotriti reakciju sagorevanja fosfora.

Odgovor:

Pri sagorevanju fosfora nastaje fosfor(V)-oksid:



kJ

Moguće je i obrazovanje nižih oksida fosfora, što je naravno nepoželjno jer bi se u reakciji sa vodom mogla dobiti fosforasta i hipofosforasta kiselina. Međutim, pri sagorevanju u višku vazduha niži oksidi se ne obrazuju: pri dvostrukom višku reakcija protiče u potpunosti sa dobijanjem samo proizvoda P_4O_{10} . Temperatura isparavanja tog oksida je 359°C . Sledi da se nastali proizvod nalazi u gasovitom stanju. Razmatrana reakcija je ireversna i egzotermna (sa velikim toplotnim efektom). Brzina reakcije na visokim temperaturama koje se razvijaju kao posledica izdvojene velike količine toplote je velika.

8. Izračunati pH rastvora fosforne kiseline koncentracije $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$, ako je $K_{a1}=7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2}=6,2 \cdot 10^{-8}$ i $K_{a3}=4,4 \cdot 10^{-13}$.

Rešenje:

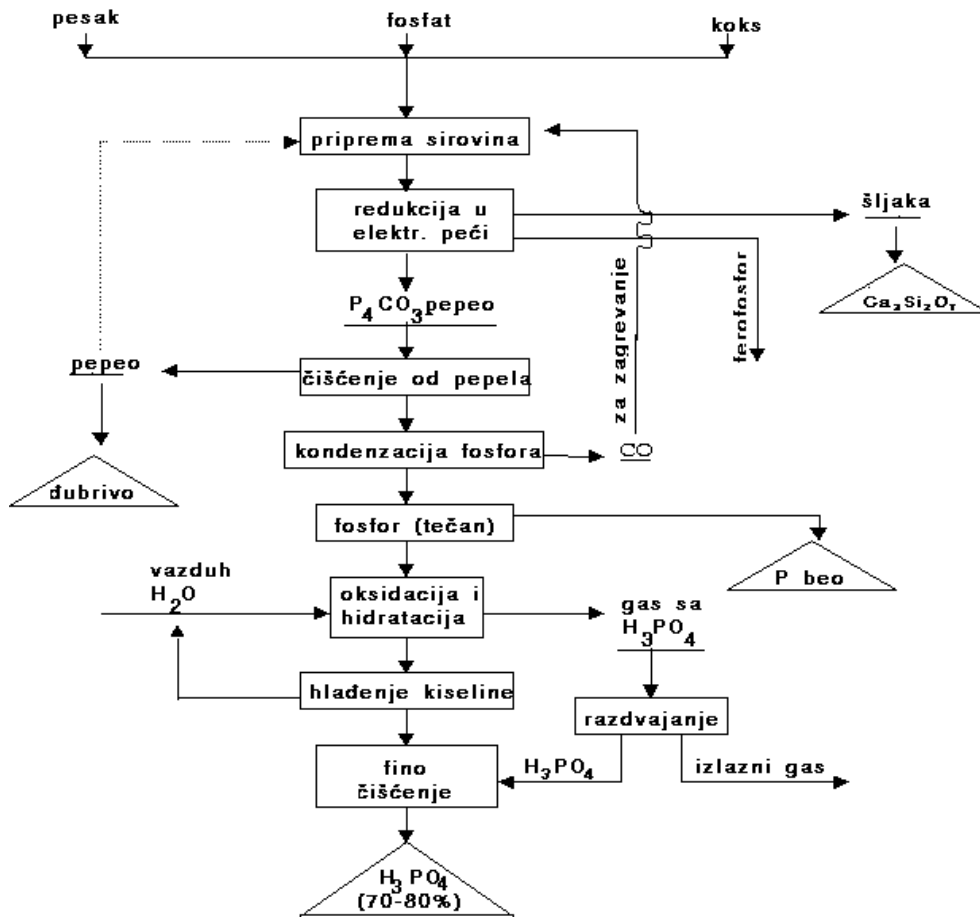
Pošto odnos između dve konstante iznosi oko 10^5 , možemo smatrati da H^+ joni nastaju praktično samo prvom disocijacijom kiseline. Prema prvoj konstanti (K_{a1}) fosforna kiselina je umereno jaka, pa je za izračunavanje pH poželjno primeniti kvadratnu jednačinu:

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}Ca}}{2} = \frac{-7,6 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(7,6 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}}{2}$$

$$[\text{H}^+] = 2,403 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 1,62$$

9. Nacrtati šemu proizvodnje fosforne kiseline i fosfora po dvostepenom termičkom metodu.

Odgovor:



VII TEHNOLOGIJA KALCINISANE SODE PO SOLVEJEVOM AMONIJAČNOM POSTUPKU

VII 1. Uvodna razmatranja o proizvodnji i primeni Na_2CO_3

Naporedno sa proizvodnjom mineralnih kiselina i veštačkih đubriva, proizvodnja sode zauzima važno mesto u hemijskoj industriji. Kalcinisana soda ima široku primenu u mnogim industrijama. Do 25% sode se primenjuje u hemijskoj industriji za dobijanje natrijum-hidrogenkarbonata, kaustične sode i drugih natrijumovih soli, stakla, u anilinskim bojama i proizvodnji lakova. Glavne potrebe u kalcinisanom sodi su u obojenoj i crnoj metalurgiji, industriji celuloze, tekstilnoj industriji.

Kalcinisana soda - Na_2CO_3 predstavlja beli kristalni prašak sa temperaturom topljenja 852°C , gustine 2533 kg/m^3 . Kalcinisana soda je higroskopna so, koja, rastvarajući se u vodi, izdvaja veliku količinu toplote. Pri zagrevanju rastvora iznad 32°C , rastvorljivost sode se smanjuje.

Inače, soda se može dobiti sintetičkim putem - po amonijačnom Solvejevom postupku, kompleksnom preradom nefelina ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 9\text{SiO}_2$) i elektrolitičkim putem uz katodu pri elektrolizi NaCl .

VII 2. Proizvodnja sode amonijačnim postupkom

VII 2.1. Sirovine

Osnovne sirovine za proizvodnju sode su amonijak, ugljen-dioksid i rastvor kuhinjske soli. Za dobijanje ugljen-dioksida i kreča koristi se krečnjak, odnosno karbonatna sirovina. Od osobina karbonatne sirovine, u znatnoj meri zavisi normalan rad fabrike sode. Pri povećanju vlažnosti krečnjaka, raste utrošak goriva na njegovo prženje, kao i vazduha za sagorevanje goriva. Sa povećanjem utroška vazduha, smanjuje se koncentracija CO_2 u pećnom gasu. Na jednu tonu sode, utroši se oko 1,1-1,25 tona CaCO_3 . Fabrike sode se obično nalaze blizu nalazišta karbonatne sirovine.

Kuhinjska so je rasprostranjena u prirodi, kako u čvrstom stanju, tako i u vidu vodenih rastvora - slanah izvora. U proizvodnji sode ne upotrebljava se čvrsta so već rastvor - pod nazivom "rasol", čija je cena nekoliko puta niža od cene čvrstih soli. Rastvor treba da bude zasićen ili blizu zasićenog. Maksimalna koncentracija NaCl u vodi na 25°C je 317 g/l .

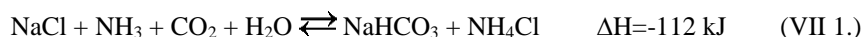
Amonijak u proizvodnji sode se nalazi u zatvorenom ciklusu. On se posle regeneracije, u odeljenju za destilaciju, ponovo vraća u proces. Neizbežni gubitak amonijaka je sa amonijačnom vodom, koja sadrži do 25% NH_3 .

VII 2.2. Teorijske osnove procesa dobijanja sode (Na_2CO_3)

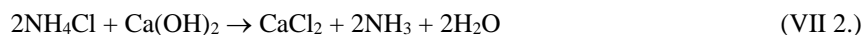
Složeni proces proizvodnje sode se može podeliti na nekoliko stadijuma:

1. prethodno čišćenje rasola od soli kalcijuma i magnezijuma;
2. apsorpcija - odnosno zasićenje rasola amonijakom i delimično ugljen-dioksidom, tako da se dobija amonizirani rasol;
3. karbonizacija - zasićenje amoniziranog rasola sa ugljen-dioksidom, uz obrazovanje natrijum-hidrogenkarbonata (NaHCO_3) u vidu suspenzije;
4. filtracija - odvajanje suspenzije NaHCO_3 od filtrirane tečnosti;
5. destilacija - regeneracija NH_3 i CO_2 iz filtrirane tečnosti;
6. kalcinacija - razlaganje NaHCO_3 na natrijum-karbonat (kalcinisanu sodu Na_2CO_3), vodu i ugljen-dioksid.

Osim glavnih procesa pri proizvodnji sode teku i sporedni procesi. U različitim stadijumima amonijačno-sodne proizvodnje protiče niz reakcija, a sumarna reakcija je sledeća:



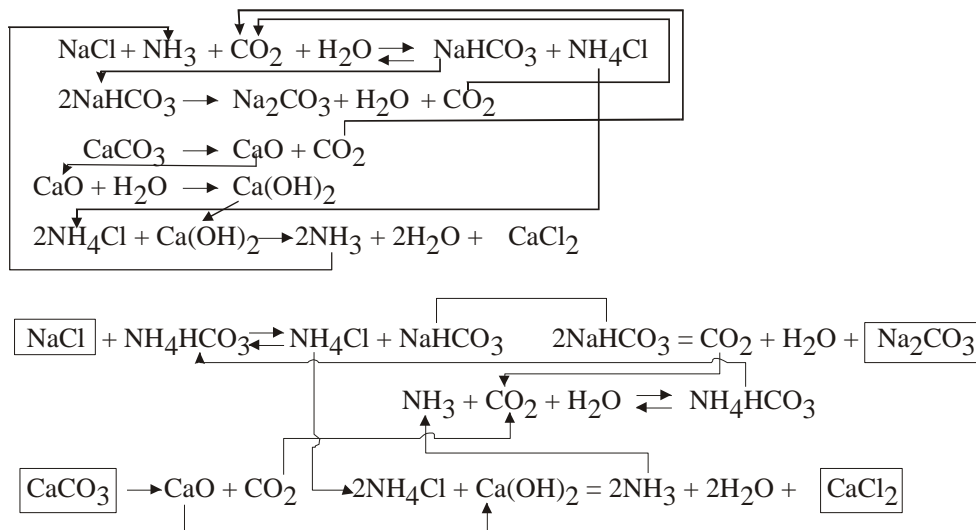
Amonijak se regeneriše iz NH_4Cl , putem obrade rastvora sa krečnim mlekom:



Za dobijanje krečnog mleka neophodan je kreč, koji se u fabrikama sode dobija pečenjem krečnjaka na $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$. Pri tome se dobija ugljen-dioksid, koji se koristi za proces karbonizacije rastvora. Kreč se tretira sa vodom u višku, tako da se dobija krečno mleko:



Sveukupno posmatrano, dobijanje sode se može predstaviti u vidu šeme na sl.VII-1.:



Sl.VII-1. Šema procesa dobijanja sode po amonijačnom postupku.

VII 3. Fizičko-hemijske osnove karbonizacije amonijačno-slanog rastvora

Centralni stadijum u proizvodnji sode je karbonizacija amoniziranog rastvora. Obrazovanje natrijum-hidrogenkarbonata pri karbonizaciji, rezultat je niza složenih hemijskih procesa. Na primer, pri karbonizaciji rastvora protiče reakcija jonske izmene između rastvorene materije, koja se nalazi u dinamičkoj ravnoteži sa nedisosovanim molekulima NaHCO_3 . Jonska izmena se odvija između NaCl i NH_4HCO_3 , po reakciji:



Amonijum-hidrogenkarbonat se dobija amonizacijom i karbonizacijom prema sledećim reakcijama:



Amonizacija rasola je neophodna da bi se u njega mogao uvesti ugljen-dioksid, pošto je isti nerastvoran u zasićenom rastvoru NaCl . Dalja apsorpcija CO_2 se odigrava interakcijom CO_2 sa rastvorenim amonijakom po reakciji (VII 5.).

Pošto je reakcija (VII 4.) glavna reakcija u ovom procesu, prinos natrijum-karbonata je određen uslovima njene ravnoteže. Od svih soli najmanje je rastvoran NaHCO_3 , te on prvi pada u talog, čijom se filtracijom dobija NaHCO_3 , spreman za kalcinaciju, koja teče po sledećoj reakciji:



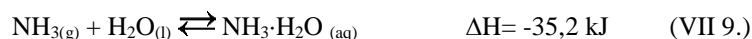
Oslobodeni CO_2 ide na regeneraciju i ponovo se vraća u proces karbonizacije. Utrošeni CO_2 se nadoknađuje pečenjem krečnjaka, koje teče po reakciji:



Krečno mleko, neophodno za regeneraciju amonijaka iz matičnog rastvora (odfiltrirane tečnosti, dobijene posle odvajanja hidrogenkarbonata), se dobija po reakciji VII 3. Regeneracija se izvodi destilacijom odfiltrirane tečnosti, pomešane sa krečnim mlekom, a po reakciji VII 2.

Regenerisani amonijak, kao što pokazuje šema na sl.VII-1., se primenjuje za amonizaciju slanog rastvora, a obrazovani CaCl_2 je sporedni proizvod u fabrikama sode.

Amonizirani rasol se dobija u odeljenju za apsorpciju, putem zasićenja prethodno očišćenog rasola sa amonijakom do koncentracije, koja je neophodna za odvijanje narednog procesa karbonizacije. Amonijak se dobro rastvara u vodi i rasolu, a taj proces je egzoterman:

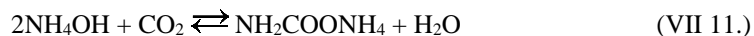


Pri povećanju temperature rasola, po Le Šateljejevom principu, smanjuje se apsorpcija amonijaka. Amonijak će se apsorbovati iz gasa u tom slučaju, ako je parcijalni pritisak NH_3 veći u njemu od ravnotežnog napona pare amonijaka nad rastvorom pri određenim uslovima. U prisustvu CO_2 ravnotežni napon pare amonijaka se smanjuje, pa se tako ubrzava njegova apsorpcija.

Inače, amonijak i ugljen-dioksid mogu reagovati direktno, obrazujući dobro rastvorni amonijum-karbamat:



ili



Hidrolizom karbamata dobija se amonijum-hidrogenkarbonat i amonijak, tj. imamo:



Zatim, kao što je već napomenuto, teče reakcija VII 4. Dakle, pored reakcija VII 5. i VII 6., za stvaranje amonijum-hidrogenkarbonata, aktuelne su i reakcije VII 10. – VII 12.

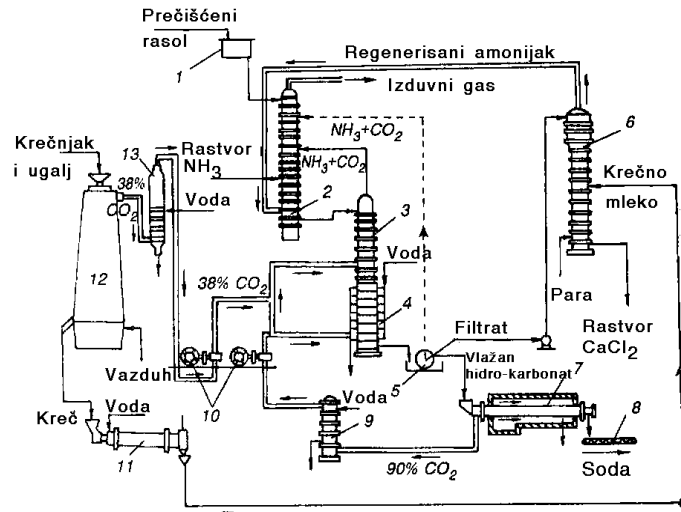
VII 4. Tehnološka šema proizvodnje

Tehnološki proces dobijanja sode je vrlo kompleksan, tako da gotovo svaki podproces predstavlja vrlo složeno postrojenje. To je razlog da se ovde prikaže samo principijelna tehnološka šema, koja odgovara šemi procesa prikazanoj na sl.VII-1. Takva, uprošćena, šema data je na sl.VII-2.

Proizvodnja sode počinje sa čišćenjem rastvora kuhinjske soli. Pred korišćenje u amonijačno – sodnoj tehnologiji, rasol se čisti od soli kalcijuma i magnezijuma, jer bi, u protivnom, one mogle da se nađu u talogu zajedno sa NaHCO_3 . Očišćeni rasol se dodaje u napojne rezervoare (4), koji su razmešteni na gornjoj etaži – spratu fabrike za proizvodnju sode. Odatle, slobodnim padom, rastvor dospeva u apsorpcione kolone barbotážnog tipa – apsorbere (6), gde se rastvor zasićuje sa amonijakom i do izvesnog stepena ugljen-dioksidom. Za tu svrhu se koristi regenerisani amonijak iz destilera (11), a takođe i izlazni gasovi od ostalih aparata (karbonizacione kolone (8), apsorbera, filtra (10), zajedno sa ugljen-dioksidom).

Apsorpcija se izvodi u nizu apsorbera. Posle svakog stepena apsorpcije, toplota reakcije se odvodi. Prilikom apsorpcije, gubitak amonijaka u apsorberu se kompenzuje dodatkom amonijačne vode (2,5 kg NH_3 na 1t Na_2CO_3).

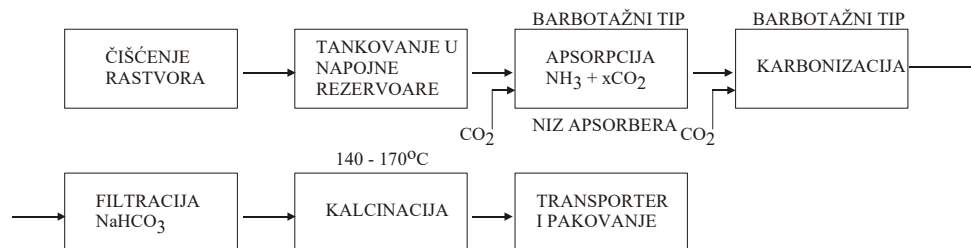
Iz odeljenja za apsorpciju, amonizirani rasol se odvodi u odeljenje za karbonizaciju, koja se izvodi u barbotážnim kolonama sa zvonima (8). U donji deo ovih kolona, uvodi se CO_2 pod pritiskom, koji se ostvaruje pomoću kompresora (5). U donjem delu kolone nalazi se hladnjak (9), kroz koji cirkuliše hladna voda. Hidrogenkarbonatna suspenzija iz kolone se slobodnim tokom odvodi u odeljenje za filtraciju (10), a zatim na kalcinaciju. Za kalcinaciju služe obične rotacione peći (12), sa unutrašnjim zagrevanjem toplim gasovima, dobijenih sagorevanjem tečnih ili gasovitih goriva. Temperatura unutar peći iznosi 140-170°C. Sirovi hidrogenkarbonat (NaHCO_3) se stavlja u bunkere iznad peći za kalcinaciju (12), a gotovi proizvod – kalcinisana soda (Na_2CO_3) se izbacuje na transporter (13), odakle se pakuje.



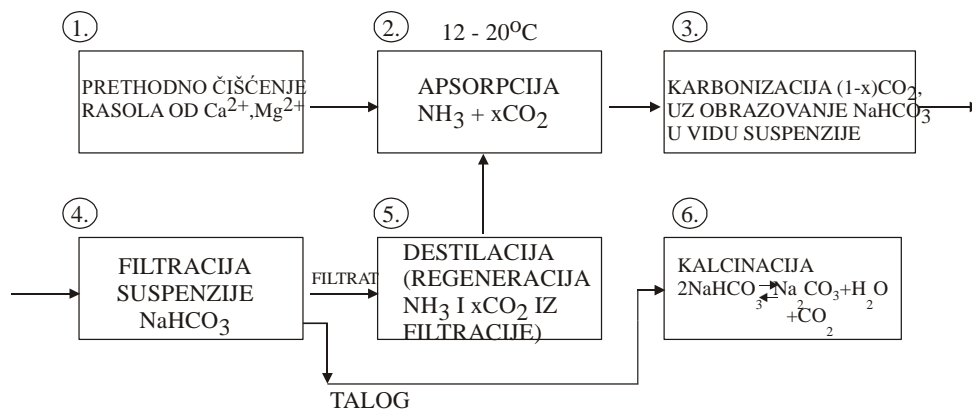
Sl.VII-2. Šema proizvodnje sode po amonijačnom postupku:

- 1) šahtna peć, 2) i 7) ispiraći tečnog gasa, 3) reaktor za gašenje kreča,
- 4) napojni rezervoar sa rasolom, 5) kompresor, 6) barbotажna apsorpciona kolona, 8) barbotажna karbonizaciona kolona – kolona za odstojivanje, 9) deo karbonizacione kolone koji se hladi,
- 10) barbotажni vakuum filtri, 11) barbotажna destilaciona kolona, 12) peć za kalcinaciju NaHCO_3 , 13) transporter.

Na slici VII-3., data je tehnološka blok-šema proizvodnje kalcinisanе sode (Na_2CO_3), a na slici VII-4., data je opšta blok-šema proizvodnje kalcinisanе sode po Solvey-u:



Sl. VII-3. Tehnološka blok-šema proizvodnje kalcinisanе sode (Na_2CO_3).



Sl. VII-4. Opšta blok-šema proizvodnje kalcinisanе sode po Solvеy-u.

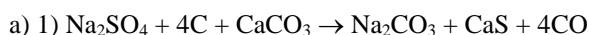
Pitanja i zadaci:

1. Koje su osobine natrijum-karbonata i gde se on primenjuje?

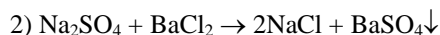
Odgovor:

Natrijum-karbonat se može dobiti u anhidrovanom obliku, ali i sjedinjen sa jednim, sedam ili deset molekula kristalne vode. Anhidrovana so je bela čvrsta supstanca, koja se topi na oko 851°C sa neznatnim razlaganjem. Natrijum-karbonat se proizvodi u obliku koji je u industriji poznat pod imenom rastresita sirova soda, zato što kristali natrijum-hidrogenkarbonata kada se žare daju natrijum-karbonat u obliku finog i rastresitog praha pseudomorfnog sa hidrogenkarbonatom. Veliki broj industrija može ovakav proizvod koristiti, ali se za izvoz i industrije koje upotrebljavaju karbonat u pećima kompaktnije vrste prave mešajući anhidrovan karbonat s vodom da bi se dobio monohidrat koji se potom žari. Kada se kristališe iz vode na temperaturi ispod 32°C grade se veliki providni kristali dekahidrata, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Ovi kristali efloresciraju na vazduhu i postepeno se raspadaju u beo prah, možda $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ako dekahidrat stoji na vazduhu dugo vremena, izgleda da se gradi i malo natrijum-hidrogenkarbonata. Heptahidrat kristališe iz rastvora između 32 i 35,3°C. Kristalizacijom rastvora između 35,4 i 100°C dobija se monohidrat. Opisani su i drugi hidrati, ali oni nisu tako dobro definisani. Natrijum-karbonat reaguje u rastvoru alkalno usled hidrolize i njegov normalan rastvor se često primenjuje u volumetrijskoj analizi. Kiseline ga lako razlažu, pri čemu se oslobađa ugljen-dioksid. Natrijum-karbonat služi za omekšavanje vode. Voda kojoj je dodato Na_2CO_3 , usled svojih alkalnih osobina, bolje je sredstvo za čišćenje od obične vode. Velike količine natrijum-karbonata se koriste za proizvodnju natrijum-hidroksida, stakla - to je verovatno najveća pojedinačna upotreba, rastvornog stakla (natrijum-silikata), hartije i boraksa. Natrijum-karbonat je takođe sastojak mnogih sapunskih praškova, i polazni je materijal za dobijanje izvesnog broja drugih natrijumovih soli. Anhidrovani Na_2CO_3 (sirova soda) se sada upotrebljava i pri topljenju izvesnih gvozdrenih ruda s visokim procentom sumpora (Brassert-ov proces), u industriji boja i pri destilaciji katrana i nafte.

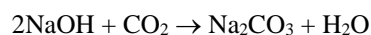
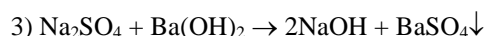
2. a) Navedite tri načina za dobijanje natrijum-karbonata (sode) iz natrijum-sulfata.
b) Zašto se potaša, K_2CO_3 , ne može dobiti po analognom amonijačnom postupku za dobijanje sode?

Odgovor:

(Leblanc-ova metoda)



(Solvey-ev postupak)



b) Kalijum-hidrogenkarbonat, KHCO_3 , je lako rastvorna so, pa se iz rastvora, u kom je uspostavljena ravnoteža:



ne bi prvo izdvajali kristali KHCO_3 jer on nije najteže rastvorna so.

Rastvorljivost soli u g na 25°C u 100 g vode:

KHCO_3	NaHCO_3	NH_4Cl	NH_4HCO_3	KCl	NaCl
24,9	9,6	37,2	21	34,0	36,0

3. Izračunati utrošak sirovine za proizvodnju 1t sode po Solvejevom postupku, i to: zapreminu rastvora NaCl koji u 1 dm^3 sadrži 300 g NaCl; zapreminu NH_3 i CO_2 (izraženu u kubnim metrima). Uzmite da se samo $2/3$ NaCl prevodi u Na_2CO_3 , a CO_2 koji nastaje pri žarenju NaHCO_3 bez gubitaka se vraća u proces.

Rešenje:

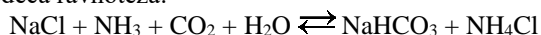


$$V(\text{NaCl}(\text{aq})) = \frac{10^3 \text{ kg}}{106 \text{ g}} \cdot 2 \cdot 58,5 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{300 \text{ g}} \cdot \frac{3}{2} = 5,55 \text{ m}^3$$

$$V(\text{NH}_3) = \frac{10^3 \text{ kg}}{106 \text{ g}} \cdot 2 \cdot 22,4 \text{ dm}^3 = 422,64 \text{ m}^3$$

$$V(\text{CO}_2) = \frac{10^3 \text{ kg}}{106 \text{ g}} \cdot 2 \cdot 22,4 \text{ dm}^3 \cdot \frac{1}{2} = 211,32 \text{ m}^3$$

4. Jedna od reakcija koja se odvija pri proizvodnji sode Solvejevim postupkom je sledeća ravnoteža:



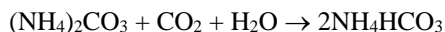
To je sumarna reakcija i može se predstaviti u nekoliko stadijuma. Navesti te stadijume i objasniti važnost ove reakcije u procesu proizvodnje. Koji faktori utiču na prinos NaHCO_3 ?

Odgovor:

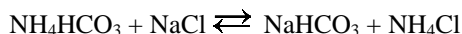
U prvom stadijumu rastvor NaCl se zasićuje amonijakom (amonizacija), a zatim i sa CO_2 (karbonatizacija). Zasićenje rastvora sa NH_3 je neophodno jer se CO_2 ne rastvara u zasićenom rastvoru NaCl. Prvo protiče reakcija monokarbonatizacije:



zatim sledi bikarbonatizacija:



i jonska izmena:



Poslednja reakcija je osnovni stadijum u amonijačno-sodnom procesu i prinos NaHCO_3 se određuje na osnovu ravnoteže te reakcije. Najmanje rastvorno jedinjenje je NaHCO_3 i ono pada kao talog. Praktični prinos NaHCO_3 je obično 70-76% i zavisi od

temperature, sadržaja NaCl, stepena zasićenja amonijakom i CO₂ i drugih faktora. Dijagram rastvorljivosti sistema NaCl-NH₄HCO₃-H₂O pokazuje teoretsku nemogućnost potpunog prevođenja NaCl u talog natrijum-hidrogenkarbonata. U tome se sastoji jedan od glavnih nedostataka amonijačno-sodne proizvodnje.

5. Od čega zavisi brzina procesa taloženja NaHCO₃?

Odgovor:

Brzina procesa zavisi od brzine apsorpcije ugljen-dioksida. Apsorpcija je relativno spora, a jonska reakcija je brza. U početku, ugljen-dioksid se apsorbuje brže, oslobađajući toplotu. Kasnije, apsorpcija je sporija, te se smesa mora hladiti. Održavanje određenog temperaturskog režima je bitno za optimalan tok svih fizičko-hemijskih procesa u ovoj fazi proizvodnje koja je najvažnija u čitavom amonijačnom postupku za proizvodnju sode. Za taloženje se upotrebljavaju tzv. Solvejevi tornjevi izrađeni od livenog gvožđa, visine preko 20 m, s tanjirastim pregradama s razvodnikom za raspršivanje ugljen-dioksida, koji u donjem delu imaju horizontalno postavljene sisteme cevi za hlađenje. Za apsorpciju i taloženje po principu suprotnih struja može se mesto tornja upotrebiti i sistem cilindričnih sudova visine oko 8-10 m, vezanih u seriji. Kada se taloženje hidrogenkarbonata u jednom sudu završi, on se isključuje i prazni, a zatim se ponovo uključuje u sistem. Za hlađenje, ovi sudovi imaju samo po jednu spiralnu cev, tako da se stvara kora kao u Solvejevom tornju.

6. Opisati stadijum proizvodnje Na₂CO₃ u kome se cedi i ispira natrijum-hidrogenkarbonat.

Odgovor:

Natrijum-hidrogenkarbonat se cedi pomoću kontinualnog rotacionog vakuum-filtra ili pomoću centrifuge, pri čemu se istovremeno i ispira. Kapacitet vakuum-cedila je mnogo veći od kapaciteta centrifuga (200-500 t sode dnevno). Pošto se i NaHCO₃ u vodi delimično rastvara, talog se pažljivo ispira da bi se po mogućstvu odstranile samo nepoželjne soli. Gubitak u natrijum-hidrogenkarbonatu pri ispiranju je, ipak, oko 10%. Važno je da se neke soli ispiranjem odstrane. Ako se, na primer, natrijum-hlorid ne ispere dobro, on će sav ostati u gotovom proizvodu. Zaostali amonijum-hlorid će pri kalcinovanju delimično sublimovati, ali će ostatak rastavljati hidrogenkarbonat prema reakciji:



Ostale amonijumove soli, npr., (NH₄)₂CO₃, pri kalcinovanju se rastavljaju i odlaze sa CO₂.

Tipični sastav NaHCO₃ dobijenog ceđenjem vakuum-filtrom jeste sledeći: 75-76% NaHCO₃, 7% Na₂CO₃, 3,5% NH₄HCO₃, 0,4% NaCl, 0,1% Na₂SO₄ i vode, iz razlike, oko 13%. Sadržaj vode u hidrogenkarbonatu ceđenom pomoću centrifuge je manji.

7. Opisati stadijum proizvodnje Na₂CO₃ u kome se vrši kalcinovanje natrijum-hidrogenkarbonata.

Odgovor:

Pri zagrevanju hidrogenkarbonata, najpre se razlažu i odlaze amonijum-hidrogenkarbonat, amonijum-karbonat i amonijum-hlorid. Posle toga oslobađaju se CO₂ i voda koji nastaju rastavljanjem hidrogenkarbonata. Poslednja količina CO₂ se isteruje relativno teško. Rastavljanje počinje negde oko 125°C, a potpuno je na temperaturi 170-

180°C. Hidrogenkarbonat slabo provodi toplotu. Kalcinovanje je otežano i tendencijom hidrogenkarbonata da se zapeče ili zgrudva, što može da ima za posledicu nepotpuno razlaganje. To se sprečava vraćanjem dela kalcinisane sode i mešanjem sa hidrogenkarbonatom. Za kalcinovanje se najčešće primenjuju rotacione peći, koje se, radi dobijanja CO₂ u što koncentrovanijem obliku, zagrevaju indirektno. Kod ove peći ne zagreva se po principu "suprotnih smerova": hidrogenkarbonat se unosi u najtopliji deo peći, a napušta je na mestu najniže temperature. Soda se već u samoj peći delimično ohladi, a zatim se, pri prenošenju pužastim transporterom, potpuno ohladi i može se odmah, ili posle eventualnog sejanja, pakovati ili slati u silose. Gas koji sadrži nešto amonijaka i pare, siše se i posle hlađenja direktno se vraća u proces, tj., upotrebljava se za taloženje hidrogenkarbonata. Soda koja se dobija po amonijačnom postupku vrlo je čista. Sadržaj Na₂CO₃ je oko 99%. Od primesa sadrži NaCl (0,5-0,8%), Na₂SO₄ (oko 0,3%) i nešto gvožđa.

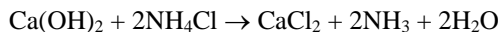
8. Opisati stadijum proizvodnje Na₂CO₃ u kome se vrši regeneracija amonijaka.

Odgovor:

U rastvoru koji se dobija pri ceđenju NaHCO₃, ne uzimajući u obzir gubitke, nalazi se sav amonijak unet u proces. Približni sastav tog filtrata, u g/l, jeste sledeći: NH₄Cl 190, slobodnog amonijaka (računato kao hidrogenkarbonat) 80, NaCl 75, NaHCO₃ 10 i ukupno ugljen-dioksida u obliku raznih soli 40 g/l. Iz ovog rastvora amonijak treba što potpunije isterati. Gubitak ne bi trebalo da bude veći od 50-150 g na 100 kg sode. Regeneracija se vrši u koloni visine oko 30-40 m koja se sastoji iz tri dela (A, B i V). Rastvor se provodi kroz spiralnu cev pri vrhu kolone u kojoj se prethodno zagreje, a zatim teče naniže preko tanjirastih pregrada gornjeg dela kolone (B), nasuprot pari koja, odlazeći naviše, isteruje amonijak i razlaže isparljive amonijumove soli (tzv. "slobodni" amonijak što obuhvata amonijum-hidroksid, hidrogenkarbonat, karbonat i hidrogensulfid). Pored toga u gornjem delu kolone zaostali NaHCO₃ i Na₂CO₃ reaguje sa NH₄Cl:



Rastvor na dnu gornjeg dela kolone (B) sadrži stoga samo neznatnu količinu karbonata. Zato se tek u donji deo kolone (A) dodaje potrebna količina krečnog mleka. Smeša teče naniže, a zagreva se parom koja nosi oslobođeni amonijak:

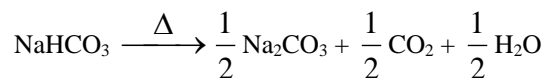


Da sav ugljen-dioksid nije isteran u donjem delu kolone, pri dodatku krečnog mleka gradio bi se CaCO₃. Smeša amonijaka, pare i CO₂ na vrhu kolone dospeva u kondenzator (V) gde se najveći deo vodene pare kondenzuje. Kolona se zagreva otpalom parom. Rastvor koji napušta kolonu pri dnu sadrži količinu CaCl₂ (90-120 g/l) i NaCl (oko 40 g/l), i nešto Ca(OH)₂, CaSO₄ i drugih soli.

9. Glavni pravci razvitka proizvodnje sode amonijačnim postupkom se svode na intenziviranje proizvodnih procesa, smanjivanje koeficijenata potrošnje, povišenje koeficijenta iskorišćenja sirovina i korišćenje sporednih produkata u proizvodnji. Navesti šest osnovnih zadataka poboljšanja proizvodnje sode amonijačnim postupkom.

Odgovor:

- 1) Korišćenje kalcijum-hlorida koji se javlja kao otpadni (sporedni) materijal u proizvodnji;
 - 2) Usavršavanje regeneracije amonijaka sa istovremenom regeneracijom HCl;
 - 3) Proizvodnja azotnih đubriva (amonijum-hlorida i dr.) iz filtrata.
 - 4) Ponovno korišćenje proizvodnih instalacija: karbonizacione kolone, kalcilatori, vakuum-filtri i dr.;
 - 5) Kompleksna automatizacija proizvodnje sode i upravljanje procesima uz pomoć elektronsko - računsko tehnike;
 - 6) Korišćenje prirodnog gasa za zagrevanje peći.
10. Zagrevanjem 10 g smeše čiji je glavni sastojak natrijum-hidrogenkarbonat, masa smeše se smanji za 3,5 g. Ako se pretpostavi da u toku zagrevanja ne dolazi do fizičkih i hemijskih promena ostalih sastojaka smeše, odrediti maseni udeo natrijum-hidrogenkarbonata u smeši.

Rešenje:

$$\Delta m = \frac{1}{2} \cdot 44 + \frac{1}{2} \cdot 18 = 31 \text{ g/mol NaHCO}_3$$

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{3,5 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{31 \text{ g}} \cdot 84 \text{ g mol}^{-1}}{10 \text{ g}} = 0,9484$$

$$\Rightarrow W(\text{NaHCO}_3) = 94,84 \%$$

VIII ELEKTROHEMIJSKI POSTUPCI PROIZVODNJE KAUSTIČNE SODE I HLORA

VIII 1. Postupci proizvodnje, osobine i primena hlora i kaustične sode

Natrijum-hidroksid - kaustična soda (NaOH) je supstanca beličaste boje gustine 2130kg/m³. On spada u jake alkalije. Kaustična soda je vrlo higroskopna i rastapa se na vlažnom vazduhu. Temperatura topljenja čistog bezvodnog natrijum-hidroksida, na atmosferskom pritisku, jednaka je 328°C. Natrijum-hidroksid je dobro rastvoran u vodi, a sa povećanjem temperature njegova rastvorljivost raste.

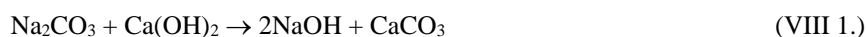
Pri rastvaranju natrijum-hidroksida u vodi ili pri razblaženju koncentrovanih vodenih rastovara NaOH, izdvaja se velika količina toplote, što može dovesti do ključanja rastvora. NaOH je rastvoran i u organskim rastvaračima - metil- i etil-alkoholu, glicerinu itd. Kaustična soda nalazi primenu u mnogim industrijama - hemijskoj, metalurškoj, celuloze i papira, tekstilnoj itd. Kaustična soda može da se isporučuje u tečnom ili čvrstom stanju, sa različitim kvalitetima.

Pri proizvodnji kaustične sode, elektrohemijским metodama dobija se hlor, a kao sporedni produkt vodonik.

Hlor, pri normalnim uslovima predstavlja gas žutozelene boje, sa oštrim mirisom. Njegova gustina na 0°C i pritisku 1·10⁵ Pa je 3,214 kg/m³. Temperatura ključanja hlora je -34,06°C, a temperatura zamrzavanja (prevođenja u čvrsto stanje) iznosi -102,4°C. Kritična temperatura hlora je -143,5°C, a kritični pritisak 7,61 MPa. Hlor se odlikuje visokom toksičnošću, a obrazuje i eksplozivne smeše.

Vodonik (H₂), pri normalnim uslovima, je bezbojan gas. Njegova gustina na temperaturi 0°C i pritisku 10⁵ Pa je 0,0899 kg/m³. Temperatura ključanja vodonika je -52,94°C, temperatura očvršćavanja -259,4°C, kritična temperatura iznosi -239,9°C, a kritični pritisak 1,2 MPa. Vodonik, u smeši sa kiseonikom ili vazduhom, a takođe sa hlorom, obrazuje eksplozivnu smešu.

U industriji se za dobijanje kaustične sode primenjuje elektrohemijski i hemijski postupak. Hemijski postupak je potpuno potisnut elektrohemijским, tako da se više i ne primenjuje (radi se o postupku kaustifikovanja gašenog kreča sa Na₂CO₃, što je dato jednačinom VIII 1.):



Sušтина elektrohemijского metoda sastoji se u tome da se vodeni rastvori hlorida alkalnih metala razlažu pod dejstvom konstantne struje, obrazujući hlor i vodonik. U industriji se dobijanje hlora i alkalija elektrohemijским postupcima odvija na dva načina: postupak sa dijafragmom i dimenzionom stabilnom katodom i postupak sa živom - gde se tečna živa koristi kao katoda. U oba slučaja anoda je od grafita.

Do 1885. godine, hlor se proizvodio sasvim na drugi način i u manjim količinama, oksidacijom hlorovodonične kiseline. Međutim, 1885. godine, Brejer i Duisburg su napravili dijafragmu od poroznog cementa, koja je omogućila da se hlor dobije elektrohemijским putem.

U početku se hlor koristio za proizvodnju hlornog kreča, koji se koristio za beljenje u industriji hartije i papira i kao dezinfekciono sredstvo. Danas su, međutim, potrebe za hlorom toliko narasle - da se elektroliza rastvora alkalnih hlorida vrši isključivo radi hlora, a ne radi alkalnih hidroksida, kako je bilo u početku.

Danas se ogromne količine hlora koriste za proizvodnju plastičnih masa i za dobijanje hlorovodonika. Svetska proizvodnja hlora je oko 3 miliona tona i to sa ćelijama sa dijafragmom, ili sa ćelijama sa živinom katodom.

VIII 2. Teorijski osnovi procesa elektrolize rastvora natrijum-hlorida

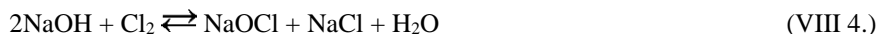
Osnovni, primarni proces pri elektrolizi rastvora alkalnih hlorida je izdvajanje hlora na anodi, po jednačini:



Pored hlora na anodi se uvek izdvaja kiseonik, oksidacijom hidroksilnog jona:



U anolitnom prostoru - prostoru neposredno uz anodu, u elektrolitu, odigravaju se sekundarne reakcije. Nastali hlor reaguje sa NaOH, koji kroz dijafragmu dolazi iz katodnog prostora, po jednačini:



Obrazovani natrijum-hipohlorit (NaOCl), u prisustvu hlora, rastvorenog u anolitu, prelazi u natrijum-hlorat:



Hipohlorit može reagovati na anodi, gradeći hloratnu i hloridnu kiselinu:



Pošto se obično koristi grafitna anoda, kiseonik može reagovati sa grafitom po jednačini:



Ova reakcija je uzročnik bržeg trošenja anoda za vreme elektrolize.

U vodenim rastvorima kuhinjske soli dolazi do sledećih disocijacija:



Kada se elektroliza izvodi iz rastvora alkalnih hlorida, na katodi ne dolazi do redukcije, ni K^+ , ni Na^+ jona, jer su njihovi potencijali redukcije znatno negativniji od referentnog potencijala izdvajanja vodonika. Zbog toga je osnovni katodni proces izdvajanja vodonika iz vode:



Pored ove reakcije, na katodi se može redukovati natrijum-hipohlorit i natrijum-hlorat, koji u katodni prostor dolaze kroz dijafragmu:



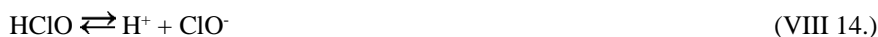
Da bi se na anodi dobio čist hlor, prenapetost izdvajanja hlora $\eta(\text{Cl}_2)$ mora biti mnogo manja od prenapetosti izdvajanja kiseonika $\eta(\text{O}_2)$.

Ukoliko se u elektrolitu nalaze anjoni koji u sebi sadrže kiseonik, kao što su: OH^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , onda se na anodi izdvaja manje čisti hlor, a koeficijent iskorišćenja struje se smanjuje.

Neki joni se ne mogu potpuno ukloniti iz anodnog prostora, jer se permanentno stvaraju. Na primer, hlor reaguje sa vodom gradeći hipohlorastu kiselinu:



Nastala kiselina dislocira, uz obrazovanje H^+ i ClO^- :



Ova ravnoteža se postiže pri vrlo maloj koncentraciji hipohloraste kiseline, jer je njena konstanta disocijacije na 20°C $3,7 \cdot 10^{-8}$. Međutim, kako se iz ClO^- jona u prisustvu hlora, mogu obrazovati ClO_3^- i ClO_2^- joni, dolazi do stvaranja veće količine hipohloraste kiseline što uslovljava manje iskorišćenje struje po hlora.

Postavlja se pitanje kako sprečiti neke glavne sporedne reakcije u analitnom prostoru i povećati iskorišćenje struje po hlora. Iz jednačine (VIII 14. i VIII 13.) proizilazi da se obrazovanje ove kiseline može sprečiti povećanjem koncentracije hlornih jona, kao i koncentracije vodonikovih jona. Međutim, i pri elektrolizi koncentrovanih rastvora hlorovodonične kiseline, pored hlora, nastaju izvesne količine kiseonika, mada manje nego u razblaženim. U rastvorima alkalnih hlorida je utrošak struje na kiseonik veći, pošto se stvaranje i disocijacija hipohloraste kiseline suzbija, uglavnom, pomoću veće koncentracije hloridnih jona.

Neka istraživanja pokazuju da je proizvodnja hlora sa velikim iskorišćenjem struje na hlor moguća i u rastvorima sa umerenim koncentracijama hloridnih jona (3,16 M - 1,96 M). Međutim, u koncentrovanim rastvorima alkalnih hlorida, pri nepromenjenom koeficijentu iskorišćenja struje, veća je koncentracija alkalnih hidroksida. Pošto su uslovi za stvaranje alkalnih hidroksida povoljniji u koncentrovanijim rastvorima alkalnih hlorida, mogućnosti za dolazak hidroksilnih jona iz katolitnog u anolitni prostor su povoljnije, a time je manje iskorišćenje struje na hlor (izdvaja se kiseonik iz OH^- jona).

Imajući u vidu Nernstov izraz za potencijal hlorne elektrode:

$$E = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-) \quad (\text{VIII } 15.)$$

vidi se da će se hlor iz koncentrovanijih rastvora izdvajati na negativnijim potencijalima, odnosno da postoji veća mogućnost za dominantno izdvajanje hlora. Zbog ovakvog uticaja aktivnosti hloridnih jona, vršeni su pokušaji da se izvodi elektroliza iz presićenih rastvora alkalnih hlorida. Ovi pokušaji nisu dali željene rezultate, pošto se rastvor nije mogao održavati zasićenim, zbog sporog rastvaranja soli.

Dalji eksperimenti sa zasićenim rastvorima su vršeni u samoj ćeliji za elektrolizu. Pokušalo se nešto učiniti sa cirkulacijom rastvora, koji je zasićen izvan ćelije, ali ni to nije dalo rezultate, zbog nepogodnosti oko uklanjanja rastvorenog hlora prezasićenog rastvora.

Elektroliza rastvora alkalnih hlorida, zavisi od prirode i pokretljivosti katjona u elektrolitu. Ukoliko je katjon pokretljiviji, utoliko anjoni imaju manje učešće u prenosu elektriciteta, odnosno u manjem broju se OH^- i Cl^- joni kreću prema anodi. Pokretljivost K^+ jona, približno je jednaka pokretljivosti hloridnog jona Cl^- , a pokretljivost Na^+ jona je manja. Otuda, hidrosilni joni prenose veći deo elektriciteta ako se nalaze u rastvoru NaCl , pa je i manje iskorišćenje struje na hlor.

Na katodi koja je na primer od čvrstog materijala - čelika itd., odvija se proces redukcije vodonika iz vode, po reakciji (VIII 10.). Pošto vodonik odlazi iz sistema, u katolitnom prostoru se nagomilavaju OH^- joni. Kako se u katolitnom prostoru već nalaze Na^+ joni, a katolitni prostor je odvojen dijafragmom od anolitnog prostora, onda se u katolitnom prostoru, zapravo, nalazi NaOH u disosovanom obliku. Odavde se NaOH izvlači i razdvaja od rastvora NaCl .

VIII 3. Vrste ćelija i postupak elektrolize rastvora alkalnih hlorida

VIII 3.1. Elektroдни materijal

Za izradu elektroda za elektrolizu rastvora alkalnih hlorida ne postoji široki izbor. Pre svega, mora se voditi računa o hemijskoj otpornosti materijala, električnoj provodljivosti, prenapetosti izdvajanja gasova na elektrodama (vodonika i hlora), kao i cene koštanja materijala za izradu elektroda. Za izradu elektroda se mogu upotrebiti platina, legura platina-iridijum, retortni ugljenik, veštački grafit, titan, magnetit i tome slično. Danas se za izradu elektroda najčešće upotrebljava elektrografit, odnosno grafit dobijen po metodi Ačesona u električnoj peći. Elektrografit u poređenju sa veštačkim grafitom, ima više prednosti. Električna provodljivost grafita je 4-6 puta veća od električne provodljivosti ugljenika. Grafit je hemijski postojaniji od ugljenika, lakše se mehanički obrađuje i postepeno se troši. Anode od grafita se ne raspadaju na krupnije komade.

Ačesonov grafit je čistiji od običnog grafita, sadrži znatno manje pepela i ima kristalnu strukturu. Za izradu Ačesonovog grafita služi petrol-koks dobijen destilacijom nafte. Iz petrol-koksa se obavezno mora ukloniti vanadijum, jer je na vanadijumu mala prenapetost izdvajanja vodonika, a time se prouzrokuje prevremeno razlaganje amalgama pri elektrolizi sa živinom katodom.

Velika poroznost grafitnih anoda, smanjuje vek trajanja, ali je veća aktivnost anode, jer se elektrohemijaska oksidacija odigrava; ne samo na površini anode, već i njenoj unutrašnjosti. Ova oksidacija prouzrokuje brzo smanjenje koncentracije hlorida u porama, pa se stvaraju vrlo povoljni uslovi za stvaranje hipohlorita, odnosno razvijanje kiseonika i razaranje elektrode.

Izvesna količina, upijenog rastvora hlorida dopire i do metalnih delova nosača anode, ćeljasti, gde se razvijaju procesi anodnog rastvaranja metala, metalni delovi se prekrivaju slojem hlorida i stvaraju prelazni otpor. Ovaj nedostatak, kao i prethodni, može biti delimično otklonjen obradom grafitne anode sa lako sušivim uljem, parafinom, hloriranim parafinom, čime se rok trajanja udvostručava. Naročito dobri efekti se postižu,

kada se parafinisane anode naknadno zagrevaju, u vakuumu sve dotle dok ne prestane da kaplje višak parafina.

Brzina razaranja grafitnih anoda, svakako, zavisi od anodne gustine struje i radne temperature. Veće je trošenje anode pri većim gustinama struje i višim temperaturama. Ukoliko se još radi sa razblaženim rastvorima alkalnih hlorida, pored hemijskog razaranja, dolazi i do mrvljenja anoda. Ipak, jedna od najvažnijih osobina grafitne anode je mala prenapetost izdvajanja hlora. Dalji razvoj anodnih materijala je bio usmeren prema dimenziono stabilnim anodama. Prve takve anode bile su izrađene od legure platina-iridijum, ali su i one bile čak lomljive i kratkog veka. Kasnije je firma Hereus utvrdila da rutenijum, koji se nalazi u iridijumu, čini ovu leguru krutom i lomljivom. Uklanjanjem rutenijuma iz iridijuma, anode od legure platina-iridijum su posedovale dobra mehanička svojstva, a i u hemijskom pogledu su bile nešto postojanije.

Savremeni razvoj dimenziono stabilnih anoda (DSA) je bio usmeren ka nešto jeftinijim materijalima, ali koroziono i mehanički stabilnim - prema titanu. Međutim, osnovni problem kod titana je još uvek visoka prenapetost izdvajanja hlora. Ovi nedostaci su vrlo brzo uklonjeni, nanošenjem tankih prevlaka od platine i iridijuma na površinu titanske elektrode. To je razlog da se danas takve DSA anode uglavnom primenjuju.

Katode se izrađuju od nisko ugljeničnog ili poniklovanog čelika.

VIII 3.2. Dijafragma

Mešanje anolitnog i katolitnog prostora nije dozvoljeno, jer čak i minimalno mešanje uslovljava pojavu sporednih reakcija u anolitnom prostoru, praćeno paralelnim izdvajanjem hlora i kiseonika na anodi. Idealni materijal za dijafragmu, pored poroznosti i hemijske postojanosti u elektrolitu, treba da bude propustljiv samo za jone hlora - u pravcu kretanja od katode prema anodi, a nepropustljiv za anjone koji sadrže kiseonik - a kreću se u pravcu katoda - anoda. Pored toga, dijafragma mora da pruži što manji električni otpor, radi manjeg utroška električne energije.

Porozna dijafragma, koja se primenjuje za elektrolizu vodenih rastvora alkalnih hlorida, deluje, isključivo kao otpor difuziji. Sve ove osobine su zadovoljene samo, ako dijafragma pružaju što manji otpor električnoj struji, a veći otpor difuziji.

Najpre su se upotrebljavale dijafragme od poroznog cementa, a kasnije od azbestnog cementa. Ove dijafragme su imale takav otpor difuziji da je samo 1% struje ostalo neiskorišćeno. Pošto su takve dijafragme bile dosta debele, odgovarale su za elektrolizu sa nepokretnim elektrolitom. Međutim, za izvođenje elektrolize sa pokretnim elektrolitom, kakav se sistem, inače, primenjuje, odgovaraju dijafragme veće propusne moći, a manje mehaničke otpornosti, pošto se dijafragme postavljaju neposredno na elektrodu od perforiranog lima ili mreža.

Za izradu takvih dijafragmi, široko se primenjuje azbest, koji ima dovoljnu postojanost prema alkalijama i sposobnost prerade u vidu hartije, kartona ili tkanine. Hemijski sastav azbesta je: $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ili MgSiO_3 .

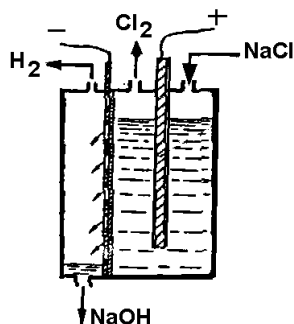
VIII 3.3. Čelije za proizvodnju hlora i alkalija i režim elektrolize

Po svojoj konstrukciji i načinu rada, kupatila za elektrolizu rastvora alkalnih hlorida se dele u tri grupe:

1. Kupatila sa nepokretnim elektrolitom;

2. Kupatila sa pokretnim elektrolitom;
3. Kupatila sa živinom katodom.

Kupatila sa nepokretnim elektrolitom se danas ne primenjuju. Karakteristični predstavnik ove grupe kupatila je kupatilo "Grishajm-Elektron". Principijelna šema takvog kupatila prikazana je na sl.VIII-1.:



Sl.VIII-1. Šema ćelije za elektrolizu natrijum-hlorida.

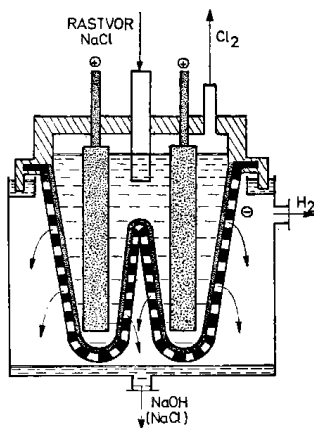
Sama kada kupatila, izrađuje se od čeličnog lima u obliku sanduka dužine 4,8 m, širine 3,8 m i visine 1 m, koji je spolja obložen toplotnim izolatorom. Svaka kada sadrži više sanduka - dijafragmi, a svaka dijafragma je odvojena od druge čeličnim limom, koji, takođe, vrši ulogu katode. Elektrolit se zagreva parom do 90-95°C, a elektroliza se izvodi pri gustini struje 200 A/cm^2 i naponu 3,5-3,7 V.

Ovo kupatilo radi diskontinualno - kada koncentracija hidroksida postane 60-70 g/l nerazloženog natrijum(kalijum)-hlorida i nešto hlorata.

Kupatila sa pokretnim elektrolitom su raznih oblika, sa horizontalno ili vertikalno postavljenim elektrodama. Koliko različitih tipova kupatila postoji, svedoči spisak raznih proizvođača: Hargrivs-Berd, Alen-Mur, De Nora, Nelsonovo, Krebsovo, Gipsovo, Taunsenda, Đordani, Montea, Hukera, Simens-Bilitera i drugih.

Industrijska postrojenja za elektrolizu sastoje se od velikog broja ćelija (preko 100), vezanih u seriju. Napori za usavršavanje samih ćelija uglavnom su bili usmeravani ka poboljšanju energetskog bilansa, povećanju iskorišćenja električne energije, snižavanju napona elektrolize i smanjenju otpora. Primera radi, na ovom mestu biće pomenuto samo nekoliko tipova ćelija.

Krebsova ćelija (vertikalna) sa dijafragmom prikazana je šematski na sl.VIII-2. To je ćelija kod koje je katodni prostor prazan. Katoda je u obliku dvostrukog džepa. Anodni prostor je potpuno odvojen i hidraulički je zaptiven. Anode se mogu podići. Dijafragma od nekoliko slojeva azbestne hartije postavlja se preko katode. Elektrolit ispunjava anodni prostor, prodire kroz dijafragmu i spira katodu. Rastvor natrijum-hidroksida i viška natrijum-hlorida kaplje u donji deo odakle se odvodi.

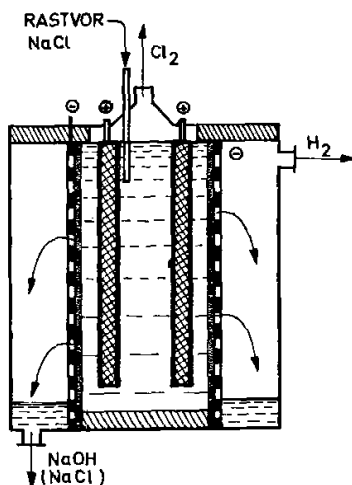


SI.VIII-2. Šema Krebsove ćelije.

Gipsova, takođe vertikalna ćelija (sl.VIII-3.), cilindričnog je oblika. Njena prednost je što zauzima manje prostora, što su elektrode lako pristupačne i što su ekonomičnije. Katoda je takođe cilindrična.

Jedan od nedostataka ćelija s vertikalnom katodom i dijafragmom i praznim katodnim prostorom jeste u tome što je hidrostatički pritisak pri vrhu i pri dnu anodnog prostora različit, pa samim tim je i prodiranje elektrolita kroz dijafragmu različito. Ovaj nedostatak se može delimično otkloniti upotrebom dijafragme nejednake debljine (tanja pri vrhu).

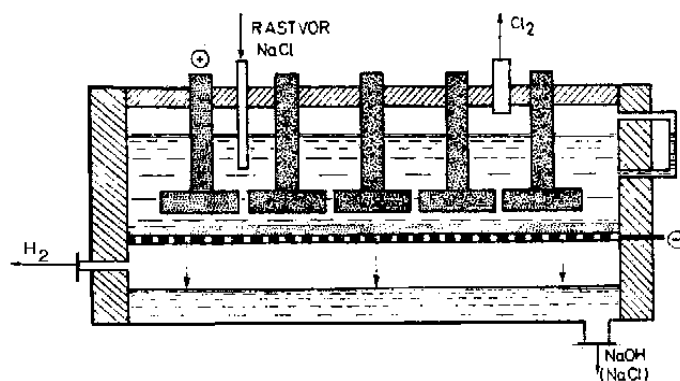
Konstruisane su vertikalne ćelije s ispunjenim katodnim prostorom kod kojih je omogućena primena tanje dijafragme što se manifestuje u boljem prinosu.



SI.VIII-3. Šema Gipsove ćelije.

Kod Simens-Biliterove ćelije katoda i anoda su postavljene horizontalno (sl.VIII-4.). Ćelija je u obliku pljosnatog sanduka. Katoda, gvozdена rešetka, povezana je s gvozdenim zidom. Na nju se postavlja azbestno platno pokriveno slojem paste od

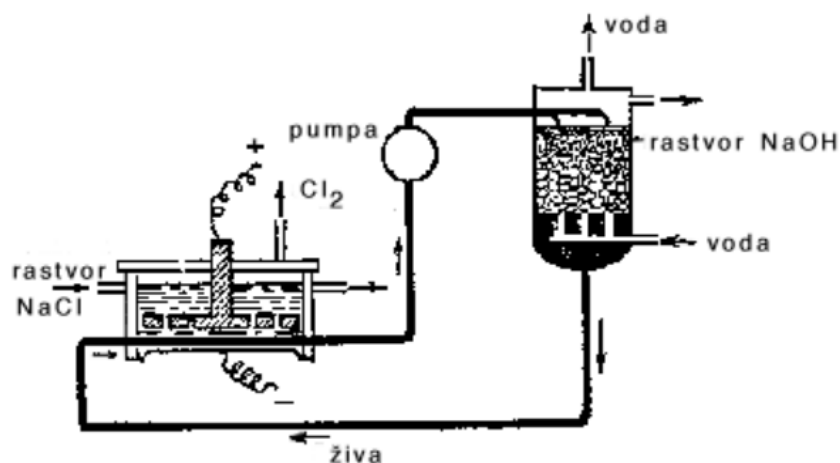
barijum-sulfata i azbestnih vlakana, kao dijafragma. Svod je zaptiven azbestnim koncem, cementom i asfaltom. Za svod, anode su pričvršćene pomoću ugljenih štapova. Rešetkasta katoda može imati i talasasti oblik kome je prilagođen i oblik anode, što omogućava bolje iskorišćenje i veću proizvodnju. Rastvor se sakuplja na dnu ćelije i odatle se odvodi.



Sl.VIII-4. Šema Simens-Biliterove ćelije.

Napon u ćelijama sa dijafragmom jeste 3,5-5 V, potrošnja energije do 3,5 kWh po kg hlora. Radna temperatura je 50-95°C. Čistoća hlora je preko 96%, a vodonika preko 99%. Koncentracija natrijum-hidroksida u dobivenom rastvoru je 10-15%, a natrijum-hlorida, takođe, do 15%.

Ćelije sa živinom katodom su konstruisali, nezavisno jedan od drugog Kastner i Kelner još 1892. godine. Potrebe industrije svile za čistim alkalnim hidroksidima uslovile su brži razvoj i usavršavanje ćelije sa živinom katodom. Šema elektrolizera sa katodom od žive, prikazana je na sl.VIII-5.:



Sl.VIII-5. Šema elektrolizera sa katodom od žive.

Ćelije sa živinom katodom su uzele maha mada se dugo izbegavala elektroliza sa živinom katodom iz sledećih razloga:

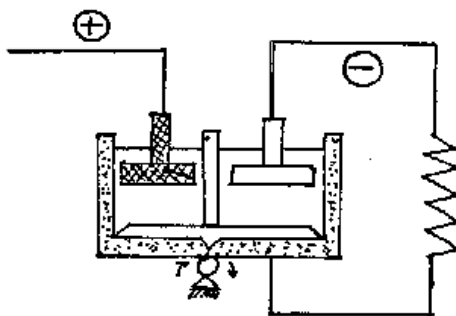
1. Rad sa živinom katodom je složeniji, nego u ćeliji sa dijafragmom. Ćelija se sastoji iz dva dela, u kojima se sinhrono odigravaju dva suprotna procesa: obrazovanje i razlaganje amalgama.
2. Utrošak električne energije u ćeliji sa Hg-katodom je veći nego u ćeliji sa dijafragmom, pošto je veći radni napon, mada je iskorišćenje struje, i kod jedne, i kod druge ćelije isto.
3. Po izlazu iz ćelije elektrolit treba ne samo zasititi dodatkom alkalnih hlorida, već je potrebno iz njega ukloniti rastvoreni hlor, pa tek onda uvesti ponovo u ćeliju.
4. Promena režima ćelija u anodnom prostoru ćelije sa živinom katodom, većih količina praskavog gasa, koji izaziva slabe eksplozije u ćeliji, ali jake eksplozije u komori za sagorevanje. Eksplozija uvek dovodi do razlaganja amalgama u ćeliji, a time do povećanja sadržaja vodonika u hloru.

Poboljšanjem konstrukcije ćelije sa Hg-katodom i uslova eksploatacije, rad ćelije sa živinom katodom je postao bezopasan i ekonomičniji. Za razliku od ćelije sa dijafragmom, na živinoj katodi se skoro sa teorijskim iskorišćenjem odigrava redukcija natrijumovih jona, odnosno NaCl po reakciji:



Zahvaljujući velikoj prenapetosti izdvajanja vodonika na živi, amalgam alkalnih metala se vrlo sporo razlaže u vodi, a takođe u neutralnoj sredini ili rastvorima alkalija. Vrlo razblažen amalgam natrijuma je pokretljiv i ne razlikuje se od čiste žive. Sa povećanjem koncentracije natrijuma u amalgamu (do 1%), raste njegova gustina i slabije je pokretljiv, a sa 1,5% Na, amalgam je čvrst.

Kastner i Kelner, koji su prvi konstruisali ćeliju sa Hg-katodom, razlagali su amalgam svako na svoj način. Kastner je ubrzao razlaganje amalgama anodnom polarizacijom: živu je Kastner vezivao kao bipolarnu međuelektrodu koja je u jednom delu ćelije radila kao katoda, a u drugom kao anoda. To je omogućavala specijalna konstrukcija ćelije kao što pokazuje sl.VIII-6.:



Sl.VIII-6. Dvodelna Kastnerova ćelija sa živinom katodom.

U jednom delu iznad žive se postavlja grafitna anoda, a u drugom katoda. Cirkulacija žive je oštromno rešena spajanjem jednog kraja ćelije preko ekscentra, koji

omogućuje spuštanje i podizanje jednog kraja ćelije i kretanje žive s leva na desno. Kastner je upotrebio grafitne anode i čelične katode, zbog čega je napon bio kao i u ćelijama sa dijafragmom.

Kelner je razlaganje amalgama izvodio na taj način što je sloj žive vezao za negativan pol izvora struje, što nije bio slučaj kod Kastnerovog metoda. Analogno Kastneru, Kelner je vertikalnom pregradom podelio ćeliju na dva dela: u jednom delu se odigrava elektroliza, a u drugom razlaganje amalgama.

U toku elektrolize rastvora alkalnih hlorida, kontroliše se sledeće:

1. Brzina dovođenja elektrolita, njegova koncentracija (310 g/l NaCl) i temperatura ($t=50^{\circ}\text{C}$),
2. Koncentracija elektrolita koji napušta elektrolizer (približno 260 g/l NaCl), a ne sme da bude ispod 250 g/l NaCl,
3. Koncentracija natrijuma u amalgamu,
4. Napon ćelije,
5. Sadržaj hlora i vodonika u gasu.

Temperatura elektrolita ne sme nikako da bude znatno viša od 70°C , jer tada dolazi do taloženja soli na površini žive, obrazujući ostrva na kojima se izaziva razlaganje amalgama i izdvajanje vodonika.

Pitanja i zadaci:

1. Za koje sve namene se natrijum-hidroksid upotrebljava?

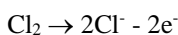
Odgovor:

Veće količine natrijum-hidroksida, koji se u trgovini obično naziva kaustičnom ili kamenom sodom, upotrebljavaju se pri beljenju i bojenju, pri rafinaciji ulja i u proizvodnji sapuna i hartije. Najveća pojedinačna upotreba je sada za fabrikaciju veštačke svile, na koju se u Velikoj Britaniji potroši preko jedna četvrtina od ukupne proizvodnje natrijum-hidroksida. U hemijskoj industriji, uopšte, troši se oko jedna četvrtina, a treću četvrtinu dele industrije sapuna i hartije. Natrijum-hidroksid se, takođe, upotrebljava za prečišćavanje boksita iz koga se dobija aluminijum; i u proizvodnji boja (npr. alizarina). Natrijum-hidroksid, u obliku natron-kreča (smesa natrijum-hidroksida i gašenog kreča) sada se često radije upotrebljava od rastvora KOH za apsorpciju ugljen-dioksida u kvantitativnoj analizi. Natron-kreč, koji je specijalno spravljen za ovu svrhu, prodaje se pod imenom sofnolit i askarit.

2. Grafitna elektroda uronjena je u rastvor koji sadrži hloridne jone aktiviteta 0,1 i pod nju se dovodi gasoviti hlor pod pritiskom od 1 bar. Izračunati potencijal ove elektrode na 298 K.

Rešenje:

Primenjujći Nernstovu jednačinu na polureakciju:



$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cl}^-)^2}{p(\text{Cl}_2)}$$

$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,358 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln 0,1 = 1,39 \text{ V}$$

3. Prenapetost kiseonika na platini iznosi pri gustini struje $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$ 0,720 V, a hlora 0,300 V. Koji će se proces prvi odigrati na platinskoj anodi pri datoj gustini struje, ako je elektrolit vodeni rastvor natrijum-hlorida koji sadrži Cl^- jone jedinične aktivnosti, a ima $\text{pH}=7,00$.

Rešenje:

Elektrohemijske reakcije odigravaju se konačnom brzinom (tj., pri određenoj konačnoj gustini struje) pri potencijalima koji se razlikuju od ravnotežnog. Pošto potencijal predstavlja meru električnog rada koji se troši u procesu na elektrodi, to znači da je potreban veći utrošak električnog rada da bi se elektrohemijska reakcija odigrala konačnom brzinom nego što sledi iz termodinamičkih razmatranja koja važe za ravnotežno stanje elektrode i iz kojih se izvodi ravnotežni potencijal. Mera ovog viška rada naziva se prenapetost. Prema tome, po definiciji

je: $\eta = E - E_r$, gde je η -prenapetost za dati proces na elektrodi; E_r -ravnotežni potencijal elektrode; E -potencijal elektrode pri datoj gustini struje (potencijal izdvajanja). Pri razmatranju procesa koji se odigravaju na elektrodama u toku elektrolize često se na osnovu ravnotežnih ili standardnih potencijala može doći do zaključka da je sa termodinamičke tačke gledišta moguće da se u određenoj oblasti potencijala na elektrodi odvija više različitih procesa. Koji će proces na elektrodi prvi da otpočne i kojim će se redosledom odigravati ostali, može se reći na osnovu vrednosti potencijala izdvajanja. U procesima na katodi prvi se odigrava onaj proces koji ima najpozitivniji potencijal izdvajanja, a na anodi onaj koji ima najnegativniji potencijal izdvajanja.



$$E_r(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E_r^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a(\text{OH}^-)^4}{p(\text{O}_2)}$$

$$a(\text{OH}^-) = a(\text{H}^+) = 10^{-7} \quad p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$$

$$E_r(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,401 - \frac{8,314 \cdot 298}{4 \cdot 96500} \ln(10^{-7})$$

$$E_r(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,5044 \text{ V}$$

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = \eta + E_r(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,720 + 0,5044 = 1,224 \text{ V}$$

$$E_r(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E_r^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cl}^-)^2}{p(\text{Cl}_2)}$$

$$E_r(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,358 - \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln 1$$

$$E_r(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,358 \text{ V}$$

$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \eta + E_r(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 0,300 + 1,358 = 1,658 \text{ V}$$

Negativniji je $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ od $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ pa se na anodi prvo izdvaja O_2 pa onda Cl_2 .

4. Izračunati koliko se kilograma natrijum-hidroksida u toku jednog sata proizvede elektrolizom zasićenog rastvora natrijum-hlorida u katodnom prostoru elektrolizera ako se za elektrolizu iskorišćava struja jačine 1000 A? Za koliko se smanji sadržaj natrijum-hlorida u katodnom prostoru ako je prenosni broj $t_{\text{Na}^+} = 0,40$?

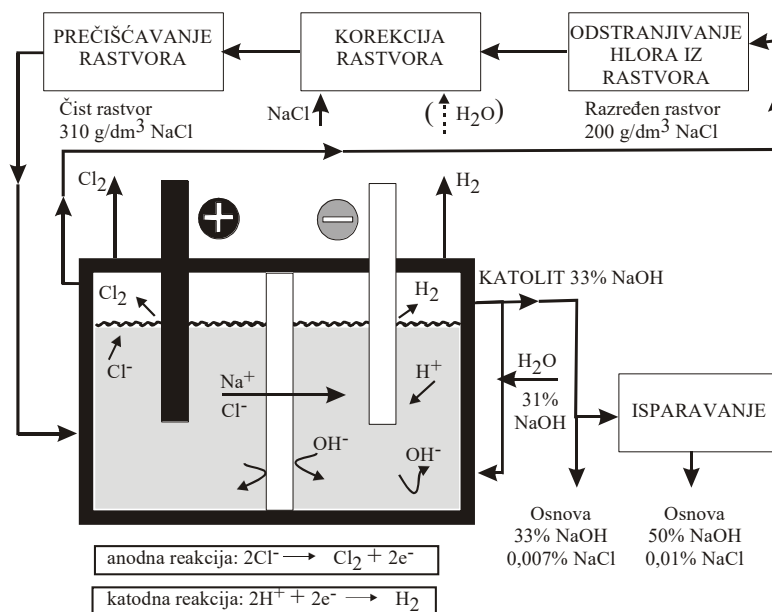
Rešenje:

Prenosni broj katjona Na^+ , t_{Na^+} , je broj koji kaže koliki deo ukupne količine elektriciteta prenesu katjoni Na^+ kroz elektrolit. Za 1 h, odnosno 3600 s elektrolizer je prošlo $1000 \text{ A} \cdot 3600 \text{ s} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ C}$ naelektrisanja, odnosno količina

naelektrisanja od $3,6 \cdot 10^6 \text{ C} / 96500 \text{ Cmol}^{-1} = 37,3057 \text{ mol}$, koja je dovoljna za proizvodnju isto toliko molova NaOH, jer se prema jednačini elektrolize: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + 1/2\text{Cl}_2 + 1/2\text{H}_2$, razmenjuje 1 mol elektrona. Masa proizvedenog NaOH je $37,3057 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g mol}^{-1} = 1,49 \text{ kg}$. Kroz rastvor elektrolita kreću se joni od jedne elektrode ka drugoj i to joni Cl^- ka anodi, a Na^+ ka katodi. Kako za prenosne brojeve važi $t_{K_1} + t_{K_2} + \dots + t_{A_1} + t_{A_2} + \dots = 1$, a u ovom slučaju $t_{\text{Na}^+} + t_{\text{Cl}^-} = 1$, sledi da je $t_{\text{Cl}^-} = 1 - 0,40 = 0,60$. Dakle ako je kroz rastvor provedeno ukupno 37,3057 mol naelektrisanja onda su $0,6 \cdot 37,3057 \text{ mol} = 22,38342 \text{ mola}$ preneli joni Cl^- i napustili katodni prostor. Isto toliko se smanjio i broj molova NaCl(aq) u katodnom prostoru, tj., došlo je do smanjenja sadržaja NaCl u katodnom prostoru za $22,38342 \text{ mol} \cdot 58,5 \text{ g mol}^{-1} = 1,31 \text{ kg}$.

5. Sastaviti tehnološku šemu proizvodnje NaOH po postupku sa dijafragmom.

Odgovor:



SI. VIII-7. Tehnološka šema proizvodnje NaOH po postupku sa dijafragmom.

6. Opisati postupak čišćenja rastvora kuhinjske soli za elektrolizu.

Odgovor:

Rastvor za elektrolizu sadrži oko 300-310 g natrijum-hlorida na litar. Primeše u rastvoru natrijum-hlorida mogu da ometaju normalan rad. Kalcijum, magnezijum i gvožđe odstranjuju se najčešće tretiranjem pomoću natrijum-karbonata sa malim dodatkom natrijum-hidroksida. Sulfatni joni se talože pomoću barijumovih soli. Za rastvaranje soli

uzima se meka voda. Posle čišćenja rastvor se procedi i neutrališe. Kada rastvor dolazi iz elektrolize (amalgamacioni postupak), on se najpre oslobodi hlora, pa se onda zasiti potrebnom količinom soli i prečisti. Kamena so po kvalitetu je bolja polazna sirovina od morske soli. Elektrolit za amalgamacioni postupak mora biti mnogo čistiji nego za ćelije sa dijafragmom.

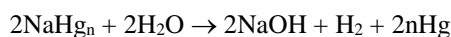
7. Na čemu se zasniva elektroliza pri kojoj se dobija natrijum-amalgam i njena praktična upotreba u industrijske svrhe?

Odgovor:

Zasniva se:

a) na visokoj prenapetosti vodonika na živi koja se može još povećati primenom velikih gustina struje, usled čega se na živinoj katodi ne razvija vodonik već se razelektrišu natrijumovi joni,

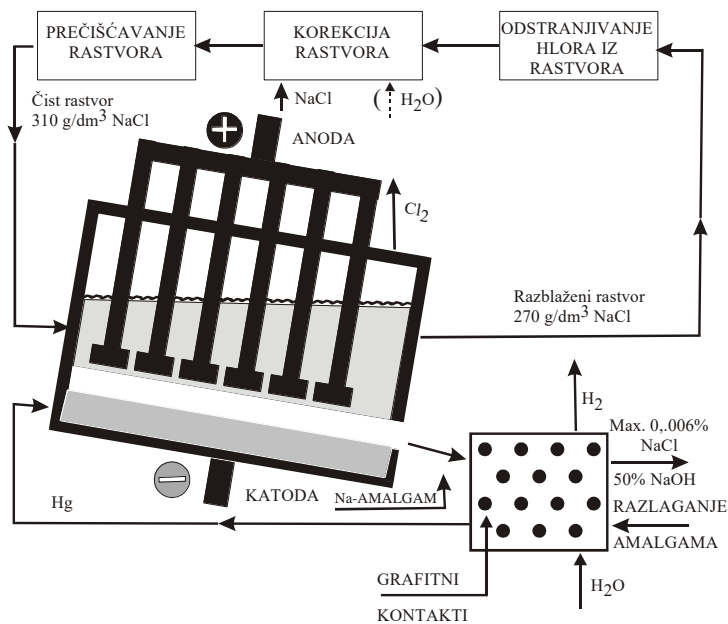
b) na sposobnosti žive da i sa alkalnim metalima daje amalgame, a i na osobini da rastvara manju količinu tih amalgama, a da pri tome ne očvrstne. Ova druga osobina omogućava da se nagrađeni amalgam živom kontinualno udaljava iz elektrolitičke ćelije i da se u odvojenom delu postrojenja razlaže vodom:



pri čemu se živa regeneriše, a zatim vraća u elektrolitičku ćeliju.

8. Sastaviti tehnološku šemu proizvodnje natrijum-hidroksida po postupku sa živom.

Odgovor:



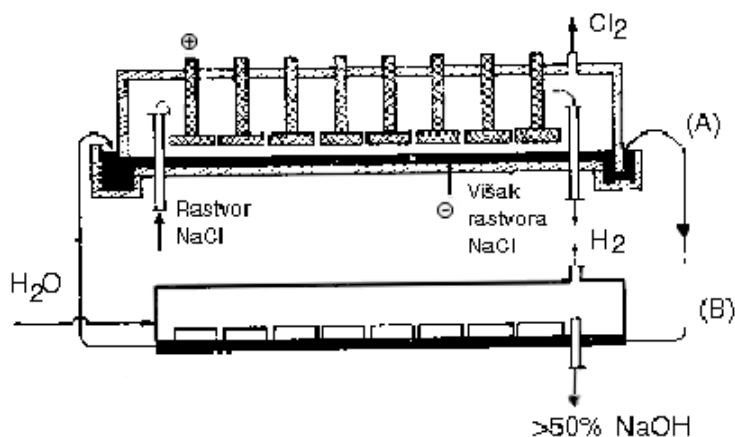
SI. VIII-8. Tehnološka šema proizvodnje natrijum-hidroksida po postupku sa živom.

9. Opisati postrojenja za dobijanje natrijum-hidroksida po postupku sa živom.

Odgovor:

Moderna postrojenja sastoje se od dva potpuno odvojena dela, šematski prikazana na slici:

U jednom delu (A), dugoj i uskoj, blago nagnutoj relativno plitkoj ćeliji, dužine oko 15 m, vrši se samo elektroliza. Na viši kraj dodaje se živa koja teče slobodnim padom po dnu brzinom od oko 16 cm u sekundi. Rastvor teče u istom smeru. Anode su grafitne. Na kraju ćelije dobija se amalgam sa oko 2% natrijuma, koji se hvata i prebacuje u sud za razlaganje (B). Elektrolit koji je na ulazu sadržavao oko 310 g soli na litar ima na izlasku oko 250 g soli na litar. Ćelija za razlaganje (B) može biti isto toliko duga, ali ona može imati i sasvim drugačiji oblik (npr. toranj). U njoj je amalgam u direktnom kontaktu sa vodom i grafitnim ili gvozdanim elektrodama, pomoću kojih se za desetine potencijala ubrzava razlaganje amalgama. Ova kombinacija predstavlja kratko spojeni galvanski element čija se energija troši za zagrevanje nagrađenog rastvora hidroksida. To



je dobro radi povećavanja brzine razlaganja, a time se sprečava i izdvajanje hidrata natrijum-hidroksida na elektrodama. Regenerisana živa vraća se u ćeliju A. Ona sadrži posle razlaganja amalgama manje od 0,05% natrijuma.

10. Napraviti upoređenje proizvodnje NaOH postupkom sa dijafragmom i postupkom sa živom.

Odgovor:

Pokazatelj	Metoda	
	Sa dijafragmom	Sa amalgamom
Jačina struje / A	25000-50000	150000-300000
Primenjeni napon / V	3,45-3,7	4,6-4,7
Iskorišćenje struje / %	96	95
Potrošnja el. energije kWh/t hlora	2800-3000	3300-3600
Koncentracija dobijene baze	130 gdm ⁻³ NaOH 190 gdm ⁻³ NaCl	50% (750 gdm ⁻³) NaOH 0,006% NaCl
Prečišćavanje rastvora soli	Potrebno	Potrebna čistija materija nego za metod sa dijafragmom
Specifične potrebe opasne po životnu sredinu	Korišćenje azbesta	Korišćenje žive
Kvalitet dobijenog hlora	2-3% O ₂ Višestruko prečišćavanje putem kondenzacije/ isparavanja	1-3% O ₂ Višestruko prečišćavanje putem kondenzacije/ isparavanja

Glavna prednost živinih ćelija jeste u prostijoj konstrukciji, u mogućnosti proizvodnje koncentrovanijeg i čistog rastvora NaOH i u tome što se radi sa strujama većih gustina. Glavni nedostatak je u utrošku veće količine energije (za 10-20% više), u velikim sredstvima koja su uložena u živu, a i u neizbežnim gubicima žive. Za spravljanje običnog NaOH (koji sadrži nešto soli) dijafragmatski postupak je povoljniji. U slučajevima kada je električna energija jeftinija, a gorivo skupo, amalgamacioni postupak ima prednost.

IX ELEKTROHEMIJSKI POSTUPAK DOBIJANJA VODONIKA

IX 1. Osobine i primena vodonika

Vodonik ima danas široku i raznovrsnu primenu. U industriji nafte i veštačkog tečnog goriva, vodonik se upotrebljava za uklanjanje sumpora i oplemenjivanje derivata nafte i maziva. Vodonik se i dalje primenjuje za hidriranje ulja i organskih jedinjenja. Narочito mnogo, vodonik se koristi za katalitičke procese.

U hemijskoj industriji, kao što je već navedeno, vodonik se primenjuje za sintezu amonijaka, metanola, hlorovodonika. U metalurgiji, vodonik se upotrebljava kao redukciono sredstvo, kao i za stvaranje zaštitne atmosfere pri termičkoj obradi nekih metala i legura. Vodonik se, pored toga, upotrebljava za zavarivanje, a u industriji stakla za termičku obradu predmeta od kvarcnog stakla.

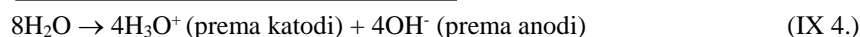
Inače, gustina vodonika prema vazduhu iznosi 0,0695, a lakši je od vazduha 14,38 puta. Temperatura ključanja vodonika na atmosferskom pritisku iznosi $-252,5^{\circ}\text{C}$.

IX 2. Osnovni elektrodni procesi kod dobijanja vodonika

Sumarno gledano, elektroliza vode teče prema jednačini:



Međutim, ova jednačina ne pokazuje koje se reakcije odigravaju na elektrodama, kada preko njih teče električna struja. Prema savremenom shvatanju, pri elektrolizi vode, koja sadrži izvesnu količinu NaOH, odigravaju se sledeći procesi na elektrodama:



IX 2.1. Proces i na katodi

Istraživanja su pokazala da su procesi na elektrodama složeni i da teku kroz nekoliko stadijuma. Ustanovljeno je da se na katodi odigravaju sledeći, uzajamno povezani, procesi:

1. Dehidracija hidronijum jona, uz izdvajanje jona vodonika:



2. Redukcija vodoničnih jona:



3. Adsorpcija atomskog vodonika:



4. Obrazovanje molekuskog vodonika:



5. Desorpcija vodonika:



IX 2.2. Proces i na anodi

Na anodi, takođe, postoje stadijumski procesi i to:

1. Razelektrisanje i dehidracija hidroksilnog jona:



2. Adsorpcija kiseonika:



3. Desorpcija kiseonika:



Pošto kiseonik i vodonik nastaju za vreme elektrolize, oni se ne smeju pomešati, pa se moraju preduzeti konstruktivne mere radi odvajanja jednog gasa od drugog.

IX 3. Radni napon elektrolize

Kao što je već rečeno u teorijskim principima hemijsko-tehnoloških procesa, teorijski napon razlaganja vode, na atmosferskom pritisku i temperaturi elektrolita od 17°C, iznosi 1,23 V. Međutim, stvarni napon razlaganja, po pravilu, je mnogo veći, a u zavisnosti od režima rada i konstrukcije elektrolizera se kreće od 1,7 do 2,6 V. Naravno, sve ovo vodi ka znatno većem utrošku električne energije, koji je mnogo veći od teorijski potrebnog.

Napon razlaganja pri elektrolizi vode je veći od teorijskog, uglavnom zbog unutrašnjih otpora sprega – ćelije, prenapetosti izdvajanja kiseonika i vodonika, polarizacije elektroda i otpora elektrolita. Pad napona, koji nastaje zbog otpora elektrolita, saglasno Omovom zakonu, definisan je izrazom:

$$\Delta V_r = \rho \frac{I \cdot l}{S} \quad (\text{IX 13.})$$

gde je: ρ - specifični otpor elektrolita,

I - jačina struje,

l - rastojanje između elektroda,

S - presek elektrolita, odnosno površina elektrolita.

Pošto je specifični otpor (ρ), obrnuto proporcionalan specifičnoj električnoj provodljivosti (χ), radi ekonomičnosti proizvodnje vodonika, potrebno je upotrebiti elektrolit koji ima dobru električnu provodljivost. Električna provodljivost vode je neznatna, a provodljivost vodenih rastvora natrijum-hidroksida, odnosno kalijum-

hidroksida, je nekoliko puta veća od provodljivosti vode, pa je to razlog što se ovi rastvori upotrebljavaju za proizvodnju vodonika.

Električna provodljivost vodenih rastvora KOH (ekvivalentna provodljivost) je veća od provodljivosti vodenih rastvora NaOH iste koncentracije. Međutim, NaOH je jeftiniji, pa se bira elektrolit koji je ekonomičniji za elektrolitičko dobijanje vodonika.

Kako električna provodljivost zavisi od temperature, pri izboru elektrolita mora se voditi računa o temperaturi. Temperatura elektrolita pri elektrolizi vode se održava na 60-80°C, a maksimalno dopuštena temperatura je 85°C. Pri ovim uslovima, kao elektrolit se obično primenjuju rastvori NaOH, koncentracije 200-260 g/l (17-21%), ili rastvori KOH, koncentracije 300-400 g/l (25-30%). Kada bi se elektroliza izvodila na višoj temperaturi od 85°C, utrošak energije bi bio manji. Međutim, u takvim uslovima dolazi do jake korozije aparata i jakog isparavanja elektrolita.

Proizvodnja vodonika iz razblaženih rastvora se ne preporučuje, ne samo zbog otpora elektrolita, nego i zbog intenziteta korozije aparature. Otpor elektrolita se povećava u toku elektrolize, zbog zadržavanja kiseonika i vodonika na elektrodama i u elektrolitu, što dovodi do smanjenja površine poprečnog preseka elektrolita (S). Ovo zadržavanje gasova može se smanjiti, upotrebom perforiranih ili mrežastih elektroda, kao i cirkulacijom i povećanjem temperature elektrolita.

Jedan od najznačajnijih faktora, koji utiče na veličinu radnog napona elektrolizera je, svakako, prenapetost izdvajanja gasova na elektrodama (vodonika i kiseonika). Mnogi autori smatraju da je prenapetost izdvajanja vodonika posledica sporog stupnja prelaza atomskog u molekulski vodonik (reakcija IX 8.), a ovu teoriju potvrđuje činjenica da sa povećanjem gustine struje i količine atomskog vodonika raste i prenapetost. Neki autori smatraju (Holmoe) da prenapetost nastaje zbog toga, što atomski vodonik difunduje u kristalnu rešetku katode gradeći hidride, a atomski kiseonik obrazuje na anodi oksid, pa ovako nastali hidrid i oksid obrazuju galvanski spreg, koji deluje suprotno od spoljnog izvora struje za elektrolizu.

Bez obzira na prave uzroke prenapetosti, ona zavisi od gustine struje, materijala elektroda, veličine i površine elektroda, prirode i koncentracije elektrolita i vremena trajanja elektrolize. Prenapetost se praktično smanjuje, izvođenjem elektrolize na elektrodama većih površina.

Pri izboru materijala za elektrode, potrebno je voditi računa, ne samo o tome kolika je prenapetost na njemu, već i o ceni koštanja i otpornosti tog materijala prema koroziji. Pri elektrolitičkom dobijanju vodonika, koriste se elektrode od mekog gvožđa, koje se prevlače, po pravilu, slojem nikla.

IX 4. Tipovi elektrolizera

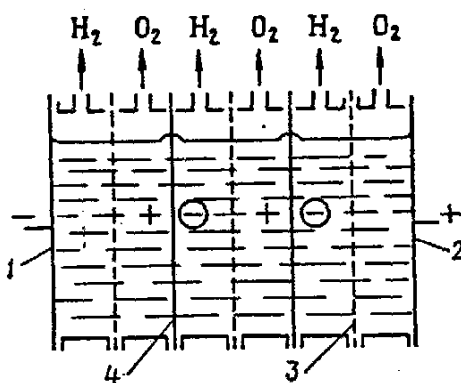
Imajući u vidu pojave za vreme elektrolize vode, elektrolizeri treba da ispunjavaju sledeće zahteve:

1. da napon na ćelijama bude što manji,
2. da se obezbedi odvajanje gasova, u cilju dobijanja gasova visoke čistoće,
3. da elektrolizer zauzme što manje prostora po jedinici proizvoda,
4. da bude pouzdan i siguran u radu,

5. da materijal za izradu elektrolizera bude jeftin i pristupačan, a da cena izrade samog elektrolizera bude niska.

Napon na ćeliji za elektrolizu (kupatiu) se može smanjiti, smanjenjem rastojanja među elektrodama i intenzivnom cirkulacijom elektrolita. Međutim, moraju se preduzeti mere za uklanjanje nastalih gasova, kako bi se izbeglo smanjenje preseka i povećanje otpora elektrolita.

Po načinu spajanja elektroda, kupatila za elektrolizu mogu biti monopolarna i bipolarna (sl. IX-1.). Kod elektrolize u monopolarnim kupatilima, koja su jednostavne konstrukcije, zahvaljujući većem rastojanju između elektroda, postiže se dobro razdvajanje gasova, a time se i dobija vodonik veće čistoće. Utrošak energije kod monopolarnih kupatila je znatan, snaga potrebna za rad je ograničena na 40-50 kW, zbog čega je proizvodni kapacitet takvog kupatila – elektrolizera mali.



Sl. IX-1. Šema bipolarnog elektrolizera:

- 1) katoda, 2) anoda, 3) dijafragma, 4) bipolarna elektroda.

Bipolarna kupatila, u poređenju sa monopolarnim, zauzimaju manje prostora i imaju znatno veći kapacitet. Postoje, naime, kupatila snage od 3000 kW i više, koja mogu da proizvode po 600 m³ vodonika na čas. To je razlog, što se danas isključivo koriste bipolarna kupatila.

Bipolarna kupatila, tipa filter presa, su najrasprostranjeniji tip kupatila. Karakteristična osobina ovog kupatila je da je malo rastojanje između elektroda, što mu daje prednosti zbog malog omskog otpora i malog prostora koje kupatilo zauzima. Međutim, zbog toga su nove poteškoće pri razdvajanju gasova.

Za odvajanje katodnog i anodnog prostora kod bipolarnih elektrolizera tipa filter presa, upotrebljavaju se dijafragme, koje treba da ispunjavaju ove zahteve:

1. da propušta elektrolit, a da onemogućuje mešanje kiseonika i vodonika,
2. da otpor dijafragme bude minimalan,
3. da bude hemijski postojana prema dejstvu elektrolita i gasova koji se obrazuju,
4. da bude dovoljno mehanički otporna.

Kao dijafragma, obično služi gusta azbestna tkanina, koja se izrađuje od čistog dugovlaknastog azbesta. Ovaj azbest, po mogućstvu, ne treba da sadrži druge uključke, a ni u kom slučaju ne sme da sadrži organske materije, koje mogu preći u rastvor i da deluju kao penušavci. Otpor azbestne tkanine, koja je uronjena u elektrolit, neznatan je i praktično se ne mora uzimati u obzir. Radi poboljšanja mehaničkih osobina, azbestna tkanina se armira metalnom mrežom.

U cilju odvajanja elektrolita, koji sa sobom nose vodonik i kiseonik, gasovi se po izlasku iz kupatila provode kroz specijalne ispiralice, koje se pune destilovanom vodom. Elektrolit se iz ispiralice ponovo vraća u kupatilo i na taj način ostvaruje spoljna cirkulacija.

Radi hlađenja elektrolita i održavanja radne temperature ugrađuju se uređaji za hlađenje (zmijaste cevi ispunjene običnom vodom), u samom kupatilu ili u ispiralicama ili kroz zasebni uređaj za hlađenje.

Za uspešno vođenje elektrolize, od bitnog je značaja izjednačavanje pritiska između katodnog i anodnog prostora. Nejednaki pritisci mogu dovesti do otkrivanja dijafragmi, a time i do mešanja gasova i obrazovanja praskavog gasa. Kolebanje u pritiscima se negativno odražava na mehaničke osobine dijafragmi. Za izjednačavanje pritiska u anodnom i katodnom prostoru, koristi se princip hidrauličnog regulisanja.

Elektrolizer se, obično, sastoji iz serije čeličnih ramova, kružnog preseka, sa dijafragmama i elektrodama. Svaka komora elektrolizera se sastoji iz rama sa azbestnom dijafragmom, jedne osnovne i dve pomoćne elektrode. Sa svake strane dijafragme, nalazi se po jedna pomoćna elektroda, koja je preko spojnice vezana za osnovnu elektrodu (katodu ili anodu). Osnovna elektroda, koja predstavlja pregradni zid komore, izrađuje se od čeličnog lima debljine 3 mm, a pomoćne elektrode od perforiranog čeličnog lima debljine 2 mm. Kako je elektrolizer sa bipolarnim elektrodama, osnovna elektroda u jednoj komori vrši ulogu anode, a u drugoj – susednoj komori, vrši ulogu katode. Pomoćna katoda, koja je spojena sa osnovnom elektrodom na strani koja vrši ulogu katode je nešto više udaljena od dijafragme, nego pomoćna anoda. Razlog za ovakav položaj pomoćnih elektroda treba tražiti u dvostruko većoj zapremini vodonika, koji nastaje na katodi. Sve komore elektrolizera su čvrsto priljubljene i stegnute između čeličnih poklopaca. U gornjem delu svake komore, nalaze se dva otvora – jedan za vodonik, a drugi za kiseonik. U donjem delu komore, nalazi se još jedan otvor, koji služi za dovod elektrolita. Električna struja se dovodi samo preko krajnjih osnovnih elektroda – na katodu i anodu (vidi sl. IX-1.).

Pitanja i zadaci:

1. Kolika zapremina praskavca se razvije pri elektrolizi vode ako kroz elektrolizer prođe količina elektriciteta $Q=96500$ C? Praskavac je sakupljen iznad vode pri 20°C i $101,3$ kPa.

Rešenje:

Elektrolizom vode na katodi razvija se vodonik, a na anodi kiseonik. Ako oba gasa sakupljamo u istu posudu, dobijamo praskavac. Količina elektriciteta od 96500 C izdvoji 1 g vodonika i 8 g kiseonika na anodi. Pri normalnim (ne standardnim) uslovima te količine gasova imaju zapreminu $11,2$ dm³, odnosno $5,6$ dm³ što ukupno iznosi $16,8$ dm³ praskavca. Preračunajmo tu zapreminu na zadate uslove uzimajući u obzir pritisak vodene pare koji je pri 20°C $2,3$ kPa:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}$$

dobijamo:

$$V = \frac{101,3 \text{ kPa}}{99,0 \text{ kPa}} \cdot \frac{293 \text{ K}}{273 \text{ K}} \cdot 16,8 \text{ dm}^3 = 18,45 \text{ dm}^3$$

Količina elektriciteta od 96500 C izdvoji $16,8$ dm³ praskavca pri normalnim uslovima, odnosno $18,45$ dm³ praskavca zasićenog vodenom parom pri 20°C i pritisku $101,3$ kPa.

2. Odrediti teorijski napon razlaganja za elektrolizu vode sa platinskim elektrodama, na 25°C i standardnom pritisku.

Rešenje:

Pri elektrolizi vode na katodi se izdvaja vodonik, a na anodi kiseonik. Prema tome, katoda se može shvatiti kao vodonična, a anoda kao kiseonična elektroda. Potencijal katode (vodonična elektroda):

$$E_K = E_r^0(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) = \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) = 0,0591 \log a(\text{H}^+)$$

Potencijal anode (kiseonična elektroda):

$$E_A = E_r^0(\text{O}_2/\text{OH}^-) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{OH}^-) = 0,401 - 0,0591 \log a(\text{OH}^-)$$

tada je: $E_T = E_A - E_K = 0,401 - 0,0591 \log a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$.

Pošto je $a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = K(\text{H}_2\text{O})$, jonski proizvod vode koji u svim vodenim rastvorima na 25°C iznosi $1,00 \cdot 10^{-14}$ to je:

$$E_T^0 = 0,401 - 0,0591 \log 10^{-14} = 0,401 + 0,826 = 1,23 \text{ V}$$

$$E_T^0 = 1,23 \text{ V}$$

Odavde sledi važan zaključak da kada je proces elektrolize u suštini razlaganje vode, tj., kada su produkti elektrolize samo vodonik i kiseonik, teorijski napon razlaganja ne zavisi od koncentracije komponenata elektrolita.

3. Prenapetost vodonika i kiseonika na srebru pri gustini struje $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ Acm}^{-2}$ iznosi 0,870 i 0,980 V respektivno. Odrediti razliku potencijala anode i katode pri datoj gustini struje ako se razblaženi rastvor NaOH podvrgava elektrolizi između srebrnih elektroda.

Rešenje:

Koristeći se rešenjem prethodnog zadatka, tj. imajući da je teorijski napon razlaganja vode ili bilo kog vodenog rastvora (baze ili kiseline) proizvoljnih koncentracija pri čijoj elektrolizi se izdvajaju samo H_2 i O_2 , $E_T^0 = 1,23 \text{ V}$, E_T , uzimajući u obzir i prenapetosti, se izračunava ovako:

$$E_T = E_T^0 + \eta(\text{H}_2) + \eta(\text{O}_2) = 1,23 + 0,870 + 0,980 \Rightarrow$$

$$E_T = 3,08 \text{ V}$$

4. Prenapetost vodonika na poliranoj platini iznosi 0,240 V pri gustini struje $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$. Koliki će biti potencijal izdvajanja vodonika na ovoj elektrodi pri datoj gustini struje ako je pH elektrolita 3,00?

Rešenje:

$$E_K^0 = E_r^0(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) = \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+)$$

$$E_K^0 = 0,0591 \log a(\text{H}^+) = -0,0591 \text{ pH} = -0,0591 \cdot 3,00 = -0,1773 \text{ V}$$

$$E_K = E_K^0 - \eta(\text{H}_2) = -0,1773 - 0,240 = -0,4173 \text{ V}$$

Znači potencijal izdvajanja vodonika na elektrodi od polirane platine pri gustini struje $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$ je -0,417 V.

5. Koje su osnovne sirovine za proizvodnju vodonika i koji su postupci za njihovu preradu?

Odgovor:

Osnovne sirovine za proizvodnju vodonika su voda i ugljovodonici, a postupci za njihovu preradu su raznovrsni:

a) Dobijanje vodenog gasa. Postupak obuhvata proizvodnju vodenog gasa dejstvom vodene pare ili vodene pare i kiseonika na ugalj i koks, a zatim odvajanje vodonika od ugljen-monoksida, odnosno od ugljen-dioksida;

b) Razlaganje gasovitih ili tečnih ugljovodonika: pirolizom (krakovanjem) ili pomoću vodene pare, odnosno vodene pare i kiseonika;

c) Dobijanje gasa koji je sporedan proizvod pri koksovanju uglja i iz drugih gasova bogatih u vodoniku (niskim hlađenjem);

d) Elektroliza vode ili rastvora alkalnih hlorida;

- e) Rastavljanje vodene pare gvoždem;
- f) Za manje potrebe vodonik se može dobiti razlaganjem amonijaka, metanola ili kalcijum-hidrida, ili razlaganjem vode fero-silicijumom ili sa Al.
6. Teorijski napon razlaganja vode na sobnoj temperaturi 1,23 V. Međutim, usled prenapetosti vodonika i kiseonika na elektrodama i otpora same ćelije, elektroliza se vrši pod većim naponom. Kako se postiže ušteda u energiji u pogledu navedenih uzroka veće potrošnje?

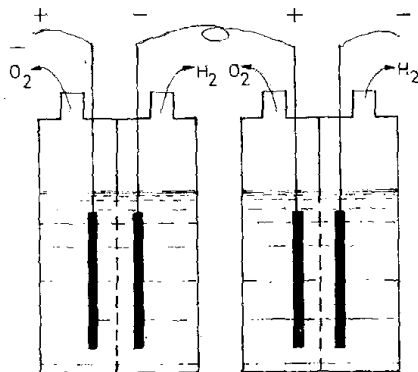
Odgovor:

Ušteda u energiji se postiže snižavanjem prenapetosti, otpora ćelije i primenom dijafragme sa manjim električnim otporom. Gvožđe i nikl kao elektrodni materijali posle platine imaju najmanju prenapetost u ovom slučaju. Naročitom izradom elektroda takođe se smanjuje prenapetost (na primer gruba površina). Elektroliza se vrši na povišenoj temperaturi (na maksimalno 80°C). Praktično primenjeni napon je u granicama 1,7-2,6 V, prema konstrukciji ćelije i drugim uslovima.

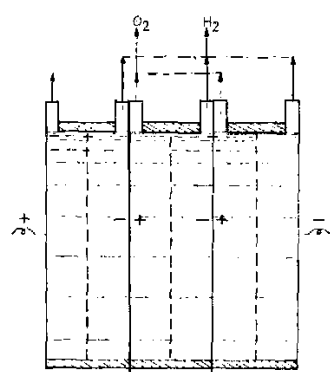
7. Koje vrste ćelija po konstrukciji se primenjuju?

Odgovor:

Upotrebljavaju se dve vrste ćelija, unipolarne i bipolarne ćelije izrađene od čelika i zaštićene niklom gde je potrebno. Kod unipolarnih su elektrode vezane u seriju (sl.IX-2.), a kod bipolarnih (ćelije koje podsećaju na filter-prese), na krajevima su elektrode vezane sa izvorom struje, a u nizu ćelija koje se nalaze između elektroda, ploče su s jedne strane plus pol, a sa druge strane minus pol (sl.IX-3.). Bipolarne ćelije se više primenjuju. Elektroliza se može vršiti i pod pritiskom.



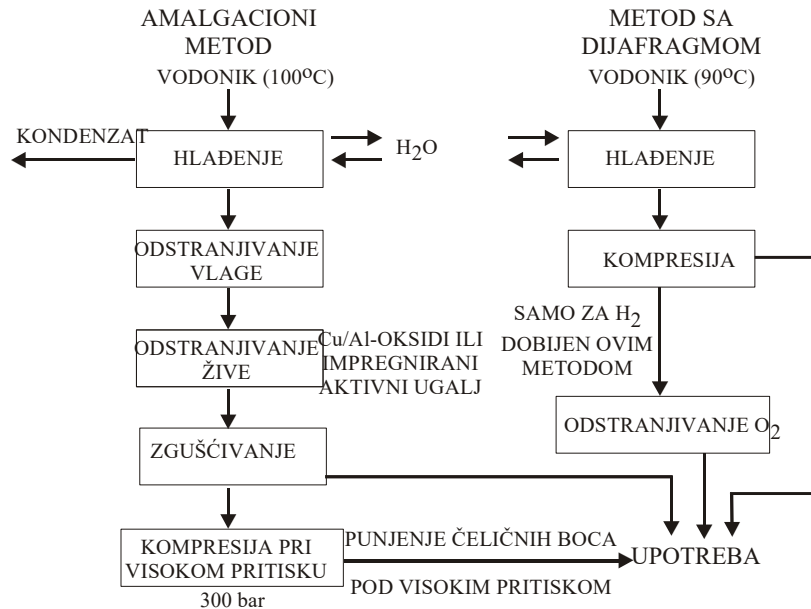
Sl. IX-2.



Sl. IX-3.

8. Sastaviti šemu prerade vodonika dobijenog elektrolitičkim putem pri elektrolizi rastvora alkalnih hlorida.

Odgovor:



Sl. IX-4.

9. Napisati osnovne postavke postupka dobijanja vodonika elektrolizom vode.

Odgovor:

Pri elektrolizi vode kao elektrolit služe 10-25%-tni rastvori alkalnih hidroksida, natrijum- ili kalijum-hidroksida; katoda je od čelika, a anoda od poniklovanog čelika. Elektrohemijski reakcioni mehanizam je prost; voda se razlaže, a elektrolit se kvalitativno ne menja. U pojedinim delovima ćelije menja se koncentracija: u katodnom prostoru raste koncentracija hidroksida, a u anodnom opada. Da bi se sprečilo da se proizvedeni gasovi ne mešaju, anodni i katodni prostor se odvajaju jedan od drugog dijafragmom od azbesta koja ne dospeva do dna ćelije da bi se omogućilo dobro mešanje elektrolita radi izjednačavanja koncentracije. Kada se upotrebi čist hidroksid i ćelije dopunjavaju destilovanom, odnosno demineralizovanom vodom, može se raditi i vrlo dugo bez prekida, pogotovo što je i dijafragma postojana. Dobijeni proizvodi su visokog stepena čistoće: vodonik 99,9%, a kiseonik 99,5-99,7%. Potrošnja električne energije je 4,5-5 kWh po m³ vodonika. Elektrolitički postupak može biti konkurentan jedino za proizvodnju manje količine vodonika i u zemljama u kojima je električna energija jeftina. Elektroliza ima prednost jer su proizvodi vrlo čisti, postrojenje se lako održava, proces se može lako zaustaviti i otpočeti.

X PROIZVODNJA HLOROVODONIČNE KISELINE

X 1. Osobine, primena i metodi proizvodnje hlorovodonične kiseline

Po raznovrsnosti primene i korišćenju u industriji, sonda kiseline zauzima jedno od glavnih mesta među drugim neorganskim materijama.

Sonda kiseline se koristi u proizvodnji raznih hlorida, boja, kaučuka, za saponifikaciju ulja i masti, rastvaranje metala, pri dobijanju šećera, za nagrizanje i bojenje kože, u galvanoplastici itd. Tečni i gasoviti hlorovodonik, koristi se pri hlorovanju raznih organskih jedinjenja.

Čista sonda kiseline je bezbojni providni rastvor. U prisustvu primesa Fe, Cl₂ i drugih, sonda kiseline dobija žuto-zeleni ton. Gustina 31%-tne sone kiseline, na 20°C iznosi 1151-1156 kg/m³. Temperatura mržnjenja tehničke sone kiseline iznosi -30°C, a ista se menja sa promenom koncentracije. U hlorovodoničnoj kiselini se rastvara većina metala, osim zlata, tantala, niobijuma i platine.

Ranije se sonda kiseline dobijala iz kuhinjske soli, dejstvom sumporne kiseline. Ovim postupkom se dobijala sonda kiseline niske koncentracije, svega 22-26%-tna i sadržavala je veliku koncentraciju primesa. Danas se, međutim, za proizvodnju hlorovodonične kiseline primenjuje sintetički hlorovodonik i hlorovodonik koji je sporedni produkt pri hlorovanju organskih materija.

Iz sintetičkog hlorovodonika dobijaju se tri vrste sintetičke sone kiseline, koje se razlikuju po koncentraciji i sadržaju primesa, kao što su H₂SO₄, Fe, itd. Da bi se izbegle primese, reaktivna sonda kiseline se dobija u specijalnoj aparaturi od kvarca, keramike ili drugih materijala.

Kiseline, koja se dobija od otpadnih gasova pri hlorovanju organskih jedinjenja, sadrži 22-26 tež.% HCl i znatne količine organskih primesa. Uz to, ovakva kiseline je korozivna – agresivna. Da bi se umanjila njena agresivnost, u kiselinu se dodaje inhibitor. Primena inhibitora, omogućuje čuvanje i transport sone kiseline u običnim čeličnim sudovima i cisternama. Ako se ovakva kiseline pročisti, onda se može dobiti koncentrovani (100%-tni) hlorovodonik, koji se ponovo koristi za hlorovanje organskih jedinjenja.

X 2. Teorijski osnovi procesa dobijanja hlorovodonika

X 2.1. Sinteza hlorovodonika

Sinteza HCl bazira na sledećoj reakciji:



Reakcija se ubrzava pri zagrevanju, pri osvetljavanju ili u prisustvu katalizatora. Dobijanje HCl iz Cl₂ i H₂ spada u reakcije koje teku po lančanom mehanizmu. Pri zagrevanju, ili ozračivanju svetlošću, Cl₂ disosuje na atome, koji, interagujući sa molekulima vodonika, obrazuju hlorovodonik i atom vodonika. Atomski vodonik lako

reaguje sa molekulima hlora, obrazujući HCl uz izdvajanje atoma hlora, itd. U određenim uslovima, reakcija hlora sa vodonikom protiče eksplozivno. U proizvodnim uslovima, u cilju obezbeđenja od eksplozije, primenjuje se dobro mešanje reagujućih gasova, na primer u specijalnim gorionicima. Hlor i vodonik dolaze u gorionik odvojeno, pri čemu se vodonik dodaje u višku. Mešanje se vrši neposredno u fokusu plamena vodonika. Obrazovani HCl se kontinuirano odvodi na apsorpciju.

Pošto je reakcija sinteze HCl povratna egzotermna reakcija, povećanje temperature bi trebalo da deluje nepovoljno na reakciju (X 1.). Međutim, konstanta brzine ove reakcije (k) se povećava sa povećanjem temperature, kao što pokazuje Arenijusova jednačina, a i brzina reakcije sinteze. Ipak, radi se o specifičnoj osobini ove reakcije da je disocijacija HCl moguća tek na visokim temperaturama, što znači da je reakcija (X 1.) povratna samo na visokim temperaturama što se u ovoj reakciji sinteze moglo iskoristiti. Da bismo se u ovo uverili, definišimo konstantu ravnoteže za reakciju (X 1.), koja glasi:

$$K_p = p^2\text{HCl} / (p\text{H}_2 \cdot p\text{Cl}_2) \quad (\text{X } 2.)$$

$$K_p = 4x_p^2 / (1 - x_p)^2 \quad (\text{X } 3.)$$

gde je (x_p) stepen preobražaja, a (p) parcijalni pritisak komponenti.

Uticao temperature na konstantu ravnoteže, dat je izrazom:

$$\log K_p = \frac{9586}{T} - 0,44 \log T + 2,16 \quad (\text{X } 4.)$$

Iz jednačine (X 3.) i (X 4.) bila je određena zavisnost x_p od temperature:

t(°C)	17	727	1727	2227
x_p	$2,51 \cdot 10^{-17}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$0,41 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$

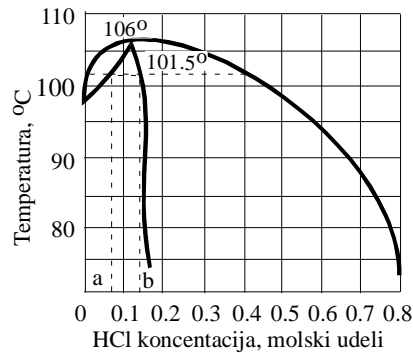
koja pokazuje da je raspad HCl-a na hlor i vodonik primetan tek na vrlo visokim temperaturama – daleko iznad 1500°C. Praktično, mirno gorenje vodonika i hlora se može izvoditi na 2300-2400°C. Potpuniji preobražaj hlora, ostvaruje se uzimanjem vodonika u višku (5-10%-tni višak).

Interakcija hlora sa vodonikom se odvija po režimu blizu idealnog klipnog proticanja. Na izlazu iz reaktora, gas sadrži 80-90% HCl, što omogućava da se dobije hlorovodonična kiselina koncentracije iznad 31%.

X 2.2. Apsorpcija hlorovodonika sa vodom

Sona kiselina se obrazuje pri adijabatskoj apsorpciji hlorovodonika sa vodom. Apsorpcija se odvija uz obrazovanje hidrata (sl.X-1.) i oslobađanje toplote. U adijabatskim uslovima apsorpcije, tj., bez odvođenja toplote, temperatura obrazovane hlorovodonične kiseline se povećava, što vodi ka povećanju napona pare HCl. Pri ključanju iz kiseline isparava voda i povećava se njena koncentracija. Međutim, kao što pokazuje dijagram stanja sistema HCl-H₂O (sl.X-1.), koncentracija kiseline se povećava do azeotropne tačke, tj. do koncentracije sone kiseline 32-35%. U praktičnim uslovima, obično se ostvaruju koncentracije 31-33%. Dakle, po adijabatskom postupku, koga je prvi uveo A.M.Gasparan iz bivšeg SSSR-a mogu da se dobiju gore navedene koncentracije sone kiseline. Za dobijanje sone kiseline koncentracije 39-40%, treba da se primeni drugi postupak - postupak izotemske apsorpcije. Ovaj postupak se bazira na intenzivnom

odvođenju toplote rastvaranja, što je povezano sa vrlo glomaznim apsorpcionim postrojenjima.

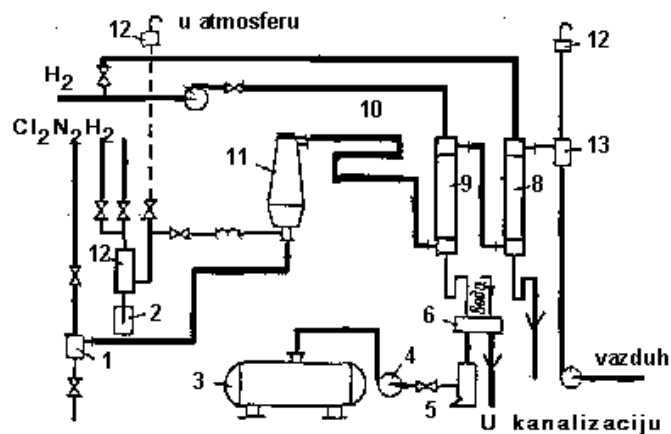


Sl. X-1. Dijagram stanja sistema HCl-H₂O.

Apsorpcija se odvija, sa protivstrujnim procesom, u apsorpcionoj koloni, u kojoj je za dobijanje 27%-tne kiseline dovoljno četiri, a za 31%-tnu pet teoretskih podova. U industriji su rasprostranjeni i apsorberi sa keramičkim uloškom koji ne reaguje sa sonom kiselinom. Kao uložak može se još primeniti kvarc i neke plastične mase (faolit, vniplast).

X 3. Tehnološka šema dobijanja sintetičke hlorovodonične kiseline

Proizvodnja tehničke sone kiseline, se sastoji iz dva stadijuma: sinteze hlorovodonika i njegove apsorpcije vodom. Tipična tehnološka šema, prikazana je na (sl.X-2.):



Sl. X-2. Tehnološka šema proizvodnje hlorovodonika i sone kiseline

- 1) tamponski sud, 2) odvajač vode, 3) sud za produkt, 4) pumpa za kiselinu,
- 5) sabirnik za sonu kiselinu, 6) hladnjak, 7) vazдушna duvaljka, 8) sanitarna kolona,
- 9) apsorber, 10) gasni hladnjak, 11) reaktor za sintezu, 12) pregrađivači vatre,
- 13) ejektor.

Hlorovodonik se dobija putem sagorevanja vodonika u atmosferi hlora u reaktoru (11), koji se sastoji iz dva sjedinjena konusa, sa prečnikom osnove do 2 m. Ukupna visina reaktora iznosi oko 5 m. Na dnu reaktora, postavljen je gorionik, u koji se neprekidno uvode hlor i vodonik. Gorionik se sastoji iz dve cevi, koje su namontirane u čelični patron. Hlor se uvodi po unutrašnjoj cevi, a vodonik kroz spoljašnju cev. Spoljašnja cev gorionika je izrađena od vatrostalnog materijala (dinos, kvarca ili specijalnog nerđajućeg molibdenovog čelika). Unutrašnja cev je izrađena od specijalnog čelika.

Plamen sagorelih gasova ima temperaturu oko 2000°C, koja se snižuje po visini reaktora na 800-1200°C. Temperatura spoljnih zidova reaktora treba da bude između 200 i 400°C, a pritisak u peći oko 80 kPa. Proces sinteze se kontroliše po boji plamena - u normalnim uslovima sinteze, plamen je mlečno-bele boje, a pri većem sadržaju hlora, boja plamena postaje zelenkasta.

Na izlazu iz reaktora gas se hladi u gasnom hladnjaku (10) i predaje na apsorpciju. Apsorpciona kolona (9) je snabdevena Rašigovim prstenovima. Temperatura apsorpcije iznosi 82-85°C, a ona se reguliše isparavanjem vode, koja se dovodi na apsorber.

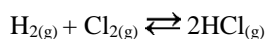
Neapsorbovani gasovi, koji sadrže H₂, N₂, HCl i pare H₂O, odvođe se sa gornjeg dela kolone u sanitarnu kolonu za apsorpciju (8). Ovde se konačno završava apsorpcija hlorovodonika, kondenzuje vodena para, a zaostali vodonik i inertni gasovi ispuštaju u atmosferu kroz ejektor (13) i pregrađivače vatre (12).

Kisela voda iz sanitarne kolone, posle neutralizacije, ispušta se u kanalizaciju.

Kod ove tehnologije, treba posebno voditi računa o merama zaštite na radu, zbog otrovnosti HCl gasa i eksplozivnosti smeše H₂ + Cl₂.

Pitanja i zadaci:

1. Zavisnost standardne konstante ravnoteže od temperature za hemijsku reakciju:



može se izraziti jednačinom:

$$\ln K^{\circ}(\text{T}) = \frac{22,07 \cdot 10^3}{\text{T}} - 0,44 \ln \text{T} + 4,97$$

Izračunati standardnu promenu entalpije reakcije na 1000 K.

Rešenje:

$$\frac{d \ln K^{\circ}(\text{T})}{d\text{T}} = \frac{\Delta H^{\circ}(\text{T})}{R\text{T}^2} = -\frac{22,07 \cdot 10^3}{\text{T}^2} - \frac{0,44}{\text{T}}$$

$$\Delta H^{\circ}(\text{T}) = I_{\Delta H^{\circ}} + \int \Delta C_p d\text{T} = I_{\Delta H^{\circ}} + \int (\Delta a + \Delta b\text{T} + \Delta c\text{T}^2 + \dots) d\text{T} =$$

$$= I_{\Delta H^{\circ}} + \Delta a\text{T} + \frac{\Delta b}{2}\text{T}^2 + \frac{\Delta c}{3}\text{T}^3 + \dots$$

$$\frac{d \ln K^{\circ}(\text{T})}{d\text{T}} = \frac{I_{\Delta H^{\circ}} + \Delta a\text{T} + \frac{\Delta b}{2}\text{T}^2 + \frac{\Delta c}{3}\text{T}^3 + \dots}{R\text{T}^2} = \frac{I_{\Delta H^{\circ}}}{R\text{T}^2} + \frac{\Delta a}{R\text{T}} + \frac{\Delta b}{2R} + \frac{\Delta c\text{T}}{3R} + \dots$$

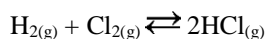
$$I_{\Delta H^{\circ}} = -22,07 \cdot 108,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = -183,5 \cdot 10^3 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\Delta a = -0,44 \cdot 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = -3,66 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}(\text{T}) = (-183,5 \cdot 10^3 - 3,66\text{T}) \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}(1000\text{K}) = -187,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

2. Izračunati vrednost standardne konstante ravnoteže na 1000 K za reakciju:



na osnovu sledećih podataka:

Supstanca:	Cl ₂ (g)	H ₂ (g)	HCl(g)
Δ _B ^o (1000 K)/Jmol ⁻¹ K ⁻¹ :	-2332,015	-137,038	-193,179
H _B ^o (0)/Jmol ⁻¹ K ⁻¹ :	0	0	-92,132

Rešenje:

$$\begin{aligned} \ln K^\circ(1000 \text{ K}) &= -\frac{1}{R} \left[\sum_B \nu_B H_B^\circ(0) \frac{1}{T} + \sum_B \nu_B \phi_B^\circ(1000\text{K}) \right] = \\ &= -\frac{1}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{1000} (2 \cdot (-92,132)) \cdot 10^3 + (2 \cdot (-193,179) - (-232,015 - 137,038)) \right) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -\frac{1}{8,314} (-184,264 - 17,305) = 24,245 \end{aligned}$$

$$\ln K^\circ(1000\text{K}) = 24,245$$

$$\Rightarrow K^\circ(1000\text{K}) = 3,4 \cdot 10^{10}$$

3. Koliko grama koncentrovane hlorovodonične kiseline (36%) treba dodati u 1 dm³ vode, da bi se dobio rastvor HCl koncentracije 10 mol dm⁻³ čija je gustina 1,16 g cm⁻³?

Rešenje:

$$10 = \frac{\frac{0,36x}{36,5}}{\frac{x+1000}{1,16} \cdot 10^{-3}} \Rightarrow x + 1000 = 116 \cdot 0,36x \cdot \frac{1}{36,5} \Rightarrow x \approx 6939 \text{ g}$$

tj., treba dodati 6939 g koncentrovane HCl.

4. Elementarne reakcije mehanizma po kome nastaje hlorovodonik su:



Koristeći postupak stacionarnog stanja izvesti jednačinu brzine nastajanja hlorovodonika.

Rešenje:

HCl nastaje u jednačinama 2 i 3, a razgrađuje se po jednačini 4. Brzina nastajanja HCl je onda:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Cl}_2] - k_{-2}[\text{H}\cdot][\text{HCl}] \quad (I)$$

Prema aproksimaciji stacionarnog stanja:

$$\frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dT} = \frac{d[\text{H}\cdot]}{dT} = 0$$

$$\frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dT} = 2k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Cl}_2] + k_2[\text{H}\cdot][\text{HCl}] - 2k_{-1}[\text{Cl}\cdot]^2 = 0 \quad (\text{II})$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dT} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Cl}_2] - k_2[\text{H}\cdot][\text{HCl}] = 0 \quad (\text{III})$$

Sabiranjem jednačina (II) i (III) gube se tri činioca i dobija se:

$$2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_{-1}[\text{Cl}\cdot]^2 = 0 \Rightarrow [\text{Cl}\cdot]^2 = \frac{k_1[\text{Cl}_2]}{k_{-1}} \Rightarrow [\text{Cl}\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV})$$

Jednačina (II) se može transformisati na sledeći način:

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2]}{k_3[\text{Cl}_2] + k_{-2}[\text{HCl}]}$$

i zatim zamenom izraza za $[\text{Cl}\cdot]$ u njoj dobija se:

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_2 \left[\frac{k_1}{k_{-1}}\right]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3[\text{Cl}_2] + k_{-2}[\text{HCl}]} \quad (\text{V})$$

sada se vraćamo u jednačinu (I) i zamenjujemo $[\text{Cl}\cdot]$ i $[\text{H}\cdot]$ koristeći izraze (IV) i (V).

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HCl}]}{dT} &= k_2[\text{Cl}\cdot][\text{H}_2] + [\text{H}\cdot]\{k_3[\text{Cl}_2] - k_{-2}[\text{HCl}]\} = \\ &= k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] + \frac{k_2 \left[\frac{k_1}{k_{-1}}\right]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3[\text{Cl}_2] + k_{-2}[\text{HCl}]} \{k_3[\text{Cl}_2] - k_{-2}[\text{HCl}]\} = \\ &= k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] \left(1 + \frac{k_3[\text{Cl}_2] - k_{-2}[\text{HCl}]}{k_3[\text{Cl}_2] + k_{-2}[\text{HCl}]}\right) = \\ &= k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] \cdot \frac{2k_3[\text{Cl}_2]}{k_3[\text{Cl}_2] + k_{-2}[\text{HCl}]} = \frac{2k_2k_3 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}} [\text{H}_2]}{k_3[\text{Cl}_2] + k_{-2}[\text{HCl}]} \end{aligned}$$

i na kraju jednačina brzine nastajanja HCl napisana u jednostavnijem obliku:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dT} = \frac{k[\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}}[\text{H}_2]}{[\text{Cl}_2] + k'[\text{HCl}]}, \text{ gde je } k = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}, \text{ a } k' = \frac{k_{-2}}{k_3}.$$

5. Koji se procesi danas primenjuju za proizvodnju hlorovodonične kiseline?

Odgovor:

Od većeg broja procesa koji su predlagani za dobijanje hlorovodonične kiseline, industrijski značaj danas ima nekoliko:

- a) Razlaganje obične soli sumpornom kiselinom (po Leblanu);
- b) Direktna sinteza iz hlora i vodonika i
- c) Dobijanje kao sporedni proizvod pri reakcijama hlorovanja u organskoj hemiji.

6. Navesti glavne karakteristike procesa dobijanja hlorovodonika iz elemenata.

Odgovor:

Glavni postupak za proizvodnju čistog hlorovodonika jeste direktna sinteza, sagorevanjem vodonika u hloru: $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{g})}$

$$\Delta H = - 183,7 \text{ kJ}$$

Iako je ekvimolekulska smeša vodonika i hlora vrlo eksplozivna, oni mogu mirno goreti ako se ravnomerno dodaju u gorionik od kvarca, grafita, livenog gvožđa ili od čelika, postavljen na dno peći. Peć je u obliku cevi - ranije je izrađivana od kvarca ili sličnog materijala, a danas se pravi od čelika s omotačem za hlađenje, ili od grafitnog materijala. Vodonik se dodaje u 3% višku da bi se dobio hlorovodonik bez hlora i da bi se smanjio stepen korozije. Plamen se stalno kontroliše da se ne bi ugasio, ponekad i pomoćnim plamičkom. U pećima nema korozije ukoliko se vodi računa da se gasovi ne ohlade ispod tačke rose. Kapacitet čeličnih peći je do 16 t kiseline na dan. Gas što napušta peć se ohladi, osuši se koncentrovanom sumpornom kiselinom, pa se komprimovanjem na 60 atm i hlađenjem pretvara u tečan hlorovodonik, ukoliko je potrebno.

7. Koji faktori utiču na jačinu kiseline dobijene apsorpcijom hlorovodonika u vodi?

Odgovor:

Jačina kiseline zavisi od dva faktora: od količine hlorovodonika u gasu i od temperature rastvora. Za dobijanje koncentrovane kiseline potrebno je da parcijalni pritisak hlorovodonika u gasu bude što je moguće veći i da hlađenje, radi odvođenja velike količine toplote koja se pri apsorpciji oslobađa (oko 75,36 kJ po molu na 0°C, pri beskonačnom razblaženju), bude što efikasnije. Od čistog hlorovodonika na 0°C može se dobiti 45% kiselina, a od gasa sa 10% hlorovodonika maksimalna koncentracija kiseline će biti 39%. Na 15°C zasićeni rastvor sadrži 42,7% hlorovodonika. Gas sa hlorovodonikom pre apsorpcije se ohladi na 30-60°C, u izmenjivačima toplote ili hladnjacima izrađenim od materijala na bazi grafita. Gas koji je dobijen razlaganjem soli sadrži i nešto sumporne kiseline. Radi poboljšanja kvaliteta hlorovodonične kiseline, pre apsorpcije odstranjuje se sumporna kiselina slojem koksa kao filtra. Hlađenje gasa se može izostaviti kada se apsorpcija vrši adijabatski.

8. Koju zapreminu rastvora HCl $\omega_1=0,3832$ i $\rho_1=1,190 \text{ gcm}^{-3}$ i $\omega_2=0,1052$ i $\rho_2=1,050 \text{ gcm}^{-3}$ treba uzeti da bi se dobilo 200 cm^3 rastvora $\omega_3=0,1449$ i $\rho_3=1,070 \text{ gcm}^{-3}$?

Rešenje:

Zadatak se može rešiti primenom pravila zvezde:

$$\begin{array}{rcc}
 38,32 & & 3,97 \\
 & \diagdown & / \\
 & 14,49 & \\
 & / & \diagdown \\
 10,52 & & 23,83 \\
 \hline
 & & 27,80
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 214 \cdot \frac{3,97}{27,8} \cdot \frac{1}{1,19} = 25,68 \text{ cm}^3 \text{ rastvora HCl } \omega_1 \\
 214 \cdot \frac{23,83}{27,80} \cdot \frac{1}{1,05} = 174,7 \text{ cm}^3 \text{ rastvora HCl } \omega_2 \\
 \hline
 200 \cdot 1,07 = 214 \text{ g}
 \end{array}$$

Pri mešanju rastvora je očigledno došlo do kontrakcije zapremine jer je zbir početnih zapremina veći od dobijene zapremine za $\Delta V = -0,38 \text{ cm}^3$.

Ili se zadatak može rešiti rešavanjem sistema dve jednačine sa dve nepoznate dobijene izjednačavanjem masa HCl i ukupne mase rastvora.

$$V_1 \cdot 1,19 \cdot 0,3832 + V_2 \cdot 1,05 \cdot 0,1052 = 200 \cdot 1,07 \cdot 0,1449 \quad (1)$$

$$V_1 \cdot 1,19 + V_2 \cdot 1,05 = 200 \cdot 1,07 \quad (2)$$

$$V_1 = 0,147V_2 \Rightarrow V_2 = 174,70 \text{ cm}^3 \text{ rastvora HCl } \omega_2$$

$$V_1 = 25,68 \text{ cm}^3 \text{ rastvora HCl } \omega_1$$

9. Navesti i ukratko opisati postupke koji se primenjuju za apsorpciju hlorovodonika.

Odgovor:

Apsorpcija se danas izvodi po nekom od postupaka koji se mogu svrstati u tri principijelno različite grupe.

- Hlorovodonik se apsorbuje u aparatima koji omogućavaju efikasno hlađenje,
- Apsorpcija se izvodi u stupnjevima, a apsorpciona toplota se odvodi hlađenjem kiseline između pojedinih stupnjeva, i
- Apsorpcija se izvodi čisto adijabatski, a toplota se odvodi isparavanjem.

U prvu grupu spadaju aparati koji se izrađuju od materijala na bazi grafita koji je vrlo dobar provodnik toplote. U apsorpcionom aparatu je obezbeđen princip suprotnih tokova, raspodeljivanje tečnosti na veliku površinu i efikasno hlađenje. Apsorpcioni sistem za izvođenje apsorpcije po drugom principu sastoji se od nekoliko apsorpcionih tornjeva s poprečnim materijalom u kojima je apsorpcija adijabatska, a toplota se odvodi u hladnjacima za kiselinu koji se postavljaju između pojedinih tornjeva. Treći princip je vrlo pogodan za apsorpciju HCl koji se dobija kao sporedni proizvod u organskoj industriji i koji zbog toga može imati organske primese. Načinom apsorpcije obezbeđeno je istovremeno čišćenje gasa. U ovom slučaju apsorpcija je potpuno adijabatska, a toplota se odvodi isparavanjem vode. S vodenom parom, na vrhu, odvođe se i primese organskih supstanci. Ako se HCl apsorbuje u vodi i pri tome se ne odvodi toplota, povisiće se temperatura do tačke ključanja kiseline. Pri rastvaranju koncentrovaće se kiselina sve dok se ne dostigne temperatura oko 109°C što odgovara tački ključanja azeotropne smeše. Za izvođenje apsorpcije služi toranj ispunjen poprečnim materijalom.

XI TEHNOLOGIJA PEROKSOSULFATA I VODONIK- PEROKSIDA

XI 1. Osobine i primena vodonik-peroksida

Vodonik-peroksid je jako oksidaciono sredstvo, čiji su produkti razlaganja kiseonik i voda. Iz tih razloga H_2O_2 se upotrebljava u takvim slučajevima kada se produkti redukcije, kao štetni sastojci, ne mogu lako ukloniti. Rastvori vodonik-peroksida se koriste za beljenje tkanina, krzna, hartije i drugih materijala. Vodonik-peroksid nalazi, takođe, primenu u medicini. Jako koncentrovani rastvori vodonik-peroksida služe za dobijanje smeša koje se koriste za pogon raketnih motora. Veoma široka primena H_2O_2 je kod raznih organskih sinteza, a ponegde služi kao inicijator polimerizacije.

Najstariji postupak za dobijanje vodonik-peroksida, koji se praktično više ne primenjuje, zasniva se na razlaganju barijum- ili natrijum-peroksida:



Ovim postupkom se dobijaju razblaženi rastvori vodonik-peroksida, koncentracije 3-4% H_2O_2 , koji su nepostojani zbog prisustva štetnih primesa.

Danas se vodonik-peroksid dobija elektrolitičkim putem. U kiselj sredini, vodonik-peroksid se može dobiti neposredno elektrolitičkim putem, a po sledećem mehanizmu elektrohemijjskih procesa:



Kao što se može videti iz ovih reakcija, vodonik-peroksid se može dobiti neposredno, kako na anodi (XI 4.), tako i na katodi (XI 3.). Ako se na živinu elektrodu, ili na elektrodu od amalgama bakra ili amalgama srebra, u kiselj sredini, dovodi kiseonik, na toj elektrodi (katodi) će se obrazovati vodonik-peroksid, na primer prema jednačini (XI 3.). Međutim, nastali vodonik-peroksid, zbog jako pozitivnog potencijala redukcije, odmah se redukuje do vode, po jednačini (XI 4.). Brzina obrazovanja H_2O_2 se može povećati samo povećanjem rastvorljivosti kiseonika, odnosno izvođenjem procesa pri većem parcijalnom pritisku kiseonika u gasnoj fazi. Međutim, sa povećanjem koncentracije H_2O_2 , raste i brzina njegove redukcije do vode, zbog čega se u krajnjoj liniji, dobijaju samo razblaženi rastvori H_2O_2 .

XI 2. Teorijski osnovi procesa dobijanja vodonik-peroksida – hemija peroksosulfata

Industrijski postupak proizvodnje vodonik-peroksida, zasniva se na elektrolitičkim postupcima stvaranja peroksodisumporne kiseline i amonijum-peroksodisulfata, koji su, u kontaktu sa Pt-anodom, znatno stabilniji nego H_2O_2 . Ovaj postupak proizvodnje vodonik-peroksida je posredan. U prvoj fazi, elektrohemijjskim putem se stvara peroksodisumporna kiselina ili amonijum-peroksodisulfat, da bi se u drugoj fazi, razlaganjem peroksodisumporne kiseline ili peroksodisulfata, dobio H_2O_2 .

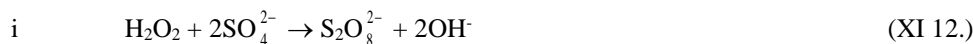
Peroksodisumporna kiselina se dobija na glatkoj platinskoj anodi, elektrolizom koncentrovanih rastvora sumporne kiseline. Mehanizam stvaranja peroksodisumporne kiseline na anodi, o kome se još raspravlja, može se prikazati sledećim jednačinama:



i/ili



Pored neposrednog razelektrisanja sulfatnog jona, uz naknadno obrazovanje peroksodisumporne kiseline, moguće su i sledeće sekundarne reakcije:



Sekundarno obrazovanje $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2H^+ iz jednačine XI 4. i $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ iz jednačine XI 12.), preko elektrolitičkog izdvajanja kiseonika, može biti prikazano sledećim jednačinama:



S obzirom da se u kiselim rastvorima dobija peroksodisumporna kiselina sa većim iskorišćenjem struje, kao i s obzirom na to da je oksidacija vode u većim količinama jedva moguća, malo je verovatno da obrazovanje peroksodisumporne kiseline ide preko vodonik-peroksida (jed. XI 13. i XI 14.). Istraživanja čuvenog elektrohemijčara Frumkina su pokazala da se persulfat obrazuje oksidacijom sulfata na anodi. Naime, on je pokazao da se pri elektrolizi rastvora kalijum-sulfata u vodi, koja je obogaćena izotopom kiseonika O^{18} , dobija kalijum-persulfat koji ne sadrži izotop kiseonika O^{18} .

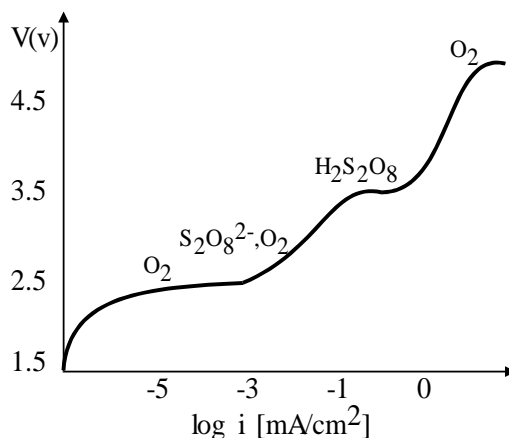
Ako napišemo izraz za elektrohemijski potencijal oksidacije hidrogensulfata do peroksodisulfata:

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{2F} - \log \frac{a_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{HSO}_4^-}^2} \quad (\text{XI 15.})$$

Onda se može izvesti zaključak da je potencijal oksidacije najnegativniji pri maksimalnim aktivnostima hidrogensulfata. Eksperimentalno je utvrđeno da je maksimalna koncentracija hidrogensulfata u 5M H_2SO_4 . Kako je normalni potencijal

oksidacije vode u kiselj sredini +1,23V, dominantni proces na anodi trebalo bi da bude izdvajanje kiseonika. Ovaj proces, međutim, nije poželjan, pa se mora suzbiti. Maksimalni efekti u inhibiciji izdvajanja kiseonika na anodi se postižu pri elektrolizi iz jako koncentrovanih rastvora kiseline, tj. u sredini gde je potencijal oksidacije vode znatno pozitivniji. Međutim, ni u ovim rastvorima, ne obrazuje se peroksodisulfat sa većim iskorišćenjem struje.

Veći prinos peroksodisulfata se postiže pri elektrolizi sa anodama, na kojima je prenapetost izdvajanja kiseonika velika. Zbog toga se za izradu anoda koristi glatka platina. Pri anodnom izdvajanju kiseonika na glatkoj platini, iz koncentrovanih rastvora sumporne kiseline, dolazi do obrazovanja oksida na površini platine, usled čega poraste prenapetost izdvajanja kiseonika. Ovi procesi se najbolje mogu ilustrovati pomoću E-log i krive, koja je prikazana na sl.XI-1.:



Sl. XI-1. Strujno-naponske karakteristike procesa na anodi u semilogaritamskom sistemu.

Kriva na sl.XI-1., je dobijena u 5M rastvoru H_2SO_4 , na temperaturi od $70^\circ C$. Na krivoj se mogu razlikovati tri dela: prvi deo krive odgovara procesu izdvajanja kiseonika; drugi deo ima veći nagib i odgovara istovremenom izdvajanju kiseonika i peroksodisulfata, na trećem se prvenstveno izdvaja peroksodisulfat.

Prema tome, optimalni uslovi za stvaranje peroksodisulfata – peroksodisumporne kiseline su sledeći:

1. visoka koncentracija H_2SO_4 ,
2. visoka gustina struje,
3. anoda, na kojoj je prenapetost izdvajanja O_2 visoka
4. pošto se peroksodisumporna kiselina lako redukuje, potrebno je izdvojiti katodni i anodni prostor.

Ispitivanja su pokazala da je najveći prinos peroksodisumporne kiseline pri elektrolizi sumporne kiseline gustine $1300-1450 \text{ kg/m}^3$ ($510-798 \text{ g H}_2\text{SO}_4/l$). Optimalna

gustina anodne struje je 5000 - 10000 A/m², a u praksi se najčešće primenjuju gustine anodne struje od $D_A = 6000 - 7000$ A/m². Pri većim gustinama struje, samo je veći napon ćelije za elektrolizu, ali nije veće iskorišćenje struje. Gustina katodne struje je znatno manja i kreće se u granicama 500-600 A/m². U cilju veće štednje anoda, koriste se tanke folije debljine 50 μm, ili, pak, žice od platine. Kao katodni materijal, primenjuje se olovo. Sa konstruktivne strane olovo je bolje, ali je na njemu velika prenapetost izdvajanja vodonika. Ako se koristi katoda od grafita, prenapetost izdvajanja vodonika je manja, što omogućuje sniženje napona elektrolize za 0,3-0,5 V.

XI 2.1. Razlaganje peroksodisumporne kiseline

Peroksodisumporna kiselina, koja nastaje pri elektrolizi rastvora sumporne kiseline, može se razložiti, a razlaganje teče po sledećim jednačinama:



Peroksomonosumporna kiselina (H₂SO₅) se smatra vrlo štetnim produktom, jer se lako razlaže u prisustvu vode. Vodonik-peroksid, koji se dobija razlaganjem Karove kiseline (H₂SO₅) može se razložiti na anodi:



Pored toga, H₂O₂ se razlaže katalitički, u kontaktu sa platinskom anodom:



Pri reakciji sa peroksomonosumpornom kiselinom, H₂O₂ se razlaže:



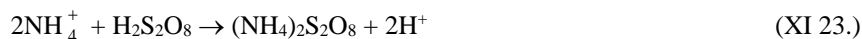
Brzina ovih sporednih reakcija, znatno raste sa povišenjem temperature i povećanjem koncentracije sumporne i peroksodisumporne kiseline. Sporedne reakcije se mogu donekle suzbiti, ukoliko se elektroliza izvodi u što manjem anodnom prostoru, odnosno pri većoj zapreminskoj gustini struje (150-300 A/l). Iskorišćenje struje se može povećati za 8-10%, ako se u rastvor dodaju hloridi, fluoridi i rodanidi, u količini 0,3-1 g/l. Inače iskorišćenje struje kod proizvodnje H₂S₂O₈, zavisi od koncentracije H₂SO₄, i kreće se od 39-76%, za koncentracije od 4-7,5 M.

XI 2.2. Dobijanje amonijum-peroksodisulfata (NH₄)₂S₂O₈

Zbog izrazite nestabilnosti peroksodisumporne kiseline, pribeglo se proizvodnji (NH₄)₂S₂O₈ – amonijum-peroksodisulfata, koji je znatno postojaniji. Sam mehanizam dobijanja peroksosulfata anodnom oksidacijom amonijum-peroksodisulfata, u principu, razlikuje se od mehanizma anodnog procesa oksidacije sumporne kiseline. U kiselim, koncentrovanim rastvorima NH₄HSO₄, koji se upotrebljavaju pri elektrolitičkoj proizvodnji peroksosulfata, disocijacija teče po šemi:



Dakle, u rastvoru se, takođe, nalaze anjoni, kao pri dobijanju perokso-disumporne kiseline. Parcijalni anodni procesi i sumarni proces na anodi, može se predstaviti sledećim jednačinama:



Na katodi se istovremeno redukuju joni vodonika:



Sumarno gledano, ukupna reakcija u sistemu, odnosno ćeliji za elektrolizu, glasi:



Za razliku od perokso-disumporne kiseline, razlaganje amonijum-perokso-disulfata i obrazovanje perokso-monosumporne kiseline i njenih soli, odigrava se znatno sporije u rastvorima amonijum-hidrogensulfata, nego u rastvoru sumporne kiseline. To omogućava da se elektroliza izvodi sa manjom zapreminskom gustinom struje, a iskorišćenje struje, pri tom, je veće (95-96%).

XI 3. Elektrolizeri – kupatila za proizvodnju perokso-sulfata

Za dobijanje perokso-disumporne kiseline, koriste se elektrolizeri od keramike, dimenzija 980×150×500 mm. Uz same zidove, ugrađene su zmijaste cevi, koje mogu da posluže kao katode i kao uređaj za hlađenje katodnog prostora. U samom kupatilu ima deset anodnih ćelija, a svaka ćelija ima cilindričnu dijafragmu od poroznog porculana, u kojoj se nalazi stakleni cilindrični hladnjak. U prostoru između unutrašnje površine dijafragme i hladnjaka, postavljene su anode od platinske folije. Na ove anode se dovodi struja preko tantalovih žica, zavarenih na prsten od olova, koji se postavlja u gornjem delu anodne ćelije.

Elektrolizeri se mogu povezivati serijski i kaskadno. Sveži elektrolit ulazi u katodni prostor najvišeg elektrolizera, a odatle gravitacijom prolazi kroz katodne prostore svih ostalih elektrolizera. Zatim se katolit (elektrolit iz katodnog prostora) iz najnižeg elektrolizera, prebacuje pumpom u anodni prostor najvišeg nivoa elektrolizera, a odatle on prolazi sam kroz ostale – kaskadno postavljene anodne ćelije. Nastali rastvor perokso-disumporne kiseline (anolit) se odvodi u prihvatni rezervoar. Koncentracija $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ iznosi 240-250 g/l, sa sadržajem 280 g/l H_2SO_4 .

Pretakanje elektrolita kroz katodni prostor se izvodi u cilju održavanja konstantne koncentracije H_2SO_4 . U obrnutom slučaju, katolit bi osiromašio (zbog redukcije H^+ jona i migracije SO_4^{2-} jona prema anodi).

Pri gustini struje 5000-6000 A/m², radni napon iznosi 5,0-5,2 V. Od ove vrednosti napona, na potencijal anode otpada 3,0-3,2 V, a 0,9 V na potencijal katode. Ostali padovi napona su u vezi sa dijafragmom i ostalim kontekstima i otporima.

Pri elektrolizi kiselih rastvora NH₄HSO₄, koriste se, takođe, keramičke kade, s tim što je kupatilo, jednom pregradom, podeljeno na dve polovine, pomoću poroznih dijafragmi. Svaka polovina kade ponovo je podeljena na tri katodna i dva anodna odeljenja. Katoda je od olovnog lima, na kome su zavarene spiralne cevi za hlađenje, takođe, od olova.

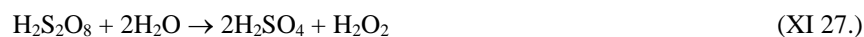
Anoda se sastoji od bakarnog štapa, koji je izolovan ebonitom. Anolit se hladi preko ugrađenih staklenih cevi.

Napon na kupatilu je 5,5 V, a iskorišćenje struje η_i=80%. Anodna gustina struje iznosi 7000-8000 A/m², a katodna 300-400 A/m². Elektrolit, kojim se napaja prvo katodno odeljenje sadrži 300 g/l H₂SO₄ i 200 g/l (NH₄)₂SO₄. Na kraju, katolit, koji izlazi iz poslednjeg katodnog prostora, sadrži 270 g/l H₂SO₄ i 230 g/l (NH₄)₂SO₄, a oplemenjuje se sa 0,3 g/l NH₄CNS. Anolit, na kraju poslednje ćelije, sadrži 250 g/l (NH₄)₂S₂O₈, oko 50 g/l (NH₄)₂SO₄ i 200 g/l H₂SO₄.

XI 4. Destilacioni postupak dobijanja vodonik-peroksida

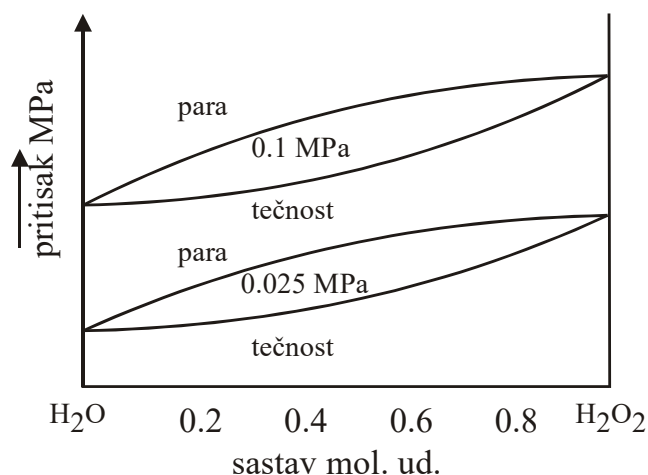
Elektrolit, koji izlazi iz anodnog odeljenja poslednje ćelije, podvrgava se hidrolizi, kako bi se dobio vodonik-peroksid. Vodonik-peroksid se dobija, ili neposredno iz anolita uz pomoć amonijačnih soli, ili posle prevođenja u amonijum-peroksodisulfat.

Peroksodisumporna kiselina se pri zagrevanju razlaže prema sledećim jednačinama:



Da bi se gubici sveli na najmanju meru (usled razlaganja), proces hidrolize treba da se izvodi što je moguće brže, a pare nastalog H₂O₂ odvoditi, takođe, brzo. Prinos H₂O₂, pri pravilnom režimu, iznosi 75-80%. Hidroliza teče pri niskom pritisku (oko 0,02 MPa). Vodena para i pare H₂O₂ se odvajaju u separatoru, pomoću rastvora H₂SO₄. U porculanskoj koloni, H₂O₂ se kondenzuje kao 30%-tni rastvor H₂O₂ u vodi.

Na sl.XI-2., prikazan je dijagram stanja sistema H₂O – H₂O₂:

Sl. XI-2. Dijagram stanja sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$.

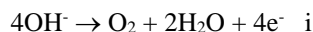
Vidi se da H_2O_2 ima manji napon pare nego voda. Iz istih razloga, pri delimičnoj kondenzaciji para $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$, kondenzat se obogaćuje sa H_2O_2 , a parna faza sa vodom. Na ovaj način se može objasniti dobijanje koncentrovanog H_2O_2 putem rektifikacije.

Koncentrisanje 30-35%-tnog H_2O_2 u 85-95%-tni H_2O_2 se izvodi u rektifikacionim kolonama, na temperaturi 66-77°C i pritisku oko 0,03 MPa. Međutim, sa 85-95%-tnim H_2O_2 treba vrlo pažljivo da se rukuje. Vodonik-peroksid se čuva u posudama od aluminijuma. Posude moraju imati otvor za odlaženje O_2 , koji nastaje razlaganjem H_2O_2 .

Inače, na stabilnost rastvora H_2O_2 utiču tragovi primesa Pt, Cu, Fe, Mn i Pb, naročito kada su u jonskom obliku. Tako, 96%-tni rastvor H_2O_2 na 30°C gubi za jednu godinu 0,5% aktivnog kiseonika, pa se stoga smatra postojanim. Razblaženi rastvori su manje postojani. U cilju dobijanja stabilnih rastvora H_2O_2 , treba koristiti što čistije materijale u elektrolizerima. Ipak, rastvori H_2O_2 se moraju stabilizovati, putem dodatka pirofosfata ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 0,5 g/l. U istu svrhu se može koristiti i H_3PO_4 .

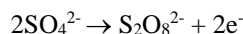
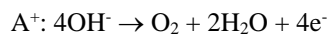
Pitanja i zadaci:

1. Radi dobijanja $K_2S_2O_8$ izvršena je elektroliza zasićenog rastvora $KHSO_4$ pri struji od 3A. Na anodi se paralelno dešavaju dva procesa:



Koliko grama $S_2O_8^{2-}$ nastaju u toku 1h, ako se za to vreme oslobodi $224 \text{ cm}^3 O_2$ (pri normalnim uslovima)?

Rešenje:



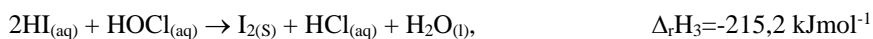
$$q = I \cdot t = 3 \text{ A} \cdot 3600 \text{ s} = 10800 \text{ C}$$

$$q_1 = \frac{224 \text{ cm}^3 \cdot 4 \cdot 96500 \text{ C}}{22400 \text{ cm}^3} = 3860 \text{ C}$$

$$q_2 = 6940 \text{ C}$$

$$192 \text{ g} : 2 \cdot 96500 \text{ C} = m : 6940 \text{ C} \Rightarrow m = 6,9 \text{ g } S_2O_8^{2-}$$

2. Izračunati promenu entalpije stvaranja vodenog rastvora vodonik-peroksida pomoću sledećih termohemijskih jednačina:

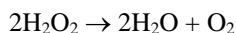


Rešenje:

$$\begin{aligned} \Delta_r H (H_2O_2(aq)) &= -\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 - \Delta_r H_3 - 2\Delta_r H_4 + 2\Delta_r H_5 \\ &= 371,6 - 314,0 + 215,2 + 2 \cdot 55,1 - 2 \cdot 286,1 = -189,2 \end{aligned}$$

$$\Delta_r H (H_2O_2(aq)) = -189,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

3. Vodonik-peroksid se razlaže po reakciji:



Konstanta brzine ove reakcije se menja sa temperaturom na sledeći način:

Temperatura / K	k / s ⁻¹
295	4,93·10 ⁻⁴
298	6,56·10 ⁻⁴
305	1,40·10 ⁻⁴
310	2,36·10 ⁻⁴
320	6,12·10 ⁻⁴

Odrediti energiju aktivacije za ovu reakciju.

Rešenje:

Arenijusova jednačina daje vezu između k i T

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{\text{aktivacije}}}{RT}$$

potrebno je nacrtati grafik zavisnosti ln k od 1/T.

$\frac{1}{T} / \text{K}^{-1}$	0,003390	0,003356	0,003279	0,003226	0,003125
ln k	-7,615	-7,329	-6,571	-6,049	-5,096

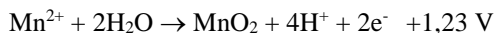
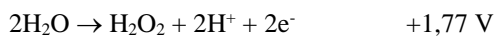
Sa grafika se može odrediti gradijent prave, a iz gradijenta prave se može naći energija aktivacije:

$$-\frac{E_{\text{aktivacije}}}{R} = -9502$$

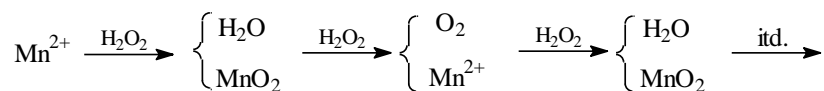
$$E_{\text{aktivacije}} = 9502 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} = 79 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\underline{E_{\text{aktivacije}} = 79 \text{ kJmol}^{-1}}$$

4. Na osnovu datih vrednosti potencijala za sledeće tri reakcije:



vidi se da je H₂O₂ sposoban da oksiduje Mn²⁺ u MnO₂, ali isto tako da je sposoban da redukuje MnO₂ u Mn²⁺, čime se objašnjava katalitičko dejstvo malih količina Mn²⁺ ili MnO₂ na razlaganje H₂O₂.



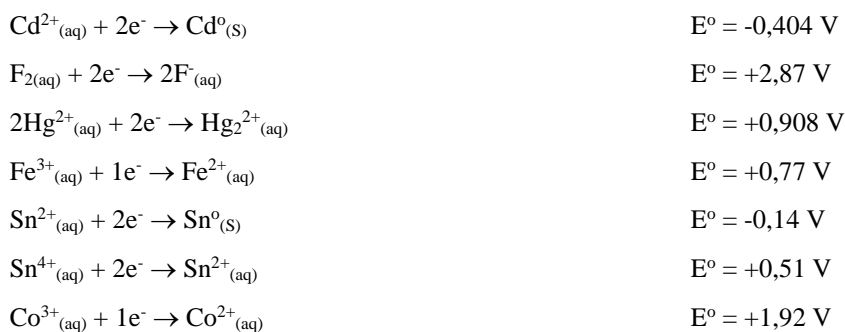
Na osnovu ovih argumenata može se očekivati da od navedenih jona samo dva katalitički deluju na razlaganje H₂O₂: Cd²⁺, F⁻, Hg₂²⁺, Fe³⁺, Sn²⁺, Co³⁺.

Koja su to dva jona i na osnovu koje osobine se rastvori H_2O_2 mogu stabilizovati dodatkom pirofosfata ili H_3PO_4 ?

Odgovor:

Katalitički deluju na razlaganje H_2O_2 oni joni čiji redoks potencijal u nekom paru se po vrednosti nalazi između vrednosti za redoks potencijal redukcije i oksidacije H_2O_2 , odnosno između +1,77 i +0,69 V.

Prema tome:



Katalitički deluju katjoni Hg_2^{2+} i Fe^{3+} . Pirofosfati i fosfati grade veoma stabilne komplekse sa katjonima metala koji katalizuju razgradnju, smanjujući njihovu koncentraciju u rastvoru i imobilizujući ih da učestvuju u takvim oksido-redukcionim odnosima.

5. Navesti za šta se sve upotrebljava vodonik-peroksid.

Odgovor:

Najranija upotreba vodonik-peroksida bila je u vezi sa beljenjem tekstila, naročito vune (na koju je, s obzirom na sadržaj azota, hlor štetno delovao) i slame. Sada se, takođe, često primenjuje za beljenje pamuka, naročito u SAD, a za tu svrhu se sve više upotrebljava i u Engleskoj. Vodonik-peroksid se isto tako upotrebljava za dobijanje organskih jedinjenja, kao što su glikoli, iz nezasićenih jedinjenja, i za pravljenje perborata i perkarbonata koji služe u peračim praškovima, smešama za čišćenje zubnih proteza i drugim sličnim preparatima. Činjenica da vodonik-peroksid pri razlaganju, ili pri drugim reakcijama, otpušta kiseonik dajući pri tom samo vodu, iskorišćena je u industriji poroznih materijala kao što je "sunderasta guma" (engl. foam rubber). Upotreba vodonik-peroksida u velikim razmerama koja privlači mnogo pažnje od 1939. godine jeste njegova primena za propulziju raketa i mlaznih aviona i za slične svrhe. Kao gorivo može se upotrebiti kao takav, ili kao izvor kiseonika potrebnog za sagorevanje neke druge supstance u kiseoniku oslobođenim njegovim raspadanjem. Kada se upotrebi na prvi način, vodonik-peroksid se katalitički razlaže, pri čemu se oslobađaju gasoviti kiseonik i znatna količina energije, pored vodene pare. Na ovaj način se upotrebljava u nekim tipovima pomoćnih startnih motora. Kada je funkcija vodonik-peroksida da bude izvor kiseonika, s njim se mogu upotrebiti dva tipa goriva. Kod jednog od njih spontano paljenje vrši se kada se vodonik-peroksid pomeša sa odnosnim jedinjenjem ili jedinjenjima, a kod drugog tipa se upotrebljava gorivo koje se ne pali ukoliko vodonik-peroksid nije prethodno katalizovan. Primer za prvi tip je smeša metil-alkohola, hidrazin-hidrata i tragova kalijum-kuprocijanida, koju su Nemci upotrebili u raketama V1 ("leteća bomba") i V2; kod drugog tipa upotrebljava se petrolej ("gas", parafin) ili benzin.

XII HEMIJSKA TEHNOLOGIJA GORIVA

XII 1. Uopštena razmatranja tehnologije

XII 1.1. Uvod

Gorivom nazivamo prirodne ili veštačke gorive organske materije, koje služe kao izvor toplotne energije ili sirovina za hemijsku industriju. U prirodna goriva spadaju ugalj, nafta i prirodni gas. Nagli razvoj organske industrije - proizvodnje plastičnih masa, hemijskih vlakana, sintetičkog kaučuka, boja, lakova, raznih rastvarača, itd. zahteva ogromne količine sirovina na bazi ugljovodonika, koje se, uglavnom, dobijaju hemijskom preradom različitih goriva. Ranije je kao osnovni izvor sirovina za organske sinteze služio ugalj, iz kojeg se pri koksovanju dobijao benzen, toluen, ksilen, fenol, naftalen, antracen, vodonik, metan, eten i drugi produkti.

Danas se međutim, naglo razvija petrohemija, tako da nafta, kao goriva sirovina, zauzima dominantnu poziciju. U nafti, koja se nalazi u zemljinoj kori, ima uvek rastvorenog gasa, koji se pri dobijanju izdvaja iz nje. Ovi propratni gasovi iz nafte sadrže metan, etan, propan, butan i druge ugljovodonike. Na jednu tonu nafte u proseku se dobija 30-50 m³ propratnih gasova, koji predstavljaju ozbiljnu i cenjenu sirovinu za hemijsku industriju. Pored toga, pri preradi nafte (krekingu, pirolizi i riformingu), dobijaju se gasovi kao sirovine za organske sinteze. U ovim gasovima se nalaze zasićeni ugljovodonici: metan, etan, propan, butan i nezasićeni ugljovodonici: eten, propen, buten i drugi. Naporedo sa ovim ugljovodicima, pri preradi nafte dobijaju se i aromatični ugljovodonici: benzen, toluen, ksilen i njihove smeše.

Prirodni gas predstavlja važan oblik hemijske sirovine. On se u hemijskoj industriji koristi za proizvodnju nekih organskih materija i amonijaka.

Inače, sva goriva se prema agregatnom stanju dele na čvrsta, tečna i gasovita, a po poreklu dobijanja na prirodna i veštačka.

XII 1.2. Sastav i osobine čvrstih goriva

Čvrsta goriva sadrže gorivu organsku masu i negorivi, mineralni deo kao balast. Organska masa goriva se sastoji, uglavnom, iz ugljenika, vodonika i kiseonika. Pored ovih elemenata u organskoj masi se mogu naći azot i sumpor. Sigurno je da odnos između pojedinih elemenata utiče na osobine goriva. Negorivi deo goriva sastoji se iz vlage i mineralnih materija. Količina vlage ne zavisi toliko od vrste goriva, koliko od postupka dobijanja i skladištenja.

Mineralni deo goriva čine karbonati, silikati, fosfati, sulfati, sulfidi raznih metala (gvožđa, kalcijuma, magnezijuma, kalijuma, natrijuma itd.). Prilikom sagorevanja ili gasifikacije goriva, mineralni deo ostaje u vidu pepela, ali, pri tome, postoji mogućnost razlaganja pojedinih neorganskih jedinjenja uz obrazovanje oksida. Sumpor je veoma važna primesa i utiče na osobine goriva i kvalitet dobijenih produkata. On se u gorivu nalazi u vidu sulfida, sulfata i organski vezanog sumpora. Pri sagorevanju i gasifikaciji, sumpor iz sulfida i organski vezan sumpor se oksidišu do SO₂, a sumpor iz sulfata ostaje u pepelu. Sadržaj sumpora u raznim gorivima dat je u tabeli XII 1.

Kao što pokazuje tabela XII 1., čvrsta goriva sadrže, manje ili više, isparljive materije. Pod ovim materijama se podrazumevaju gasoviti i tečni produkti (pri visokim temperaturama tečni produkti su u gasovitom stanju), koji su dobijeni pri zagreivanju

goriva bez pristupa vazduha. Zajedno sa isparljivim sastojcima uklanja se i vlaga. Na osnovu rezultata o prinosu isparljivih materija, pri zagrevanju goriva na 1123 K u toku 7 minuta, naravno bez pristupa vazduha, može se doneti sud o opravdanosti hemijske prerade datog goriva za dobijanje tečnih i gasovitih produkata (vidi tabelu XII 1.). Uz to, posebno je važna karakteristika - toplotna moć goriva, koja takođe, zavisi od sastava i vlažnosti goriva.

Tabela XII 1. Sadržaj komponenta goriva u različitim gorivima.

Gorivo	Organska masa			vlaga %	pepeo %	sumpor %	prinos isparlj. mater. %	toplotna moć kJ/kg
	C	H	O+N					
Treset	59,0	6,0	35,0	25	4,5	0,4	70	23900
Mrki ugalj	70,0	5,5	24,5	50	4,0	2-3	45-55	25550
Kameni ugalj	82,0	5,0	13,0	3-8	6,0	2-6	8-50	33920
Antracit	95,0	2,0	3,0	1,3	6,0	1-2	8	33500
Uljani škriljci	75,0	10,0	15,0	-	50,0	-	-	33920

XII 1.3. Sastav i osobine nafte

Nafta se uglavnom sastoji iz ugljenika (83-87%) i vodonika (12-14%), koji u sastav ulaze preko složenih ugljovodonika. Međutim, osim ugljovodonika, u nafti se nalazi neznatan deo neorganskih materija u vidu primesa.

Ugljovodonični deo nafte se sastoji iz parafinskih (alkana), cikloparafinskih (nafteni) i aromatičnih ugljovodonika. Nezasićenih ugljovodonika (olefina), po pravilu, nema u nafti, ali se oni nalaze u produktima njene prerade. Gasoviti, parafinski ugljovodonići (od CH_4 do C_4H_{10}), prisustvuju u nafti u rastvorenom stanju. Neposredno pri izbijanju nafte iz zemlje na površinu, kada se pritisak nafte naglo smanjuje, gasoviti ugljovodonići se izdvajaju iz nje kao propratni gasovi. Na drugoj strani, pak, tečni parafinski ugljovodonići (od C_5H_{12} do $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$) čine osnovnu masu tečnog dela nafte i tečnu frakciju pri njenoj destilaciji. Čvrsti parafinski ugljovodonići (od $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ i više) su rastvoreni u nafti i mogu se izdvojiti iz nje.

Cikloparafinski ugljovodonići - nafteni u nafti su uglavnom ciklopentan i cikloheksan. Aromatičnih ugljovodonika u nafti ima u malim količinama. Neznatan deo se nalazi u vidu benzena i njegovih homologa: toluena i ksilena.

Neorganske materije u nafti se sastoje iz sumpornih, kiseonikovih i azotovih jedinjenja. Sumpor čija količina varira od 0,1-7% ulazi u sastav merkaptana, sulfida i disulfida raznih masti i ulja. Kiseonična jedinjenja nafte čine naftenove kiseline, smole i asfaltnu materiju. Smole i asfalt, kao produkti sa velikom molekulskom masom, daju nafti tamnu boju, oni su hemijski nestabilni i lako se pri zagrevanju razlažu i koksuju. Azotova jedinjenja iz nafte čine proizvodi piridina, hinolina i amina. Inače, nafta sadrži 1,5 i 2,5% kiseonika i azota, respektivno.

Mineralne primese u nafti su mehanički vezane primese mineralnih soli i pepela. Mehaničke primese čine čestice peska i gline, koje su unete pri dobijanju nafte iz zemlje.

Voda se u nafti nalazi u dva oblika: odvojena od nafte i u vidu stabilne emulzije. U sastav pepela ulaze natrijum, kalcijum, magnezijum, gvožđe i drugi elementi.

Frakcioni sastav nafte je određen frakcionom destilacijom nafte, pri kojoj se nafta razdvaja na frakcije, prema temperaturama ključanja (mazut, kerozin, ligroin, benzin itd.). Inače, osobine nafte zavise od njenog sastava. Gustina nafte se kreće od 0,83-0,97 t/m³, sa dozvoljenim temperaturama hlađenja od +10°C - za naftu sa visokim sadržajem parafina, do -20°C - za naftu bez parafina. Toplotna moć nafte se kreće od 39800 do 44000 kJ/kg.

XII 1.4. Postupci prerade raznih goriva

Najrasprostranjeniji su pirogenetički visokotemperaturni procesi prerade goriva. Pirogenetička prerada goriva se odvija po trima osnovnim pravcima: gasifikacija, hidriranje i zagrevanje bez prisustva vazduha, koje se naziva suvom destilacijom i pirolizom.

Gasifikacija goriva podrazumeva proces, pri kojem se organski deo čvrstog goriva pretvara u gorivi gas, pri interakciji sa vazduhom, vodenom parom, kiseonikom i drugim gasovima. Gasifikacija omogućava da se iz slabog čvrstog goriva (sa dosta pepela) dobije tzv. generatorski gas, koji nema pepela, koji je transportibilno gorivo i sirovina za hemijsku industriju.

U zavisnosti od gasovitog reagensa, koji je primenjen u procesu gasifikacije, i režima rada, dobijaju se, uglavnom, sledeći generatorski gasovi: vazdušni, vodeni, para-vazdušni i para-kiseonični, koji se međusobno razlikuju po sastavu i osobinama.

Gasifikacija se izvodi na 1173 do 1373 K. Visoka temperatura se postiže na račun toplote egzotermne reakcije gasificirajućih agenasa sa gorivom. Proces gasifikacije je veoma rasprostranjen u industriji.

Hidriranje goriva, ili hidrogenizacija, podrazumeva preradu goriva, pri kojoj, pod uticajem visoke temperature, pri dejstvu vodonika i u prisustvu katalizatora, protiče reakcija uz obrazovanje produkata koji sadrže više vodonika od polazne sirovine. Visoka temperatura se ostvaruje zagrevanjem reagujućih agenasa spolja, kroz zidove reaktora, toplotom egzotermne reakcije sagorevanja nekog gasa. Proces hidriranja se primenjuje kod prerade tečnih i čvrstih goriva.

Suva destilacija goriva se ostvaruje pri zagrevanju goriva bez pristupa vazduha. Na ovaj način se omogućava da teku fizički i hemijski procesi. Fizički proces podrazumeva razdvajanje tečnog goriva na frakcije po temperaturama ključanja. Naprotiv, hemijski proces podrazumeva dalekosežne destruktivne preobražaje komponenata u gorivu, uz dobijanje niza različitih produkata. Uloga i karakter pojedinih procesa pri pirolizi različitih vrsta goriva je različit. U većini slučajeva, međutim, sumarni toplotni efekat je endoterman, pa je za proces pirolize neophodno dovesti toplotu spolja. Zagrevanje reakcionih aparata se izvodi gorivim dimnim gasovima, koji predaju toplotu kroz spoljašnje zidove ili u neposrednom kontaktu.

Suvoj destilaciji se podvrgavaju čvrsta i tečna goriva. Zajedničko je to što pri pirolizi dolazi do raspada molekula, koji ulaze u sastav goriva, kao i od polimerizacije, polikondenzacije, aromatizacije, itd. Pri procesu pirolize dobijaju se čvrsti, gasoviti i isparljivi produkti.

XII 2. Koksovanje kamenog uglja

XII 2.1. Uvod

Koksovanje, kao metod prerade čvrstih goriva, uglavnom ugljeva, sastoji se u njihovom zagrevanju bez prisustva vazduha od 1173 do 1323 K. Gorivo se pri tom razlaže, uz obrazovanje isparljivih materija i čvrstog ostatka - koksa. Pri postepenom zagrevanju komponente uglja trpe jake fizičke i hemijske preobražaje: do 523 K isparava vlaga, izdvaja se CO i CO₂; a oko 573 K počinje izdvajanje para smole; iznad 623 K ugall prelazi u plastično stanje; na 773 do 823 K dolazi do burnog razlaganja plastične mase uglja, uz izdvajanje primarnih produkata (gasova i smola) i njenog očvršćavanja obrazovanjem polukoksa. Povećanjem temperature iznad 973 K, dolazi do dominantnog otvrdnjavanja koksa.

Isparljivi produkti, pri kontaktu sa užarenim koksom i zagrejanim zidovima i svodom komore za koksovanje, podvrgavaju se pirolizi, transformišući se tako u složenu smešu para ugljovodonika (gde dominiraju jedinjenja aromatičnog niza) i gasova, koji sadrže vodonik, metan i dr. Znatan deo sumpora i neorganskih mineralnih materija ostaje u koksu. Koksovanje je, dakle, složen heterogen dvofazni proces, koji se sastoji iz procesa razmene toplote, difuzije i većeg broja različitih reakcija. Konačni produkti su: koks, koksni gas, smola kamenog uglja, sirovi benzen, nadsmolna voda i soli amonijaka (najčešće amonijum-sulfat).

XII 2.2. Produkti koksovanja i njihovo korišćenje

Koks je čvrst i porozan produkt. Iz jedne tone kamenog uglja dobija se 650-750 kg koksa. On se, uglavnom, koristi u metalurgiji, za proizvodnju kalcijum-karbida, za izradu elektroda i kao reagens i gorivo u hemijskoj industriji. Pored dobrih mehaničkih osobina, koks mora imati toplotnu moć 31400-33500 kJ/kg. Glavni pokazatelji kvaliteta koksa su brzina sagorevanja i reakciona sposobnost. Reakciona sposobnost se proverava mereći brzinu redukcije CO₂ pomoću koksa. Pošto su ovi procesi (sagorevanje i redukcija) heterogeni, njihovu brzinu ne određuje toliko sastav koksa koliko poroznost, jer od nje zavisi površina kontakta faza. Kvalitet koksa, takođe, određuje sadržaj sumpora, pepela, vlage i prinos isparljivih materija. Zato što smeta procesima pri dobijanju gvožđa i čelika, dozvoljena koncentracija sumpora u koksu iznosi 1,2-1,7%. Pepeo u koksu je balast i njegov sadržaj je 10-11%. Prinos isparljivih materija iznosi oko 1%. Kod koksa je dozvoljena vlažnost do 5%.

Koksni gas se dobija u količini 310-340 m³ na 1t suvog uglja. Sastav koksno gasa je određen temperaturom koksovanja. Iz komore za koksovanje, izlazi primarni koksni gas, koji sadrži pare smola kamenog uglja, sirovi benzen i vodu. Posle odvajanja smole, sirovog benzena, vode i amonijaka, dobija se sekundarni (povratni koksni gas), koji se koristi kao sirovina za hemijske sinteze. Pored toga, koksni gas se koristi i kao gorivo.

Smola kamenog uglja je viskozna crna tečnost sa specifičnim mirisom. Inače, smola sadrži oko 300 različitih materija. Najcenjenije komponente smole su aromatična i heterociklična jedinjenja: benzen, toluen, ksilen, fenol, krezol, naftalen, antracen, fenantren, piridin, karbazol, itd. Gustina smole je 1,17-1,20 t/m³. Prinos smole iznosi 3-4% od mase suvog uglja. Sastav smole zavisi od temperature koksovanja, a prinos od temperature i prirode uglja. Sa povećanjem temperature koksovanja, pojačava se piroliza ugljovodonika, što smanjuje prinos smole i povećava prinos gasa.

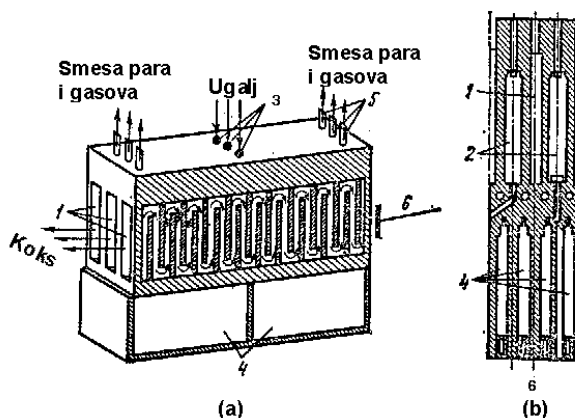
Sirovi benzen - to je smeša, koja se sastoji iz sumpor-ugljenika, benzena, toluena, ksilena i drugih materija. Prinos sirovog benzena iznosi u proseku 1,1% od količine uglja. Pri destilaciji iz sirovog benzena se dobijaju pojedini aromatični ugljovodonici i smeše ugljovodonika. Sirovi benzen i smola, bez obzira na razvoj petrohemijskih sinteza, predstavljaju glavni izvor sirovina aromatičnih ugljovodonika za hemijsku industriju.

Nadsmolna voda predstavlja slab vodeni rastvor amonijaka i amonijačnih soli sa primesama fenola. Iz nadsmolne vode pri preradi se izdvaja amonijak, koji se zajedno sa amonijakom iz koksnog gasa koristi kao sirovina za dobijanje amonijum-sulfata i koncentrovane amonijačne vode.

XII 2.3. Reaktor za koksovanje

Koksovanje uglja je visokotemperaturni hemijski proces. Reakcija u početku teče u čvrstoj fazi. Međutim, kako se povećava temperatura, dolazi do obrazovanja gasova i isparljivih produkata, pa teku složene reakcije u sistemu gas-čvrsto i gas-para. Upravo zbog toga teško je koristiti principe koji važe za heterogene procese, kada se žele naći optimalni uslovi procesa koksovanja. Glavni parametar, koji određuje proticanje procesa koksovanja, je temperatura. Toplota je neophodna za zagrevanje šarže do temperature suve destilacije i za nadoknadu toplote endotermnih reakcija. Nivo povećanja temperature je ograničen nizom faktora, pre svega sniženjem prinosa smole i sirovog benzena, izmenom sastava produkata koksovanja, kao i narušavanjem termičke i mehaničke stabilnosti zidova reaktora - peći.

Kokсна peć, ili baterija (sl.XII-1.a.), sastoji se iz 61-69 paralelnih radnih komora, koje su, zapravo, uski kanali pravougaonog preseka (sl.XII-1.b.), sačinjeni od vatrostalne opeke.



Sl. XII-1. Kokсна peć:

- a) presek duž grejnih zidova, b) poprečni presek komora,
- 1) komora, 2) grejni zidovi, 3) otvori za šaržiranje), 4) regeneratori,
- 5) dimnjaci.

U svodu komore nalaze se otvori za šaržiranje, koji se otvaraju pri šaržiranju uglja, a zatvaraju pre početka koksovanja. Ugalj se u komori zagreva kroz zidove komore

dimnim gasom. Vreli dimni gasovi se stvaraju sagorevanjem sekundarnog koksnog ili generatorskog gasa. Pri radu koksne komore, treba obezbediti ravnomerno zagrevanje šarže uglja. Zato je neophodno pravilno izabrati gabarite komore, odnosno proračunati materijalni i energetski bilans koksne baterije. Pri stacionarnom režimu, količina toplote Q , koja se razmenjuje u jedinici vremena, određena je jednačinom:

$$Q = k_T \cdot F \cdot \Delta t \quad (\text{XII 1.})$$

gde je: k_T - koeficijent razmene toplote (kJ/m^2 stepen \cdot čas)

F - kontaktna površina (m^2)

Δt - razlika temper. grejućeg gasa u kanalu t_k i temper. šarže uglja t_u ($^{\circ}\text{C}$)

Kontaktirajuća površina (F) zavisi od dimenzija komore. Dužina komore je određena statičkom čvrstoćom pregrada. Dužina komore iznosi oko 14 m, a širina 0,407-0,410 m. Visina komore je određena uslovima ravnomernog progrevanja po visini. Sa te tačke gledišta, zadovoljavajući rezultati se dobijaju pri visini komore oko 4,3 m.

Inače, komora za koksovanje predstavlja, sama po sebi, reaktor periodičnog dejstva. Prema tome, temperatura šarže uglja se menja sa vremenom. Zahvaljujući promeni Δt sa vremenom, količina toplote, koja se predaje od grejućeg gasa na ugalj, znatno se menja u toku koksovanja, pa je neophodno uzeti u obzir produžetak vremena koksovanja. Vreme koksovanja se, u uprošćenom vidu, može opisati jednačinom:

$$\tau = \frac{b^2 \cdot t_u}{4a \cdot t_k} \quad (\text{XII 2.})$$

gde je: τ - period koksovanja (čas)

b - širina komore (m)

a - koeficijent temperaturne provodljivosti ($\text{m}^2/\text{čas}$)

Iz jednačine (XII 2.), može se odrediti period koksovanja. Na primer, ako je širina komore $b = 0,4$ m, koeficijent temperaturne provodljivosti $a = 0,0024$ $\text{m}^2/\text{čas}$, temperatura šarže uglja $t_u = 1373$ K, temperatura zagrejanog kanala $t_k = 1673$ K, onda je period koksovanja (τ) ravan:

$$\tau = \frac{0,4^2 \cdot 1373}{4 \cdot 0,0024 \cdot 1673} = 13 \text{ čas.}$$

Smeša para i gasova, koji se obrazuju pri koksovanju, neprekidno se odvođe iz komore kroz vertikalne cevi. Po završenom koksovanju, otvaraju se prednja i zadnja vrata i izvlači koks iz komore, pomoću specijalnih izvlakača. Koksni kolač se ubacuje u tuš-vagon, gde se hladi orošenom vodom, a zatim se prosejava i klasira po veličini komadića. Dakle, proces koksovanja u svakoj komori je periodičan. Međutim, zato što se u koksnoj bateriji nalazi niz paralelnih radnih komora, obezbeđen je kontinuirani rad celog postrojenja.

Prema načinu zagrevanja i iskorišćavanju toplote dimnog gasa, razlikuju se tri tipa koksnih peći:

1) Peći kod kojih se za zagrevanje upotrebljava sav gas dobijen pri samom koksovanju, a toplota dimnog gasa se iskorišćava za zagrevanje parnih kotlova; ove peći se danas skoro uopšte više ne upotrebljavaju.

2) Regenerativne koksne peći kod kojih se zagrevanje vrši delom sopstvenog gasa, a toplota dimnog gasa se iskorišćava za zagrevanje regeneratora u kojima se prethodno zagreva sekundarni vazduh. U ovim pećima ostaje oko 50-60% neupotrebljenog gasa koji služi za zagrevanje Simens-Martenovih peći ili za hemijske sinteze. Prethodno se zagreva samo vazduh, jer bi se gas od uglja na toj temperaturi razlagao.

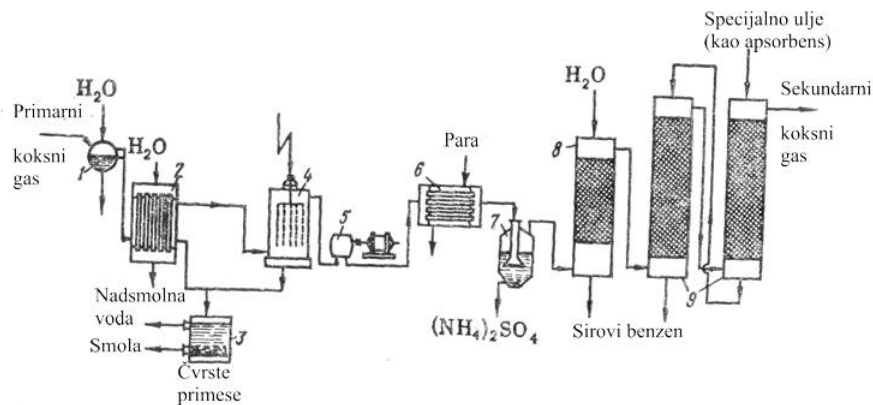
3) Regenerativne koksne peći koje se zagrevaju nekim drugim gasom manje kalorične vrednosti, na primer generatorskim gasom. U ovom slučaju gas koksne peći se može u potpunosti upotrebiti za druge svrhe.

XII 2.4. Razdvajanje produkata koksovanja

Najpre se vrši razdvajanje primarnog koksno gasa. Iz njega se kondenzuje smola i voda, hvata amonijak, sirovi benzen i sumpor-vodonik. Potom se nastavlja sa razdvajanjem nadsmolne vode, smole kamenog uglja i sirovog benzena, uz dobijanje pojedinih materija ili njihovih smeša.

Razdvajanje produkata koksovanja bazira na nekoliko principa hemijsko-tehnoloških procesa: razmeni toplote i mase, apsorpciji gasova tečnostima, kondenzaciji, fizičkoj apsorpciji, hemisorpciji. Takođe, koristi se selektivna apsorpcija, desorpcija, destilacija. U svim tim procesima, temperatura je glavni parametar tehnološkog režima i faktor povećanja brzine tehnološkog procesa. Naravno, pri sniženju temperature povećava se pokretačka sila procesa pri apsorpciji, a pri povećanju temperature ubrzavaju se procesi desorpcije. Da bi se smanjili difuzioni otpori na granicama faza i povećao koeficijent razmene masa primenjuje se pojačano mešanje i transport gasa u tečnostima. Najbolje rezultate za procese gas-tečno su pokazale kolone sa uloškom, sa suprotnim tokom gasa i tečnosti. Da bi se povećala površina kontaktirajućih faza (F), pri preradi koksno gasa se primenjuju kolone sa različitim vrstama uložaka, barbotazni aparati i aparati sa rasplinjavanjem tečnosti u struji gasa.

Primarni koksni gas predstavlja složenu smešu gasova i para. Pored vodonika, metana, etilena i drugih ugljovodonika, ugljen-monoksida i ugljen-dioksida i azota, u 1m^3 gasa (na 273 K i 10^5 Pa) ima 80-100 g smole, 8-13 g amonijaka, 30-40 g benzenovih ugljovodonika, 6-25 g sumpor-vodonika i drugih sumporovih jedinjenja, 0,5-1,5 g cijano-vodonika, 250-450 g vodene pare i čvrstih materija. Proces razdvajanja primarnog koksno gasa se odvija prema šemi prikazanoj na sl.XII-2.:



SI. XII-2. Šema prerade primarnog koksnog gasa: 1) sakupljač gasa, 2) hladnjak, 3) prihvatni rezervoar, 4) elektrofilter, 5) turboduvaljka (ekshaustor), 6) predgrevač, 7) saturator, 8) kolona za hlađenje, 9) skruberi.

Dakle, proces razdvajanja primarnog koksnog gasa počinje u sakupljaču gasa (1), u kome se intenzivno izdvaja hladna nadsmolna voda, a gas ohladi do 353 K, zahvaljujući tome se iz njega delimično kondenzuje smola. Pored toga, iz gasa se izdvajaju čvrste čestice uglja. Za potpunu kondenzaciju smole, neophodno je da se gas ohladi do 293-303 K, što se izvodi u hladnjaku različite konstrukcije: cevnim, sa orošavanjem ili neposrednim mešanjem. U šemi na sl.XII-2., primenjen je cevni hladnjak, u kome dolazi do kondenzacije para vode i smole. Sniženje temperature gasa omogućava kondenzaciju smole i vode, povećavajući rastvorljivost amonijaka u kondenzovanoj vodi. Povećanje rastvorljivosti amonijaka u kondenzujućoj vodi, dovodi do delimične apsorpcije amonijaka i dobijanja nadsmolne vode, uz povećanje pokretačke sile procesa apsorpcije amonijaka kao rezultat sniženja napona pare amonijaka iznad nadsmolne vode ($\Delta c = p - p^*$). Pored toga, na nižim temperaturama se smanjuje zapremina gasa, koji prolazi kroz aparaturu.

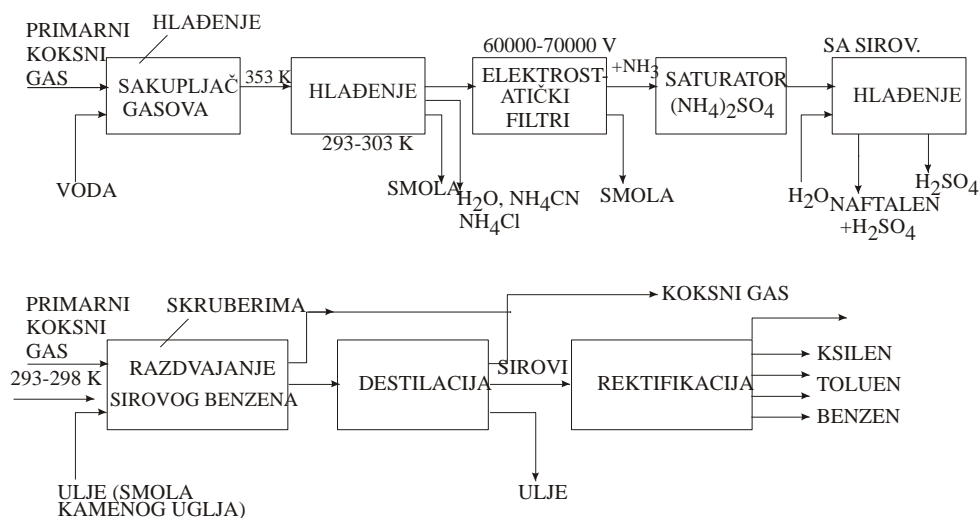
Smola i nadsmolna voda iz hladnjaka se slivaju u rezervoar (3), gde se vrši raslojavanje po gustini - smola pada na dno, a nadsmolna voda ostaje iznad smole. U hladnjaku ne dolazi do potpune kondenzacije smole, već izvesna količina ostaje u gasu. Za potpuno uklanjanje smole iz koksnog gasa, koriste se elektrostatički filtri (4), koji rade pri naponu od 60000-70000 V.

Za odsisavanje gasa iz koksne peći i njegov transport kroz postrojenje, postavljen je ekshaustor (5). Amonijak, koji je zaostao u gasu posle hladnjaka, hvata se u saturatoru (7), gde pri interakciji sa sumpornom kiselinom gradi kristale amonijum-sulfata. Zajedno sa amonijakom, u saturatoru se hvata i piridin (sulfati piridina). Saturator je aparat barbotaznog tipa. Zbog prethodnog predgrevanja koksnog gasa u predgrevaču (6) i toplote egzotermne reakcije amonijaka i sumporne kiseline (hemisorpcija), temperatura u saturatoru se održava oko 333 K. Kristali $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, zajedno sa matičnim rastvorom se odvođe na centrifugiranje, gde se odvajaju čvrsti kristali od tečne faze (na šemi nije označen takav proces) i koristi se kao veštačko đubrivo.

Kokсни gas, očišćen od amonijaka, odlazi na razdvajanje sirovog benzena. Najbolji metod odvajanja sirovog benzena se zasniva na njegovoj apsorpciji specijalnim uljima (kao apsorbensima) u skruberima na 293-298 K. Kao apsorbens, primenjuje se smola kamenog uglja. Pre ulaska u skrubere (9), gas se prethodno ohladi vodom u

hladnjaku (8), direktnim mešanjem gasa i vode. Pri tome, iz gasa se ispira naftalen i sitne kapi sumporne kiseline, koje je gas poneo iz saturatora. Gas, oslobođen od benzena, naziva se povratni - sekundarni kokсни gas, a koristi se direktno, tek pošto se iz njega uklone sumpor-vodonik i ostala jedinjenja sumpora. Rastvor sirovog benzena i apsorbujuće ulje se upućuju u destilacionu kolonu, gde se odvaja sirovi benzen, a ulje posle hlađenja vraća ponovo u proces.

Na slici XII-3., data je operativna blok-šema razdvajanja primarnog koksnog gasa:



Sl. XII-3. Operativna blok-šema razdvajanja primarnog koksnog gasa.

Sirovi benzen predstavlja složenu smešu ugljovodonika, koji isparavaju do 453 K. Prosečan sadržaj ugljovodonika u sirovom benzenu je sledeći (u %): ugljen-disulfida i lakoisparljivih ugljovodonika 1,6-3,4; benzena 59,5-78,3; benzenovih homologa 12-21; solventa (trimetilbenzena i etilmetilbenzena) 3-10. Dobijanje pojedinih komponenata bazira se na različitim temperaturama ključanja i odvaja se rektifikacijom.

Nadsmolna voda sadrži rastvoreni amonijak i brojne amonijačne soli (NH_4CN , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4CNS). Prerada nadsmolne vode sastoji se u izdvajanju amonijaka, pri zagrevanju parom i obradom krečnim mlekom. Desorpcijom amonijaka vrelom parom, dobija se amonijak za sintezu amonijum-sulfata.

Sekundarni kokсни gas ima približno sledeći sastav (u %): H_2 54-59; CH_4 23-28; CO 5,0-7,0; ugljovodonika 2-3; N_2 3,0-5,0; CO_2 1,5-2,5; O_2 0,3-0,8. Njegova toplotna moć iznosi 16700-17200 kJ/Nm³.

Smola kamenog uglja sadrži oko 300 različitih materija. Sadržaj posebno važnih supstanci u smoli je sledeći (u %): naftalena 5-10; fenantrena 4-6; karbazola 1-2; krezola 0,6-1,2 itd. Smola se podvrgava zagrevanju, a zatim se iz frakcije rektifikacijom izdvaja benzen i njegovi homologa, a kristališe naftalen i antracen. Fenol se dobija pri obradi frakcije rastvorom natrijum-hidroksida, uz obrazovanje natrijum-fenolata $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, koji pri interakciji sa CO_2 daje fenol.

XII 3. Gasifikacija čvrstih goriva - uglja

U poslednje vreme, gasifikacija čvrstih goriva dobija poseban značaj, kao izvor energije i sirovina za hemijsku industriju. Gasifikaciji se podvrgavaju ugljevi nižerazrednog kvaliteta, a u cilju ekonomičnog dobijanja gasovitog goriva i hemijskih sirovina za sintezu. Danas su već razrađena postrojenja za gasifikaciju sa korišćenjem toplote nuklearnih reaktora.

Gasifikaciji se može podvrgnuti bilo koja vrsta čvrstog goriva - treset, uljani škriljci, polukoks, drveni otpad i dr. Gasifikacija se izvodi u reaktorima koji se nazivaju generatori gasa. Organski deo mase goriva se transformiše u tzv. generatorski gas. Čvrsti ostatak gasifikacije (šljaka) čini mineralni deo goriva, tj., pepeo. U zavisnosti od vrste generatorskog gasa, kao sredstvo za gasifikaciju primenjuje se uduvavanje raznih gasova i gasnih smeša (vazduha, vodene pare, vazduh+vodena para, vodena para +kiseonik), tako da se dobije generatorski gas različitog sastava - zadanog sastava, kao što pokazuje tabela XII 2.:

Tabela XII 2. Primarni sastav generatorskog gasa.

Sredstvo za gasifikaciju	Generatorski gas	Sastav gasa (zapr. %)					Toplotna moć (kJ/Nm ³)
		CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	
Vazduh	vazdušni	30	5,0	4,0	1,0	60	4950
vodena para	vodeni gas	36	50	8,0	-	6,0	10000
Vazduh + vodena para	generatorski gas	30	16	4,0	2,0	48	6300
vodena para +kiseonik	para-kiseonični	66	31	1,0	1,0	1,0	9850

Iz tabele XII 2., se vidi da su u sastavu generatorskog gasa osnovne cenjene komponente - ugljen-monoksid i vodonik. Obe komponente su i sirovine za hemijsku sintezu i gasovito gorivo. Najveći sadržaj ovih komponenata je u vodenom i para-kiseoničnom gasu. Inače, gasifikacija čvrstog goriva je složen heterogeni proces, koji je skladno povezan sa difuzijom, razmenom mase i sledećim hemijskim reakcijama:

1. Sredstvo za gasifikaciju - vazduh:



2. Sredstvo za gasifikaciju - vodena para:



Sadržaj komponenata para-gasne smeše u generatoru vodenog gasa zavisi, takođe, od ravnoteže reakcije:

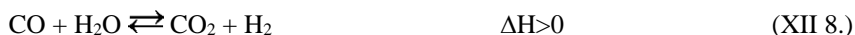


U idealnom slučaju, pri gasifikaciji čistog ugljenika, vodeni gas sadrži 50% CO. Gasifikacija sa vodenom parom zahteva konstantan dotok toplote u reaktor (endotermne reakcije).

Ako se kao sredstva za gasifikaciju koriste smeše vodena para-vazduh ili vodena para-kiseonik, onda imamo:



Dakle, pri gasifikaciji ugljeva smešom para-kiseonik, zbog odsustva azota u smeši, dobija se kvalitetan generatorski gas. Osim primarnih reakcija, u generatoru gasa, teku i razne sporedne reakcije, među kojima su, uglavnom, sledeće:



Pri povećanju pritiska u generatoru, obrazuju se znatne količine metana, po sporednim reakcijama, koje teku sa smanjenjem zapremine:



Ravnoteže većine reakcija pri gasifikaciji čvrstog goriva, koje su često endotermne, pomerene su udesno, pri temperaturi procesa 1173-1373 K i pritisku 10 MPa. Režim gasifikacije diktiraju hemijski i difuzioni stadijumi procesa. Pri temperaturi iznad 1373 K, brzina primarnih reakcija gasifikacije je velika, pa se orijentaciono može uzeti da je proces pod difuzionom kontrolom. Međutim, ako se strožije posmatra brzina procesa, onda je brzina reakcije gasifikacije različita. Imajući u vidu sredstva, pomoću kojih se vrši konverzija, kao i to da se uglavnom odigravaju reakcije na površini (obrazovanje površinskih jedinjenja, adsorpcija, desorpcija itd.), može se uzeti da proces teče u prelaznoj oblasti. Prema tome, za ubrzanje procesa treba preduzeti mere za ubrzanje hemijskih reakcija i difuzionih procesa. Za ubrzanje hemijske reakcije primenjuje se visoka temperatura (1373-1473 K) i povećanje pritiska (do 10 MPa), čime se povećava koncentracija gasovitih materija u reakcionoj zapremini. Intenzifikacija difuzionih stadijuma se ostvaruje povećanjem brzine duvanja gasifikujuće materije i primenom reaktora koji obezbeđuju maksimalno razvijenu površinu kontakta faza i njihovo mešanje. Najperspektivniji su generatori sa kipećim slojem sitnih čestica goriva.

Konstrukcija generatora sa kipećim slojem, analogna je konstrukciji reaktora sa kipećim slojem (sl. 1-5.). Uporedo sa generatorima sa kipećim slojem primenjuju se i generatori sa filtrirajućim slojem komadića čvrstog goriva. U svim procesima gasifikacije gas za konverziju se uvodi u donji deo generatora, gorivo se šaržira odozgo, šljaka se odvodi sa rešetke, a generatorski gas iz gornjeg dela generatora. Reaktor radi kontinualno.

Glavni zadaci novih procesa gasifikacije su:

- gasifikacija čvrstog goriva sa visokim sadržajem sumpora, uz prečišćavanje vrelih gasova od sumpornih jedinjenja;
- dobijanje hemijske sirovine - vodonika, sintez-gasa i gasa za redukciju;

- dobijanje gasova, koji će zameniti prirodni gas sa toplotnom moći 35000 kJ/Nm³.

Naročito je važno obezbediti gasifikaciju jeftinih ugljeva, u cilju snabdevanja gasom regiona koji su udaljeni od nalazišta i rudnika ugljeva. U ovom slučaju, gas se transportuje magistralnim gasovodima.

XII 4. Hidriranje uglja

Hidriranje je metod direktnog dobijanja veštačkog tečnog goriva, kao zamena za naftne proizvode, korišćenjem mrkog i kamenog uglja, uljanih škriljaca i drugog čvrstog goriva. Metod se sastoji u narušavanju slabih unarmolekularnih i međumolekularnih veza u organskoj masi uglja, putem hidriranja pri visokom pritisku vodonika, visokoj temperaturi u prisustvu katalizatora. Makromolekularna jedinjenja organske mase uglja, u tim uslovima, transformišu se u niskomolekularne ugljovodonike. Pod dejstvom visokog pritiska i temperature, dolazi do obrazovanja tečne faze, koja se zatim hidrira. Pri tome dolazi do destrukcije molekula i sjedinjavanja vodonika. Pored primarnih reakcija hidriranja, u procesu destruktivnog hidriranja, dolazi do hidriranja i jedinjenja koja sadrže sumpor, kiseonik i azot. Konačan rezultat svih tih procesa je stvaranje lakih ugljovodonika, uz minimalan sadržaj S, O i N u vidu H₂S, H₂O i NH₃.

Tehnološki režim hidriranja je sledeći: temperatura 653-823 K, a pritisak 20-70 MPa. Kao katalizator primenjuje se kompozitni materijal na bazi MoS₂, gvožđa, hroma i drugih metala, sa različitim aktivatorima. Promena tehnoloških parametara (T, P, τ) i izborom katalizatora, proces hidriranja se može vršiti u smislu dobijanja željenog konačnog proizvoda. Na primer, za dobijanje tečnog motornog goriva hidriranje se vrši u nekoliko stadijuma: najpre se vrši hidriranje u tečnoj fazi u reaktoru visokog pritiska na temperaturi 653-673 K, propuštajući kroz reaktor pulpu polaznog goriva sa katalizatorom i vodonikom. Pri hidriranju se obrazuje široka oblast frakcija srednjih ulja, koji se, posle uklanjanja fenolnih frakcija, ponovo podvrgavaju hidriranju u parnoj fazi na 673-773 K i 30-60 MPa, u reaktoru sa fluidnim slojem katalizatora. Konačni proizvodi hidriranja su benzin i energetski gas, koji sadrži lake ugljovodonike.

Proizvodnja tečnog goriva sa dvostadijumskim hidriranjem, uz primenu visokih pritisaka, sa velikim utroškom vodonika, nije ekonomično, jer se ne koriste sporedni produkti. Pri razradi novih procesa, po cikličnoj tehnološkoj šemi, postavlja se zadatak da se snizi utrošak vodonika i maksimalno iskoriste sve komponente polazne sirovine. To se postiže primenom visokoaktivnih katalizatora koji omogućuju sniženje pritiska i temperature hidriranja.

Hidriranje se može izvoditi s ciljem da se dobije gas sa visokom toplotnom moći. Taj proces se naziva hidrogasifikacija uglja. Pri hidrogasifikaciji, organski deo čvrstog goriva se transformiše u lake gasovite ugljovodonike. Proces se izvodi na 773-1023 K, pri pritisku vodonika 3,5-5 MPa, a u prisustvu katalizatora, koji obezbeđuje stvaranje metana. Deo dobijenog metana, putem konverzije sa vodenom parom, prerađuje se u sintez gas (za sintezu NH₃) i vodonik. Vodonik se ponovo koristi u procesu hidrogasifikacije. Ostali gas služi kao visokokvalitetno gorivo ili hemijska sirovina. U procesu konverzije metana preporučljivo je da se koristi toplota atomskih reaktora, sa temperaturom fluida 1223 K.

XII 5. Prerada nafte i naftnih produkata - derivata

Proces prerade nafte datira odavno. Već 1885. god., postojala su postrojenja gde se iz nafte odvajao kerozin, koji je tada služio za osvetljenje. Pojava automobilskog, a zatim avionskog saobraćaja, početkom dvadesetog veka, podstakla je dobijanje većih količina benzina, a nešto kasnije i drugih petrohemijskih sirovina za hemijsku industriju.

Prerodom nafte dobijaju se tečna i gasovita goriva, ulja za podmazivanje, rastvarači, parafin, vazelin, razni ugljovodonici i dr. Ostatak nafte (mazut), koji ima visoku tačku ključanja, služi kao gorivo. U zavisnosti od namene goriva, razlikujemo benzine, gorivo za traktore, dizel gorivo i gorivo za reaktivne i turbo motore. Benzin je karburatorsko gorivo i koristi se za motore sa unutrašnjim sagorevanjem (automobili i bicikli). Toplotna moć benzina zavisi od sastava, napona zasićenih para, hemijske stabilnosti i stabilnosti prema detonaciji (tačka ključanja od 313-473 K).

Detonaciona stabilnost je najvažnija karakteristika benzina kao motornog goriva. Snaga i koeficijent korisnog dejstva motora je u direktnoj zavisnosti od stepena kompresije smeše vazduh-benzin neposredno pred paljenje. Stepenn kompresije je limitiran stabilnošću benzina prema detonaciji. Detonaciona stabilnost se karakteriše oktanskim brojem: što je veći oktanski broj, to je veća stabilnost. Oktanski broj se određuje poređenjem stepena sažimanja smeše koja se sastoji iz izooktana (čiji je oktanski broj 100) i n-heptana (čiji je oktanski broj 0). Ako ispitivani benzin detonira kao smeša koja sadrži 80% izooktana i 20% n-heptana, to je njen oktanski broj 80.

Za povećanje oktanskog broja primenjuje se nekoliko postupaka: promena ugljovodoničnog sastava goriva u procesu prerade (različite vrste krekinga); ili dodatak u benzin visokoaktivnih komponenata - izooktana, izopropilbenzena (kumena) i dr., a takođe i antidetonatora. Najrasprostranjeniji antidetonator je tetraetil-olovo $Pb(C_2H_5)_4$, koji se primenjuje u vidu smeše sa etilbromidom i monohlor-naftalenom. Na 1 kg benzina, dodaje se 4 ml ove smeše, da bi se oktanski broj povećao sa 70 na 80.

Gorivo za traktore se sastoji uglavnom iz kerozina, koji se karakteriše kao i benzin. Njegov oktanski broj ne sme biti manji od 40.

Dizel gorivo je, zapravo, smeša kerozina sa lakim uljima, koja se odlikuje veoma uskim frakcionim sastavom; njegova temperatura ključanja je 283-623 K. Slično oktanskom broju, ovde figuriše cetanski broj. Cetanski broj karakteriše sposobnost goriva da sagoreva u cilindru motora: što je on veći, to je gorivo bolje. Cetanski broj se određuje poređenjem ponašanja dizel goriva u odnosu na smešu koja se sastoji iz cetana $C_{17}H_{34}$ (čiji je cetanski broj 100) i α -metilnaftalena $C_{10}H_7CH_3$ (čiji je cetanski broj 0). Gorivo za reaktivne motore čine frakcije kerozina, bogate parafinonaftenskim ugljovodonicima, koji uslovljavaju visoku hemijsku stabilnost i toplotnu moć. Primenjuje se kao glavna komponenta goriva za mlazne motore.

XII 5.1. Prethodna priprema nafte za preradu

Priprema nafte za preradu podrazumeva uklanjanje rastvorenih gasova, mineralnih soli, vode i mehaničkih primesa - peska i gline, a takođe i njenu stabilizaciju.

Odvajanje gasova iz nafte se vrši desorpcijom na nižim pritiscima. Pri tom se iz nafte izdvajaju najniži ugljovodonici (gasoviti benzin), koji se od pratećih gasova odvaja apsorpcijom pomoću apsorbujućih ulja ili apsorpcijom aktivnim ugljem.

Mineralne soli se uklanjaju tako što se nafta "pere" toplom vodom. Pri tom se mineralne soli rastvore, a nafta i voda obrazuju emulziju, koja se odvaja od nafte pri uklanjanju vode.

Voda se iz nafte može ukloniti dužim odlaganjem nafte u posebnim rezervoarima, pri čemu se zajedno sa vodom odvajaju i mehaničke primese. Pošto voda i nafta obrazuju stabilne emulzije, potpuno uklanjanje vode je moguće samo ako se naruši stabilnost emulzije, pri zagrevanju sa deemulgatorom, na primer sa natrijumovim solima naftenove kiseline. Efektivno je i uklanjanje vode u električnom polju naizmenične struje, koje je uspostavljeno između elektroda pri naponu 30-40000 V. Kada sloj zagrejane nafte prolazi između elektroda, dolazi do degradacije emulzije, vodene kapi se slivaju i zatim se voda odvaja od nafte nakon stajanja u posebnim rezervoarima.

Priprema nafte se završava njenom stabilizacijom, koja se sastoji u tome što se iz nafte odvoje destilacijom propan i butan. Rektifikacija se vrši u kolonama za propan-butan, koji predstavljaju važnu sirovinu za hemijsku industriju i širu upotrebu.

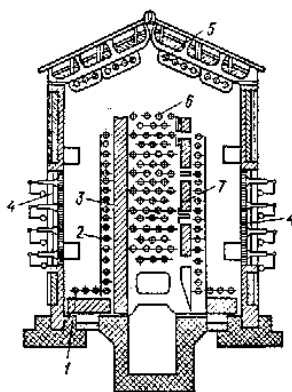
XII 5.2. Glavni postupci prerade nafte i aparatura

Za preradu nafte primenjuju se fizički i hemijski metodi. Fizički metodi se baziraju na različitim fizičkim osobinama komponenata nafte: temperaturi ključanja, kristalizaciji, rastvorljivosti, itd. Najrasprostranjeniji je postupak direktne destilacije nafte, koji je zasnovan na razlici temperatura ključanja.

Hemijski metodi su zasnovani na hemijskim preobražajima ugljovodonika iz nafte ili iz njenih produkata. Najrasprostranjenije su različite vrste krekovanja. Takođe, veoma su rasprostranjeni procesi sa katalitičkim preobražajima.

Procesi prerade nafte se odigravaju u savremenim postrojenjima, koja obezbeđuju zagrevanje nafte i odvajanje smeše para na frakcije. Najčešće su to agregati koji se sastoje iz cevastih peći za zagrevanje, rektifikacionih kolona i reaktora za izvođenje procesa krekovanja.

Tipična savremena cevasta peć za bezplameno gorenje prikazana je na sl. XII-4.:



Sl. XII-4. Cevasta peć za bezplameno gorenje: 1,2,5) radijacione cevi, 3,7) pregradni zidovi, 4) gorionik, 6) cevi konvektivne komore.

U centru peći nalazi se konvektivna komora sa cevima (6), koje su razmeštene oko nje i na podu. U pregradnim zidovima (3, 7) i u svodu peći raspoređene su radijacione cevi (1, 2, 5), a u zidu peći montiran je keramički gorionik (4), u kome se izvodi bezplameno sagorevanje gasnog goriva. Pri tome se keramički gorionik (njegove ploče) zagrevaju do usijanja, a toplota se putem zračenja prenosi na radijacione cevi (1, 2, 5). Vreli dimni gasovi se provode kroz konvektivnu komoru, zagrevajući tako njene cevi. Ovakva konstrukcija obezbeđuje visoko iskorišćenje toplote pri zagrevanju nafte, koja se u početku kreće preko cevi (6), a zatim ulazi u radijacione cevi.

Produkti prerade nafte se odvajaju, uglavnom, rektifikacijom u rektifikacionim kolonama različitih tipova. Najrasprostranjenije su kolone sa barbotажnim zvonima. Rektifikacione kolone rade pod povišenim ili atmosferskim pritiskom.

Katalitički procesi prerade nafte se odvijaju u kontaktnim aparatima različite konstrukcije. Po pravilu, katalizator u tim procesima gubi brzo aktivnost, pa su kontakti aparati povezani sa uređajima za regeneraciju katalizatora. Regeneratori obično rade: sa filtrirajućim slojem katalizatora, sa kipećim slojem katalizatora i sa pokretnim katalizatorom.

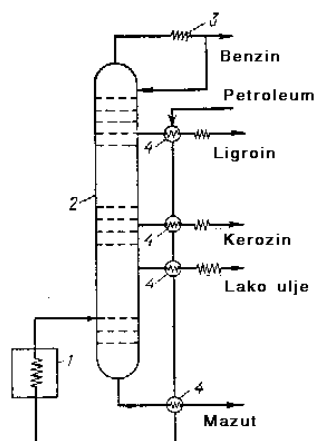
Pored navedenih glavnih aparata, postrojenja za preradu nafte uključuju izmenjivače toplote, kondenzatore, bunkere i tome slično.

XII 5.2.1. Fizički metodi prerade nafte

Pri destilaciji nafte dobijaju se frakcije, ili destilati, različite temperature ključanja: benzin (do 443 K), ligroin (423-473 K), kerozin (473-573 K), lako (gasno) ulje (573-623 K) i mazut. Prinos ovih frakcija (u %) u odnosu na masu nafte je sledeći: benzin 14,5, ligroin 7,5, kerozin 18, lako ulje 5, a mazut do 55.

Svaka frakcija može biti destilisana u užim temperaturnim intervalima, uz dobijanje različitih vrsti destilata. Tako se može rasčlaniti sirovi benzin i dobiti: gazolin (etar) (tačka ključanja 313-343 K); srednji benzin - ekstrakcioni benzin (tačka ključanja 343-383 K); teški benzin (tačka ključanja 383-413 K) i ligroin kao najteža frakcija sirovog benzina.

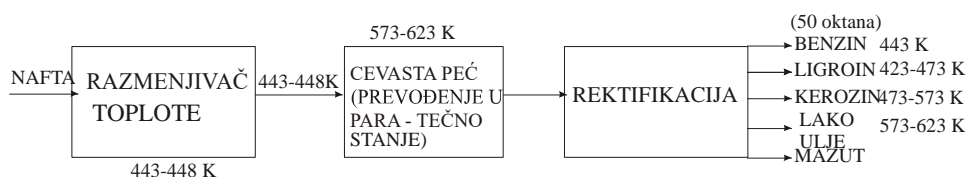
Pri naknadnoj destilaciji mazuta pod vakuumom, dobijaju se destilati, neophodni za dobijanje ulja za podmazivanje i čvrsti ostatak bitumen - asfalt.



Sl. XII-5. Šema postrojenja za destilaciju nafte: 1) cevasta peć, 2) rektifikaciona kolona, 3) vodeni hladnjak, 4) Izmenjivač toplote.

Na sl.XII-5., data je principijelna šema za destilaciju nafte i naftnih produkata. Nafta prolazi kroz izmenjivač toplote (4), zagrevajući se do 443-448 K na račun toplote ohlađenih destilata i dolazi u cevastu peć (1), gde se zagreva do 573-623 K. Iz cevaste peći nafta u para-tečnom stanju dolazi u donji deo rektifikacione kolone (2), gde usled sniženja pritiska dolazi do isparavanja frakcija i njihovog odvajanja od teškoisparljivog mazuta. Pare frakcija se podižu naviše i rektifikuju se. Pojedini destilati se biraju po visini kolone, hlade u izmenjivačima toplote (4) i vodenom hladnjaku (3). U gornjem delu kolone odvajaju se pare benzina, koje se, nakon hlađenja u vodenom hladnjaku (3), prevode u tečno stanje. Deo tečnog benzina se ponovo vraća u kolonu na orošavanje. Ovako dobijeni benzin ima nizak oktanski broj (50).

Na slici XII-6., data je blok-šema fizičkih metoda prerade nafte:



Sl. XII-6. Blok-šema fizičkih metoda prerade nafte.

XII 5.2.2. Hemijski visokotemperaturni metodi prerade nafte i njenih derivata

Visokotemperaturni hemijski metodi prerade nafte i njenih derivata uključuju destruktivne procese, pri kojima dolazi do promene strukture molekula u polaznoj sirovini. U takav postupak spada krekanje frakcija destilacije nafte. Pod krekanjem se podrazumeva razdvajanje polaznih većih molekula u manje. Pri krekanju, uporedo sa raspadom molekula, protiču sekundarni procesi sinteze većih molekula.

Riforming - je krekanje teže isparljivog benzina ili ligroina, u cilju povećanja oktanskog broja ili za dobijanje aromatičnih ugljovodonika za organske sinteze. Proces krekinga ili riforminga, koji se izvodi na visokim temperaturama, bez katalizatora, naziva se termičkim krekingom ili termičkim riformingom.

Termičko krekanje se izvodi na 743-813 K i pritisku 6 MPa. Termičko krekanje je ništa drugo nego piroliza ugljovodonika. Ona se uglavnom izvodi u cilju dobijanja etena i drugih olefina u temperaturnom intervalu od 873-1473 K, što zavisi od vrste sirovina (sirovi benzin, kerozin, lako ulje itd.).

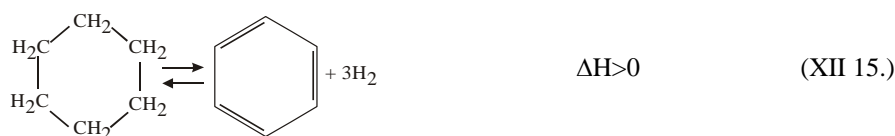
Hemizam procesa krekanja je veoma složen. Ugljovodonici, koji ulaze u sastav sirovine, učestvuju u različitim rednim i paralelnim reakcijama, kao što su: cepanje molekula, dehidriranje i hidriranje, polimerizacija, kondenzacija, ciklizacija itd. Krajnji rezultat tih procesa je razlaganje i sinteza.

Parafinski ugljovodonici (zasićeni ugljovodonici) se podvrgavaju raskidu veze među ugljenikovim atomima, obrazujući tako nove molekule zasićenih i nezasićenih ugljovodonika sa nižom molekulskom masom. Takođe može da dođe do izdvajanja vodonika:

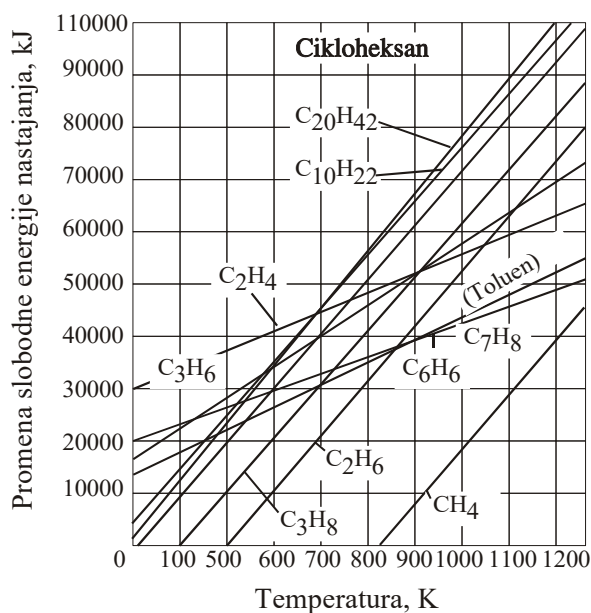


gde je $m + m' = n$.

Nafteni dehidriraju uz obrazovanje aromatičnih ugljovodonika:



Pravac preobražaja ugljovodonika u procesu krekovanja može se razjasniti po promeni slobodne energije obrazovanja vodonika sa temperaturom (sl.XII-7.):



Sl.XII-7. Promena slobodne energije obrazovanja ugljovodonika (po ugljenikovom atomu) sa temperaturom.

Inače, termički krekning se može podeliti na krekning koji se odvija u dvofaznom sistemu para-tečnost, tzv. krekning u tečnoj fazi, i na krekning u parnoj fazi. Prvi se izvodi na 743-813 K i pritisku 4-6 MPa, a drugi na 823 K i pritisku 0,2-0,5 MPa. Pri krekovanju u tečnoj fazi, reakcije teku u tečnoj i parnoj fazi, a kod krekovanja u gasnoj fazi, reakcije teku samo u gasnoj fazi.

Principijelno gledano, tehnologija termičkog krekninga se sastoji u sledećem: sirovine se zagrevaju u cevastim pećima do temperature na kojoj krekovanje teče dovoljnom brzinom, a zatim produkti odlaze na razdvajanje rektifikacijom. Ovaj proces je naročito rasprostranjen za preradu mazuta, gde se krekovanjem dobijaju sledeći proizvodi, sa prinosom u %: krekning-benzin 30-35; krekning-gas 10-15; ostatak nakon krekovanja 50-55.

Na slici XII-8., data je operativna blok-šema tehnološko-termičkog krekanja:



Sl. XII-8. Operativna blok-šema tehnološko-termičkog krekanja.

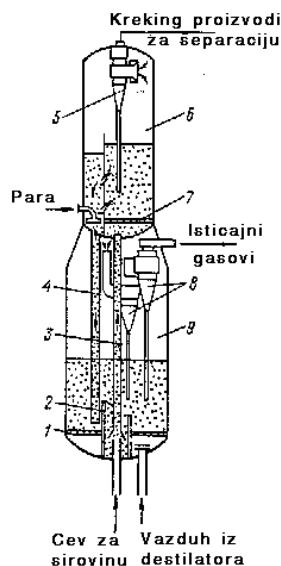
Kreking-benzin ima visoku detonacionu stabilnost (oktanski broj 70), za razliku od primarnog benzina nakon destilacije nafte, koji ima oktanski broj 50. Kreking-gas čini smeša zasićenih i nezasićenih ugljovodonika: etana, etena, propana, propena, butana, butena i dr. Kreking ostatak je, uglavnom, kotlovski mazut.

XII 5.2.2.1. Katalitičko krekovanje i katalitički reforming

Katalitički kreking nekih derivata nafte (gasnog ulja i frakcije kerozina) se izvodi u prisustvu katalizatora, a dobija se povećani prinos benzina visokog kvaliteta. Razlaganje ugljovodonika protiče po istim šemama kao i pri termičkom krekingu. Naravno, uslovi krekovanja u prisustvu katalizatora su povoljniji – krekovanje se izvodi na temperaturi 723-793 K i znatno nižem pritisku 0,1-0,2 MPa. Kao katalizator služe alumosilikati sa veoma razvijenom površinom. Ranije su se primenjivali amorfnii alumosilikati. Danas su, međutim, osvojeni aktivniji kristalni alumosilikati (zeoliti), sa aktivnim dodacima nekih retnih elemenata (retke zemlje). Katalitički kreking naftena protiče 500-4000 puta brže nego termički kreking. Vreme kontaktiranja para sirovina sa katalizatorom iznosi nekoliko sekundi. Hemijski proces koji se odvija na katalizatoru ima lančani karakter. Istovremeno teče i homogeno termičko razlaganje ugljovodonika. Pri malim dimenzijama zrna katalizatora, kontrolu procesa krekovanja čini stadijum adsorpcije ugljovodonika na površini katalizatora.

Pored reakcija razlaganja, katalitički kreking karakterišu reakcije izomerizacije i preraspodele vodonika (dehidriranje i hidriranje). Nezasićeni ugljovodonici izomerizuju u ugljovodonike sa otvorenim nizom, a takođe grade i ciklična jedinjenja narednim hidriranjem. Tako se obrazuju i aromatični ugljovodonici. Pri kondenzaciji aromatičnih ugljovodonika dolazi do koksovanja i sedimentacije koksa na površini katalizatora, što smanjuje njegovu aktivnost i otežava dalju adsorpciju ugljovodonika na katalizatoru. Aktivnost katalizatora može biti redukovana redukcijom koksa u prisustvu vazduha na temperaturi 823-873 K.

U industriji, u zavisnosti od stanja sloja katalizatora, razlikujemo katalitički kreking sa kipećim slojem i sa pokretnim slojem katalizatora. Najrasprostranjeniji je postupak sa kipećim slojem katalizatora, jer omogućava veliku intenzivnost procesa i lako se regeneriše katalizator (sl.XII-9.):



Sl. XII-9. Reaktor za katalitičko krekovanje u kipećem sloju: 1,7) distributivna rešetka, 2) ejektorska pumpa, 3,4) cevi za katalizator, 5,8) ciklonski separatori, 6) reaktor, 9) regeneratori.

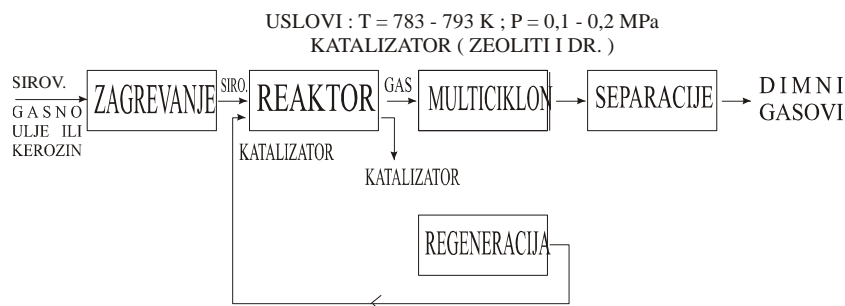
Dakle, kao što pokazuje sl.XII-9., krekovanje i regeneracija katalizatora se odvija u istom agregatu. Gornji deo agregata čini reaktor (6), a donji regeneratori (9). Oni su međusobno povezani cevima za tok katalizatora (3 i 4).

Sirovina koja je zagrejana u cevastoj peći preko ejektorske crpke (2), zajedno sa regenerisanim katalizatorom kroz cev (3) i rešetku (7) dolazi u reaktor (6). Reaktor je podeljen pregradom sa prorezima, kroz koje cirkuliše fluidni sloj katalizatora u prostor za smeštaj neregenerisanog katalizatora. Katalizator dolazi na regeneraciju putem cevi (4), a regeneracija se vrši sa vazduhom, koji se uduvava kroz distributivnu rešetku (1). Produkti krekovanja, oslobođeni od čestica katalizatora u ciklonu (5) idu na razdvajanje. Dimni gasovi, koji su oslobođeni od prašine u ciklonima (8) i sa temperaturom 873 K idu u parni kotao.

Benzin katalitičkog krekovanja ima oktanski broj 78-80, a sa dodatkom etil-tečnosti, oktanski broj poraste na 90-95. Benzin posle katalitičkog krekovanja sadrži znatne količine aromatičnih ugljovodonika, a ne sadrži nezasićene ugljovodonike (za razliku od benzina termičkog krekovanja). Gasovi katalitičkog krekovanja sadrže zasićene i nezasićene ugljovodonike (od C₁-C₅) i oni se mogu koristiti u organskoj hemijskoj industriji. Prinos ovih gasova je 12-15%.

Katalitički reforming je proces prerade benzina i ligroina nakon primarne destilacije nafte, s ciljem da se poveća oktanski broj i dobiju pojedini aromatični ugljovodonici: benzen, toluen, ksilen. U procesu reforminga katalizator obezbeđuje istovremeno proticanje reakcija dehidriranja cikloheksana u aromatične ugljovodonike, parafina u olefine, izomerizaciju normalnih parafina u izoparafine itd. Takav tok procesa obezbeđuje obogaćivanje aromatičnim ugljovodonicima, parafinima i olefinima, uz smanjenje srednje molekulske mase benzina.

Na slici XII-10., data je blok-šema katalitičkog krekovanja i katalitičkog reforminga:



Sl. XII-10. Operativna-šema katalitičkog krekinga i katalitičkog riforminga (gasno ulje i frakcije kerozina).

Riforming čini kompleks homolitičkih i heterolitičkih reakcija, koje se ubrzavaju bifunkcionalnim katalizatorima. Razlikujemo dva tipa riforminga – platforming i hidroforming. Platforming se odvija na platini koja je naneta na fluorisani oksid aluminijuma. Pri tome platina ubrzava elektronske prelaze u homolitičkim reakcijama, a kiselinski centri na fluorisanom oksidu aluminijuma povećavaju brzinu kiselinsko-baznih interakcija. Proces se izvodi u nepokretnom sloju katalizatora, na temperaturi 753-783 K i pritisku gasa, koji sadrži vodonik, 2-4 MPa. Hidroforming se odvija u pseudopokretnom sloju aluminijum-molibdenovog katalizatora pod pritiskom 1,7-1,9 MPa.

Pri svim postupcima katalitičkog riforminga, obrazuje se gas koji sadrži vodonik, metan, etan, propan i butan. Prinos tog gasa iznosi 5-15% od mase polazne sirovine.

XII 5.2.3. Prečišćavanje naftnih proizvoda

Naftni proizvodi nisu u većini slučajeva gotovi proizvodi za tržište, jer sadrže raznovrsne primese čije prisustvo uslovljava nestabilnost svojstava naftnih proizvoda, čini ih nekondicioniranim. Za udaljavanje neželjenih primesa primenjuju se hemijski i fizičko-hemijski metodi prečišćavanja: obrada alkalijom i sumpornom kiselinom, karbamidna deparafinacija, adsorpcija, katalitičko prečišćavanje, ekstrakcija i druge metode.

Prečišćavanje bazom (zaalkaljivanje) je namenjeno za udaljavanje iz naftnih proizvoda kiselih (naftenove i masnih kiselina, fenola) i sumpornih jedinjenja (vodonik-sulfida, merkaptana).

Slobodne kiseline stupaju u reakciju sa alkalijom uz obrazovanje soli:



Fenol reaguje sa alkalijom uz obrazovanje fenolata:



Vodonik-sulfid reaguje uz nastajanje kiselih i neutralnih soli:



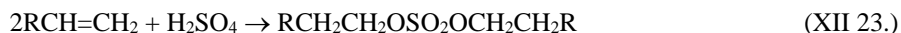


Merkaptani (tioli) daju pri reakciji sa alkalijom merkaptide:



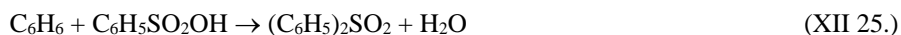
Osetljivo mesto prečišćavanja alkalijom je donedavno bilo potpuno uklanjanje vlage iz očišćenog destilata. Uvođenjem u šemu elektrotaloženja značajno se poboljšao stepen sušenja. Nedostatak prečišćavanja alkalijom je nepovratni gubitak skupog reagensa i obrazovanje teško iskoristljivih sumporno-alkalnih isteka.

Prečišćavanje sumpornom kiselinom se primenjuje za udaljavanje iz nafte alkena, arena, smolastih, azotnih i dela sumpornih jedinjenja. Sa alkenima sumporna kiselina obrazuje kisele i neutralne estre:



Kiseli estri se rastvaraju u sumpornoj kiselini, a neutralni u očišćenom produktu, zato je njihovo obrazovanje nepoželjno.

Areni se sulfonuju samo koncentrovanom sumpornom kiselinom, uzetoj u višku. Kao rezultat nastaju sulfokiseline i sulfoni, rastvorni u sumpornoj kiselini:



sulfon

Smolasta jedinjenja, po pravilu, u potpunosti su kiselinski gudron (katran), koji predstavlja upotrebljenu kiselinu sa, rastvorenim u njoj, proizvodima reakcija.

Vodonik-sulfid se oksiduje uz obrazovanje elementarnog sumpora i sumpor (IV)-oksida:



Merkaptani sa sumpornom kiselinom obrazuju disulfide i sumpor(IV)-oksid:

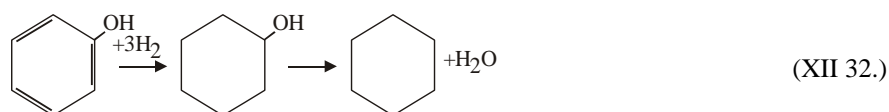


Prečišćavanje sumpornom kiselinom ima nedostatke: glomaznost instalacije (postrojenja), velike količine reagenasa i dr.

Adsorpcija i katalitičko prečišćavanje. Adsorpciono prečišćavanje služi za udaljavanje određenih ugljovodonika iz aromatičnih, za oslobađanje bistrnih naftnih proizvoda od smolastih, asfaltnih i drugih neželjenih jedinjenja. Kao adsorbens koriste se prirodne gline, silikageli, alumogeli, aktivni ugalj, sintetički alumosilikati i druga čvrsta jedinjenja.

Katalitičko prečišćavanje se primenjuje za poboljšanje kvaliteta naftnih proizvoda dobijenih pri prvoj destilaciji i drugim procesima obrade nafte. U industriji rasprostranjeni su sledeći metodi prečišćavanja uz primenu katalizatora: prečišćavanje sumpornih, azotnih, kiseoničnih, organometalnih jedinjenja u prisustvu

alumokobaltmolibdenovih i aluminikmolibdenovih katalizatora pod pritiskom vodonika (hidrogen prečišćavanje); prečišćavanje od određenih ugljovodonika uz korišćenje sintetičkih alumosilikata (triting); prečišćavanje od sumpornih jedinjenja uz pomoć prirodnih boksita i alumosilikata; katalitička merkaptanizacija (meroks proces). Transformacije sumpornih, azotnih i kiseoničnih jedinjenja pri hidrogen prečišćavanju mogu se ilustrovati sledećim primerima:



Prečišćavanje pomoću određenih selektivnih rastvarača je najprimenjenije u proizvodnji podmaznih ulja. Kao selektivni rastvarač u industriji koristi se tečni sumpor(IV)-oksid, nitrobenzen, furfural, fenol, krezol, dihloretan, karbamid, propilenkarbonat i dr. Pri selektivnom prečišćavanju rastvarači vezuju neželjene komponente, u kojima nisu u potpunosti ili u sasvim malim količinama rastvorne osnovne komponente naftnog proizvoda, ili obrnuto, dobro rastvaraju ugljovodonike, a neznatno primese koje se talože iz rastvora i lako odvajaju.

Apsorpcione metode se primenjuju za prečišćavanje od sumpor-vodonika. Najrasprostranjenije je prečišćavanje etanolaminom, fenolatima, fosfatima. U osnovi tih metoda leže sledeće povratne reakcije:



Za prečišćavanje od $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, koji sadrže CO i CO_2 , primenjuje se arseno-sodni metod.

Pitanja i zadaci:

1. Kakav je hemijski sastav čvrstih goriva?

Odgovor:

U čvrsta goriva se ubrajaju rude različitog hemijskog sastava - treset, mrki i kameni ugalj, antracit. Njihova zajednička osobina je gorivost. U reakciji sa kiseonikom izdvaja se velika količina toplote, što je i odredilo njihovo korišćenje kao goriva.

Prema sastavu proizvoda potpunog sagorevanja (ugljenik(IV)-oksid, vodena para, sumpor(IV)-oksid, pepeo i dr.) može se izvesti zaključak o elementarnom sastavu ovih goriva. To su - ugljenik, vodonik, sumpor. Detaljnijom analizom određeni su još kiseonik, azot i fosfor, a takođe i mineralne primese. Čvrsta goriva su nastala uglavnom od biljaka kao rezultat složenih transformacija. U tablici su navedeni elementarni sastavi čvrstih goriva u poređenju sa sastavom osnovnih komponenata biljaka (celuloza, lignin), a takođe i sa sastavom nafte i metana-osnovnom komponentom prirodnog gasa.

Jedinjenje ili gorivo	Sadržaj, %	
	C	H
Celuloza	44,4	6,2
Lignin	63,1	5,9
Treset	49-60	5-6
Mrki ugalj	59-80	4,5-6,5
Kameni ugalj	70-95	3,4-6
Antracit	92-98	1-3
Nafta	85,3-87,0	11,7-12,7
Metan	75	25

Jedna od metoda određivanja sastava čvrstih goriva je njihova obrada rastvaračima. Vodeni rastvori alkalija iz treseta i mrkog uglja izvlače humusne kiseline. One su nastale iz celuloze i lignina; u kamenom uglju tih jedinjenja nema. Ako se kameni ugalj obradi benzinom, u rastvor prelaze ugljovodonici, a i kiseonična i druga jedinjenja. Međutim, veći deo jedinjenja, koja ulaze u sastav uglja, u benzinu se ne rastvaraju. Ti i drugi podaci dozvoljavaju zaključiti da u sastav kamenog uglja i antracita ulaze visokokondenzovana jedinjenja.

2. Šta se dešava sa kamenim ugljem pri njegovom zagrevanju bez dostupa vazduha? Zašto se od sitnih zrna uglja obrazuju krupna parčad, čvrsta i u isto vreme poroznog koks, i gasoviti proizvodi? Kako se određuje sastav i prinos proizvoda koksovanja?

Odgovori:

Pri zagrevanju kamenog uglja u početku isparava vlaga i laka organska jedinjenja koja su bila adsorbovana na uglju. Pri 200°C počinje razlaganje organskih jedinjenja uz izdvajanje vode, oksida ugljenika, amonijaka i sumpor-vodonika. Veze između velikih molekula uglja slabe i dolazi do hemijskih transformacija - nastaje mnogo isparljivih

proizvoda, fenol i niži parafinski ugljovodonici. Naročito burno se taj proces odigrava na 350°C do 500°C.

Razlaganje nekih ugljeva u toj temperaturnoj oblasti ide uz promenu agregatnog stanja uglja: nastaju tečni proizvodi u kojima su dispergovani čvrsti; ugalj prelazi u plastično stanje. Na 500-600°C tečna faza sasvim isčezava gradeći čvrsti porozni materijal - polukoks, koji pri 1000-1100°C prelazi u kameno-ugaljni koks.

Kao rezultat koksovanja kamenog uglja pored koksa nastaju mnoga jedinjenja. Iz toga je moguće izvesti zaključak da proces koksovanja uključuje ogroman broj hemijskih reakcija. Neke od njih protiču nezavisno jedna od druge, dok neke kao posledica nekih reakcija. Reakcije razlaganja su endotermne i povratne; pri povišenju temperature ravnoteže se pomeraju na stranu obrazovanja proizvoda, koji su stabilniji pri visokim temperaturama - benzena, toluena, ksilena, naftalena, antracena, metana, vodonika.

Na taj način, fizičko-hemijska karakteristika koksovanja kamenog uglja je sledeća:

1) Proces uključuje mnogo reakcija i u zavisnosti od sastava polaznog materijala, temperature i drugih uslova, ide sa obrazovanjem različitih proizvoda;

2) Zasebne reakcije su povratne, ali u celom može se uzeti da je pri visokim temperaturama proces pomeren na stranu obrazovanja najstabilnijih proizvoda;

3) Reakcije razlaganja su endotermne.

3. Kako se vrši izdvajanje hemijskih proizvoda iz koksnog gasa?

Odgovor:

Raspolažući podacima o sastavu jedinjenja koja su isparila pri koksovanju kamenog uglja, i o broju kokso-hemijskih proizvoda, lako je pretpostaviti da prerada koksnog gasa uključuje veliki broj tehnoloških procesa. Neki od njih se sprovode u kokso-hemijskom postrojenju, a drugi u različitim hemijskim fabrikama. Razmatranjem procesa razdvajanja prvog koksnog gasa jedinjenja koja ulaze u sastav koksnog gasa, prema temperaturi kondenzacije i topljenja se mogu podeliti na sledeći način:

1) Polinuklearni aromatični ugljovodonici i njihovi alkil-derivati koji ključaju pri 200-300°C (naftalen, antracen, metilnaftalen i dr.);

2) Aromatični ugljovodonici koji ključaju na temperaturama nižim od 200°C i koji su tečni na običnim temperaturama (benzen, toluen, ksilen i dr.);

3) Jedinjenja koja su pri običnim temperaturama gasovi (vodonik, metan, amonijak, sumpor-vodonik i dr.).

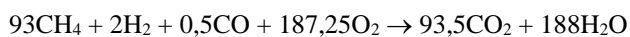
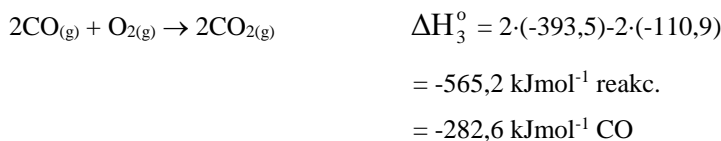
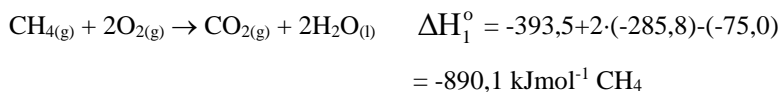
Pri hlađenju koksnog gasa, koji se ubrzava, ubrizgavanjem vode u gasovod, jedinjenja prve grupe se kondenzuju. To je kameno-ugaljna smola (na 1t uglja obrazuje se oko 35 kg smole). Ona se razdvaja na frakcije u fabrikama istog tipa, koje se primenjuju za destilaciju nafte. Iz smole se dobija naftalen (na 1t smole oko 70 kg naftalena), antracen, fenol, različite smese ugljovodonika (kameno-ugaljna ulja) koje se koriste kao rastvarači za impregniranje železničkih pragova, kao reagensi za flotaciju. Za drugu grupu jedinjenja karakteristična osobina je rastvorljivost u organskim rastvaračima, npr. mineralnim uljima. Oni se izdvajaju iz obrazovanih rastvora pri zagrevanju. Dobijeni proizvod se naziva sirovim benzenom. Njegovom rektifikacijom razdvajaju se frakcije i dobijaju individualni aromatični ugljovodonici - sirovine za industriju organske sinteze

(prinos benzena od 7 kg iz 1t uglja). Zato što je amonijak u ovom stadijumu smetnja, on se prethodno hvata, a zatim koristi u proizvodnji azotnih đubriva.

Očišćeni kokсни gas se koristi kao gorivo u visokim pećima, zahvaljujući čemu se rashod koksa smanjuje za oko 10%. Pošto kokсни gas sadrži mnogo vodonika (50-60%), celishodno je prethodno izdvojiti vodonik (on se koristi za sintezu amonijaka).

4. Izračunati toplotnu moć prirodnog gasa u kome su zapreminski udeli pojedinih gasova: 93% metana, 2% vodonika, 0,5% ugljenik(II)-oksida i 4,5% azota (normalni uslovi).

Rešenje:



$$\Delta H^\circ = 93 \Delta H_1^\circ + 2 \cdot \frac{1}{2} \Delta H_2^\circ + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{2} \Delta H_3^\circ = 93 \cdot (-890,1) - 571,6 + \frac{1}{8} \cdot (-565,2)$$

$$\Delta H^\circ = -83421,55 \text{ kJmol}^{-1} \text{ reakcije}$$

$$100 \text{ mol(gasa)} \cdot 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} : 83421,55 \text{ kJ} = 1000 \text{ dm}^3 : Q$$

$$Q = 37241,76 \text{ kJ} = 37,24 \text{ MJ}$$

Toplotna moć ovog prirodnog gasa je 37,24 MJm⁻³ pri normalnim uslovima.

5. Koja jedinjenja ulaze u sastav prirodnog gasa i nafte?

Odgovor:

Iz organske hemije je poznato da su osnovne komponente gasovitih i tečnih goriva ugljovodonici. Glavna komponenta prirodnog gasa dobijenog iz izvorišta gasova je metan. U nafti su rastvoreni gasoviti ugljovodonici koji se izdvajaju pri premeštanju nafte u separatorima. Prema hemijskom sastavu tako nazvani sporedni gasovi se u osnovi razlikuju od gasova iz samog izvorišta gasova. U tim gasovima se, pored metana, nalaze i značajne količine parafinskih ugljovodonika - C₂-C₅. Broj ugljovodonika u nafti je ogroman. Samo u benzinu dobijenom destilacijom nafte određeno je 130 ugljovodonika. U tečnim ugljovodicima koji čine osnovu nafte, osim gasovitih, rastvoreni su i čvrsti ugljovodonici pri običnim uslovima. Njihova smesa izdvojena iz nafte naziva se parafinom. Pored ugljovodonika u nafti u neznačajnim količinama nalaze se organska

jedinjenja koja sadrže kiseonik (naftne kiseline), sumpor (merkaptani), azot (hidrogenovani homolozi piridina) i metaloorganska jedinjenja.

Jedinjenja koja ulaze u sastav nafte ključaju na različitim temperaturama. Najlakša jedinjenja ključaju na 60-70°C. Pri zagrevanju do 400°C počinje razlaganje zaostalog dela nafte, ali u vakuumu se mogu udaljiti još teža jedinjenja. Nafta se ispira vodom, u kojoj se rastvaraju razna neorganska i organska jedinjenja.

6. Kojim metodama se može razdvojiti nafta na frakcije? Pri kojim uslovima treba sprovesti destilaciju nafte?

Odgovori:

Posle odvajanja sporednog gasa, prečišćavanja nafte od peska, gline, vode i rastvorenih u vodi soli potrebno je razdvojiti naftu na frakcije, a svaka od njih predstavlja sirovinu za dobijanje određenih proizvoda: benzina, kerozina, gazolina, podmaznih ulja i dr.

Obraćajući pažnju na podatke o svojstvima jedinjenja koja ulaze u sastav nafte moguće je smisliti postupak njenog razdeljivanja na frakcije posredstvom destilacije. Proizvodi destilacije moraju sadržavati ugljovodonike sa strogo određenom tačkom ključanja, tj. razdvajanje mora biti precizno. Prinos proizvoda mora biti blizak potencijalnom - količini odgovarajućih ugljovodonika koji se nalaze u polaznoj nafti. Kapacitet aparata mora biti veoma velik.

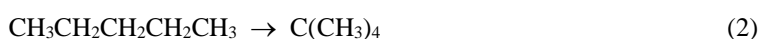
Zamislite da nafta neprekidno teče kroz zagrevanu spoljnu cev. Temperatura nafte se povećava, ali se izdvojene pare pri tome nikuda ne odvede. Smeša pare i tečnosti se usmerava u rektifikacionu kolonu gde dolazi do razdvajanja tečnog ostatka i pare. To je neprekidan proces. On je značajno ekonomičniji od periodičnog procesa. U peći nafta se mora zagrejati (tokom 24 h hiljade tona) do 300-330°C. Taj proces mora da se vodi brzo pri minimalnom rashodu goriva.

7. Koja je temperatura i koji pritisak optimalan za termički kreking?

Odgovor:

Sa povišenjem temperature ravnoteža se pomera na stranu obrazovanja proizvoda razlaganja, ali istovremeno veću ulogu počinju da igraju neželjene, sporedne reakcije. Sa povišenjem temperature brzina krekinga raste i postaje veoma velika na već 500°C. Na taj način, za svaku vrstu sirovine treba da postoji optimalna temperatura, pri kojoj je prinos benzina maksimalan. Izbor temperature je povezan i sa pritiskom pod kojim se izvodi proces. Sa povišenjem pritiska zaustavlja se reakcija razlaganja, što smanjuje prinos gasova i snižava sadržaj nekih ugljovodonika u proizvodima krekinga, ali prinos benzina se povećava. Sa povišenjem pritiska poboljšavaju se uslovi provođenja toplote, raste proizvodnost aparature i smanjuje se utrošak goriva. Iz tih razloga termički kreking se izvodi pri povišenom pritisku. Za svaku vrstu sirovine postoji sopstvena optimalna temperatura i pritisak.

8. Na 620 K i pritisku od 1 atm u prisustvu odgovarajućeg katalizatora, n-pentan izomerizuje u izo-pentan i neo-pentan, tj.



Standardne slobodne energije nastajanja na 620 K n-pentana, izo-pentana i neo-pentana redom iznose: $141,5 \text{ kJmol}^{-1}$; $136,5 \text{ kJmol}^{-1}$ i $146,6 \text{ kJmol}^{-1}$. Izračunati sastav smeše izomera kada se uspostavi ravnoteža.

Rešenje:

$$\Delta G_1^{\circ} = 136,5 - 141,5 = -5,0 \text{ kJmol}^{-1} \Rightarrow K_1 = \frac{p(\text{iso} - \text{C}_5\text{H}_{12})}{p(\text{n} - \text{C}_5\text{H}_{12})}$$

$$\Delta G_2^{\circ} = 146,6 - 141,5 = 5,1 \text{ kJmol}^{-1} \Rightarrow K_2 = \frac{p(\text{neo} - \text{C}_5\text{H}_{12})}{p(\text{n} - \text{C}_5\text{H}_{12})}$$

$$\Delta G_1^{\circ} = -RT \ln K_1 \Rightarrow K_1 = 2,638$$

$$\Delta G_2^{\circ} = -RT \ln K_2 \Rightarrow K_2 = 0,372$$

$$p(\text{iso} - \text{C}_5\text{H}_{12}) : p(\text{neo} - \text{C}_5\text{H}_{12}) : p(\text{n} - \text{C}_5\text{H}_{12}) = x(\text{iso}) : x(\text{neo}) : x(\text{n})$$

$$x(\text{iso}) : x(\text{neo}) : x(\text{n}) = K_1 : K_2 : 1 = 2,64 : 0,37 : 1 = 0,66 : 0,09 : 0,25$$

9. Navesti optimalne uslove katalitičkog krekinga.

Odgovor:

Optimalni su oni uslovi koji rezultuju visokim prinosom. Dobijanje visokokvalitetnog goriva (visokooktanski benzin i gazolin) i gasovitih jedinjenja koja se koriste za hemijske sinteze. Saglasno opštim zakonitostima upravljanja složenim reakcijama, prinos celokupnog proizvoda dostiže pri određenoj temperaturi i dužini reakcije maksimum. Optimalna temperatura krekinga u zavisnosti od sastava sirovine leži u intervalu $440\text{-}500^{\circ}\text{C}$; optimalni pritisak je blizak atmosferskom. Pristupa se smenjivanju perioda rada sa katalizatorom sa periodima spaljivanja koksa koji se inače odlaže na površini katalizatora izolujući ga. Da bi u takvom režimu katalizator zadržao stabilnost on mora biti hemijski stabilan i mehanički otporan. Savremeni kreking katalizatori rade više od godine. Katalizator neprekidno cirkuliše u sistemu reaktor-regenerator. Primenjuju se razni načini mešanja katalizatora sa sirovinom, među kojima i kipeći sloj. Kao katalizator mogu se koristiti prirodne gline ili zeoliti (sintetički).

XIII TEHNOLOGIJA DOBIJANJA – SINTEZA VAŽNIJIH ORGANSKIH JEDINJENJA

XIII 1. Sirovine i osnovni procesi industrijske organske sinteze

Osnovne sirovine za organske sinteze čine prirodni i sporedni ugljovodonični gasovi, gasoviti i tečni produkti prerade nafte, sintez-gas (CO+H₂), koksni gas i industrijske smole, itd. Sve sirovine se dele na polazne i polufabrikate. U polazne sirovine spadaju prosti ugljovodonici: metan, eten, propen, buten, benzen, toluen i dr., koji su osnovne sirovine za organske sinteze, dobijene preradom gasovitih, tečnih i čvrstih goriva.

Polufabrikati se dobijaju prethodnom hemijskom preradom polaznih sirovina, gde, uglavnom, spadaju etilenoksid, acetaldehid, fenol, nitrobenzen itd. Polufabrikati služe za dobijanje složenih organskih materija – plastičnih masa, hemijskih vlakana, boja, farmaceutskih preparata, fiziološki aktivnih materija itd.

Osim navedenih sirovina, u organskoj tehnologiji, u većim količinama, koriste se neorganske materije: kiseline, alkalije, soda, hlor itd. bez kojih nije moguće odvijanje mnogih procesa.

Sirovine, koje dolaze na hemijsku preradu, podvrgavaju se prethodnoj obradi, u cilju dobijanja čistih i koncentrovanih polaznih materija. Za izdvajanje gasovitih ugljovodonika, primenjuju se sledeći procesi: komprimovanje gasova sa dubokim hlađenjem, apsorpciono-desorpcioni i adsorpciono-desorpcioni proizvodi. Tečnosti se razdvajaju destilacijom i rektifikacijom. Sirovine se moraju očistiti od primesa – vlage, mehaničkih čestica, sumpornih jedinjenja itd.

Proizvodnja produkata organske sinteze je zasnovana na tipičnim reakcijama u organskoj hemiji: hidriranje i dehidriranje, hlorovanje, hidrohlorovanje i dehidrohlorovanje, oksidacije, sulfidizacije, nitriranja, kondenzacije, polimerizacije, izomerizacije, esterifikacije itd. Pravac toka hemijske reakcije i njena brzina zavisi od uticaja hemijskih i fizičkih parametara procesa: temperature, pritiska, agregatnog stanja i odnosa reagenasa, primenjenog katalizatora, rastvarača, postupka dovođenja i odvođenja toplote i dr. Pri uspostavljanju optimalnih uslova, dobija se najveći prinos produkta dobrog kvaliteta, što je u vezi sa znanjima osnovnih principa hemijsko-tehnoloških procesa.

Inače, procesi organske sinteze teku u kinetičkoj oblasti, usled čega je ukupna brzina procesa određena brzinom hemijske reakcije, tj. važi sledeći izraz za brzinu procesa:

$$u = \frac{dC}{dt} = k \cdot \Delta C \quad (\text{XIII 1.})$$

gde je ΔC – pokretačka sila procesa ravna proizvodu tekućih koncentracija na odgovarajuće eksponente, u skladu sa kinetičkom jednačinom; k – predstavlja konstantu brzine hemijske reakcije, koja se pokorava Arenijusovoj jednačini.

U procesima organske sinteze, po pravilu, ne protiče samo jedna hemijska reakcija, već nekoliko paralelnih i rednih reakcija. Dakle, pored glavnog produkta,

dobijaju se redovno sporedni produkti, pa je konstanta brzine složena funkcija konstanti brzina nekoliko reakcija:

$$k = f(k_1, k_2, k_3, k_4, \dots) \quad (\text{XIII 2.})$$

Ova funkcionalna zavisnost se jako menja sa povišenjem temperature i pritiska, koncentracije reaktanata i drugih parametara tehnološkog režima.

U organskoj sintezi se primenjuju katalizatori, koji ubrzavaju samo glavnu reakciju, pa se pri tome menja funkcionalna zavisnost (XIII 2.) i red reakcije. U tehnologiji organskih sinteza primenjuju se različiti postupci povećanja brzine procesa, kroz povećanje pokretačke sile procesa, konstante brzine reakcije, površine kontaktirajućih faza kod heterogenih procesa.

Kod reakcija koje teku u gasnoj fazi – oksidacije, hlorovanja, hidriranja i drugih, pokretačku silu procesa i brzinu procesa povećavamo promenom temperature i pritiska, pomerajući tako ravnotežu prema glavnom produktu. Pri izvođenju sorpcionih procesa, pokretačku silu procesa povećavamo tako što povećavamo koncentraciju reaktanata ili odvodimo gotov produkt iz zone reakcije.

Uporedo sa primenom katalizatora, u proizvodnji organskih poluproizvoda koriste se inicijatori, fotosinteza i radijacija. Pod dejstvom zračenja, može se izvoditi oksidacija parafinskih ugljovodonika, hlorovanje benzena, polimerizacija etena itd.

Za ubrzanje heterogenih procesa, koji teku sa difuzionom kontrolom, primenjuje se mešanje faza do zamene molekulske difuzije sa konvektivnom. Intenzifikacija procesa organske sinteze vezana je, takođe, sa primenom reaktora sa kontinuiranim radom. Najrasprostranjeniji su reaktori tipa kolone, cevni reaktori i kontakti aparati, koji su izrađeni od korozionostabilnih i vatrootpornih materijala.

XIII 2. Sintaza metil-alkohola

XIII 2.1. Osobine i primena metanola

Metil-alkohol (metanol) je važno jedinjenje za dobijanje mnogih jedinjenja: formaldehida, dimetilsulfata, metil-acetata, antidetonacionih smesa (tetrametilolova), lakova, boja i drugih proizvoda. Kao čisto jedinjenje, primenjuje se kao rastvarač.

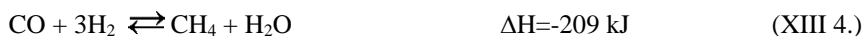
XIII 2.2. Teorijski osnovi procesa sinteze metanola

Sinteza metil-alkohola, po fizičko-hemijskim uslovima izvođenja procesa, i po aparativnoj opremljenosti, analogna je sintezi amonijaka. Sintez-gas ($\text{CO} + \text{H}_2$), kao i azotovodoničnu smešu, možemo dobiti konverzijom prirodnog ili generatorskog gasa. Pri sintezi metanola, kao i pri sintezi amonijaka, interakcija smeše brižljivo očišćenih gasova se izvodi na visokom pritisku i temperaturi u prisustvu katalizatora. Zbog malog stepena preobražaja - konverzije, proces se izvodi u cikličnoj šemi. Za sintezu se koristi gas sa odnosom $\text{CO} + \text{H}_2$ od 1:4 do 1:8. Proces se izvodi na 623-673 K, pritisku 20-30 MPa, u prisustvu katalizatora na bazi smeše $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

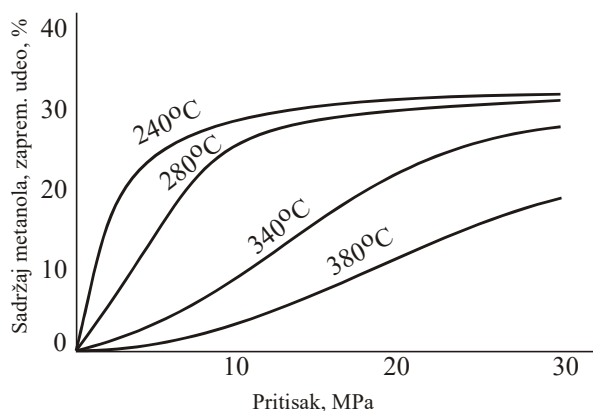
Osnovna reakcija procesa sinteze je sledeća:



Istovremeno, naročito pri smanjenju pritiska ili povećanju temperature iznad optimalne, mogu da teku i sledeće sporedne reakcije:



Količina ovih, ili drugih sporednih jedinjenja, zavisi i od sastava polazne smeše, selektivnosti i stanja katalizatora. Poredivši glavnu i sporedne reakcije, vidi se da dobijanje metil-alkohola ide sa maksimalnim smanjenjem zapremine. Prema tome, povećanje pritiska pomera ravnotežu udesno. Imajući u vidu da je reč o egzotermnom procesu, povećanje temperature pomera ravnotežu reakcije (XIII 3.) ulevo. Međutim, pri nedovoljno visokim temperaturama, mala je brzina procesa. Sudeći po vrednosti konstante ravnoteže, proces se mora izvoditi na malo povišenoj temperaturi u veoma uskom intervalu od 20-50 K. Tipična zavisnost prinosa metanola od temperature i pritiska prikazana je na sl.XIII-1:

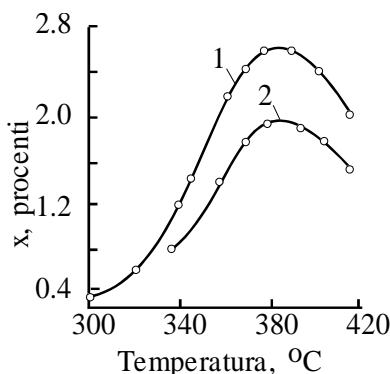


Sl. XIII-1. Zavisnost ravnotežnog sadržaja metanola u reakcionoj smeši od pritiska i temperature (CO:H₂=1:4).

Katalitičku sposobnost za reakciju sinteze metanola pokazuju mnogi metali. U industriji se koristi cink-hromni katalizator, koji se dobija taloženjem oksida cinka i hroma, pri odnosu ZnO:Cr₂O₃ ≈ 2:1 katalizator se redukuje u struji tog istog sintez-gasa. Katalizator može da radi bez regeneracije 4-6 meseci. Inače, vršena su ispitivanja procesa sinteze metanola u lebdećem sloju cink-hromnog katalizatora, uz širu promenu parametara procesa (573-673 K i 5-25 MPa), pri vrlo velikim zapreminskim brzinama od 358000-800000 m³h⁻¹, kod odnosa H₂:CO=2,6:8 i pri prečniku zrna katalizatora 0,38-2,5 mm. Ukupna brzina reakcije sinteze je određena adsorpcijom vodonika.

Interval optimalnih temperatura, pri kojima se dobija najveći prinos, određen je aktivnošću katalizatora, zapreminskom brzinom procesa i pritiskom. Kada se koristi cink-hromni katalizator, pri pritiscima od 5-25 MPa i zapreminskim brzinama 20000-40000 m³h⁻¹, optimalna temperatura se kreće u granicama 633-653 K. Na niskotemperaturnim katalizatorima, npr., bakar-cink-aluminijumov katalizator, koji se koriste na 493-553 K,

proces se odvija na nižim pritiscima (4-10 MPa). Na sl.XIII-2., date su krive ukupnog i polaznog stepena preobražaja CO u procentima od početnog sadržaja CO. U proizvodnim uslovima, proces sinteze se odvija sa zapreminskim brzinama 20000-40000 m³h⁻¹ i tada prinos metanola iznosi 4% za jedan prolaz. Ako se zapreminska brzina poveća na 100000 m³h⁻¹, stepen preobražaja za jedan prolaz se smanjuje, ali ukupna količina metanola raste u cikličnom procesu.

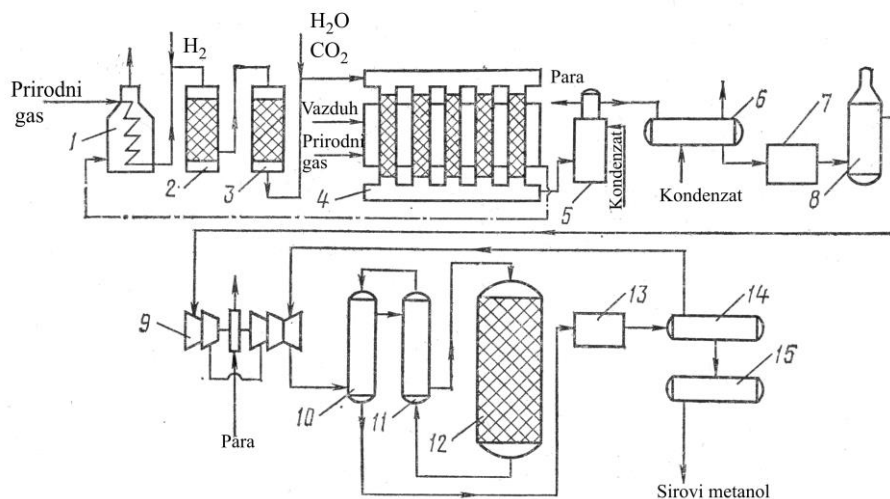


Sl. XIII-2. Zavisnost prinosa metanola od temperature, pri srednjem prečniku zrna katalizatora 0,38 mm, 25 MPa, odnosu H₂:CO = 8 i zapreminskoj brzini procesa 45000 m³h⁻¹: 1) metanolni ostatak, 2) čist alkohol.

Dakle, sinteza metanola se odvija uz obrazovanje sporednih produkata, čija količina u metanolnom ostatku zavisi od temperature, pritiska, sastava polazne gasne smeše i selektivnosti katalizatora. Metanolni ostatak sadrži uglavnom metanol (94-97%), više alkohole, aldehide i ketone, karbonile gvožđa, azotna jedinjenja, vodu, itd. Metanolna sirovina, dobijena na katalizatoru na bazi bakra, sadrži manje organskih primesa, te je pogodniji za preradu u visokokvalitetan metanol-rektifikat.

Ranije je u masovnoj proizvodnji bio rasprostranjen sistem sinteze metanola pod pritiskom od 30 MPa, uz korišćenje cink-hromnog katalizatora. Međutim, u poslednje vreme, proizvodnja metanola se odvija na niskotemperaturnim katalizatorima na bazi bakra i pritisku 5 MPa. Na sl. XIII-3., data je šema proizvodnje metanola pri pritisku od 5 MPa, u agregatu koji može da proizvede 300000 t/god.

Prirodni gas, pod pritiskom od 3 MPa, posle čišćenja od sumpornih jedinjenja, meša se sa vodenom parom i ugljen-dioksidom u odnosu CH₄:H₂O:CO₂ = 1:3,3:0,24. Smeša se dostavlja u cevni konvertor (4), gde na niklovom katalizatoru, na 1123-1143 K dolazi do konverzije metana do CO i H₂. Konvertorski gas se zatim dovodi u kotao utilizator (5), gde se drastično smanjuje temperatura gasa, a odvedena toplota koristi za dobijanje vodene pare sa određenim parametrima. Dalje hlađenje se vrši preko razmenjivača toplote (6) sa vazдушnim hlađenjem i preko hladnjaka-kondenzatora (7). Dodatno hlađenje se vrši i u separatoru (8). Sveža gasna smeša se sažima kompresorom do 5 MPa, meša se sa cirkulacionim gasom i uvodi u izmenjivač toplote (10,11). Zagrejana na 483-503 K, na račun toplote reakcionih gasova, smeša se uvodi u kolonu za sintezu, gde se odvija kataliza. Reakcioni gasovi, koji izlaze iz kolone, odaju svoju toplotu polaznoj gasnoj smeši, time što se usmerava kroz hladnjak-kondenzator u separator (14). U separatoru se odvajaju metanolna sirovina od neproreagovanih gasova, koji se cirkulacionim pumpama kompresora sažimaju do polaznog pritiska gasne smeše i vraćaju u proizvodnju. Dobijena metanolna sirovina se sakuplja u rezervoar, čisti od primesa i ide na rektifikaciju.

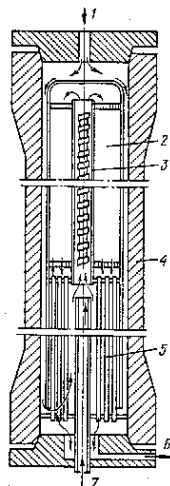


Sl. XIII-3. Šema proizvodnje metanola na pritisku 5MPa:

- 1) predgrevač prirodnog gasa, 2) reaktor za hidriranje sumpornih jedinjenja, 3) adsorber sumpor-vodonika, 4) cevni konvertor, 5) kotao ulizator, 6), 10), 11) izmenjivači toplote, 7), 13) hladnjaci - kondenzatori; 8), 14) separatori, 9) turbokompresor, 12) reaktor-kolona za sintezu, 15) sabirni rezervoar.

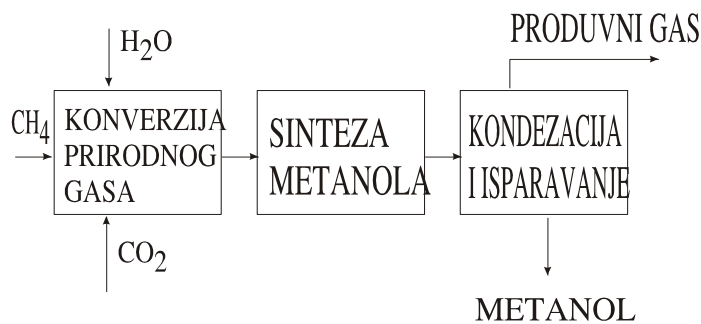
Kolona za sintezu je jedan od najvažnijih aparata u cikličnoj šemi proizvodnje metanola. Kolone za sintezu se razlikuju po tipu uloška. U koloni sa policama, katalizator je raspoređen na nekoliko polica. Na sl.XIII-4., data je tipična šema kolone za sintezu, u kojoj je u jednoj komori postavljena korpa sa katalizatorom, elektropredgrevač i izmenjivač toplote. Sintez-gas se uvodi odozgo i prolazi kroz prstenasti prostor između tela kolone i korpe sa katalizatorom. Gas, zatim, dolazi u međucevni prostor izmenjivača toplote, gde se predgreva na račun toplote kontaktnih gasova. Kolona radi po režimu bliskom klipnom proticanju. Kontaktni gasovi izlaze iz donjeg dela kolone i, odajući svoju toplotu polaznoj gasnoj smeši, upućuje prema kondenzatoru i separatoru.

Za dobijanje jedne tone metanola, utroši se približno $700 \text{ Nm}^3 \text{ CO}$ i $1400\text{-}1500 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2$ (iz 1 Nm^3 sintez-gasa dobija se oko 400 g metanola, tj. prinos iznosi 84-87% od teorijskog). Mnoge primese mogu da ozbiljno ugroze selektivnost procesa. Tako, na primer, ugljen-monoksid, reagujući sa ugljeničnim čelikom, obrazuje pentakarbonil gvožđa $\text{Fe}(\text{CO})_5$, koji, razlažući se na katalizatoru, brzo prekriva njegovu površinu veoma disperznim gvožđem (karbonilno gvožđe), koje omogućuje odvijanje sporedne reakcije obrazovanja metana. Iz ovih razloga kolona se oblaže bakrom ili se izrađuje od nerđajućeg čelika.



Sl. XIII-4. Kolona za sintezu metanola: 1) ulaz polaznog gasa, 2) korpa sa katalizatorom, 3) elektropredgrevač, 4) telo kolone, 5) izmenjivač toplote, 6) izlaz gasa, 7) ulaz-bajpas za gas.

Na slici XII-5., data je blok-šema procesa dobijanja metanola:



Sl. XIII-5. Blok-šema procesa dobijanja metanola.

XIII 3. Hemijska prerada ugljovodonika na bazi etena

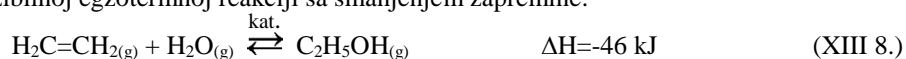
XIII 3.1. Osobine i primena etena

Etenovi ugljovodonici (olefini) imaju jaku reakcionu sposobnost, pa se široko primenjuju za industrijsku sintezu mnogih važnih proizvoda. Industrijskoj preradi se podvrgavaju uglavnom eten, propen, buten, i butadien (divinil). Od mnogobrojnih reakcija, u koje stupaju olefini, najveći praktični značaj imaju procesi polimerizacije (polieten, polipropilen, poliizobutilen i dr.), hidratacije (alkoholi), hlorovanja (dihloreten), oksidacije (etilenoksid), oksosinteza, oksidoamonoliza (akrilonitril) i dr. Veoma su rasprostranjeni procesi hidratacije olefina. Ovim postupkom se dobijaju alkoholi: etil-alkohol, izopropil-alkohol i drugi alkoholi. Po obimu proizvodnje, etil-alkohol ima

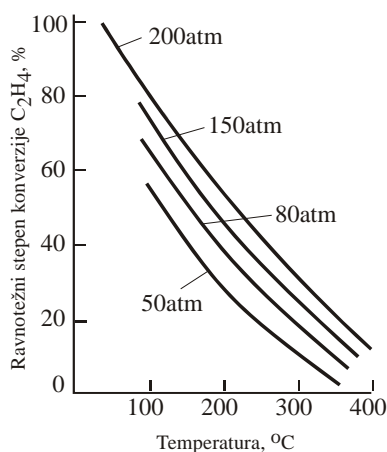
najzavidnije mesto među organskim proizvodima. Iz godine u godinu, proizvodnja alkohola iz prirodnih sirovina se zamenjuje sa sintetičkim, hidroliznim i sulfitnim postupkom. Sintetički alkohol iz etena je nekoliko puta jeftiniji, a primenjuje se za dobijanje sintetičkog kaučuka, celuloida, acetaldehida, sirćetne kiseline i mnogih drugih proizvoda u apotekarstvu.

XIII 3.2. Hidratacija etena

Sušтина procesa hidratacije etena i drugih olefina, sastoji se u adiciji molekula vode na dvogubu vezu. Sam proces hidratacije se odvija na dva načina: pomoću sumporne kiseline i neposrednom interakcijom etena sa vodenom parom u prisustvu čvrstog katalizatora (fosforna kiselina naneta na poroznu noseću masu - silikagel ili alumosilikat). Veći značaj ima proces direktne konverzije sa vodenom parom. Proces je zasnovan na reverzibilnoj egzotermnoj reakciji sa smanjenjem zapremine:



Prema termodinamičkim rezultatima, ravnoteža ove reakcije može biti pomerena udesno, samo pri visokom pritisku i nižoj temperaturi. Međutim, primena visokog pritiska povećava cenu, a niže temperature smanjuju brzinu reakcije. Do takvog zaključka se došlo i eksperimentalnim putem, kao što pokazuju dijagrami na sl.XIII-6:



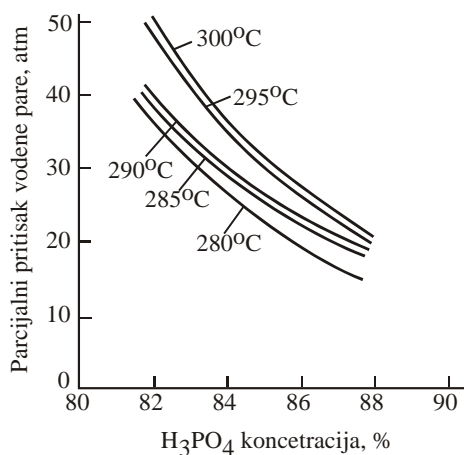
Sl.XIII-6. Zavisnost ravnoteže stepena konverzije etena u alkohol od temperature i pritiska.

Dakle, brzinu reakcije i stepen konverzije obezbeđuje izvođenje procesa u optimalnim uslovima: temperatura 553-563 K, pritisak 7-8 MPa, molarni odnos H₂O:C₂H₄=0,6:1, zapreminska brzina smeše para-gas 1800-2500 m³h⁻¹. Usled niskog stepena konverzije u jednom ciklusu (4-5%), proces se izvodi po cikličnoj šemi. Kao što je već napomenuto, kao katalizator se koristi fosforna kiselina na alumosilikatnoj poroznoj nosećoj masi.

Noseća masa katalizatora treba da poseduje široke pore, koje olakšavaju difuziju reagenata unutar zrna poroznog katalizatora. Slobodna kiselina se nalazi u vidu tankog filma, preko kojeg se odvija apsorpcija vodene pare iz gasne smeše. Aktivnost katalizatora zavisi od koncentracije kiseline, koja, očigledno, zavisi od parcijalnog pritiska vodene pare - napona pare (sl.XIII-7.).

Tako, pri naponu vodene pare 2,75 MPa i temperaturi 553 K, koncentracija H_3PO_4 iznosi 83%, dok na 563 K iznosi 85%. Rezultati istraživanja i industrijskih ispitivanja su pokazali da su osnovni uslovi interakcije gasovitog etena i vodene pare sledeći:

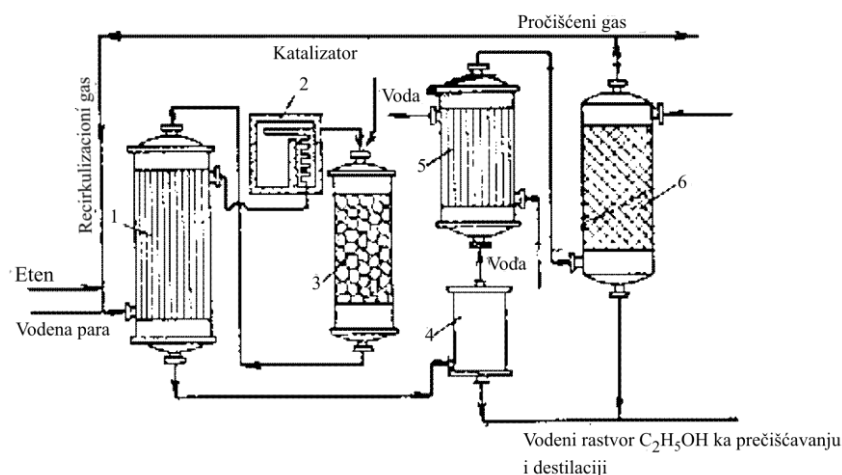
1. temperatura 553-563 K,
2. pritisak 7-8 MPa,
3. koncentracija etena u cirkulacionom gasu 80-85 zapr.%,
4. molarni odnos $H_2O:C_2H_4=0,6-0,75:1$,
5. koncentracija fosforne kiseline na površini katalizatora ne niža od 83%,
6. zapreminska brzina 1800-2500 m^3h^{-1} .



Sl. XIII-7. Zavisnost napona vodene pare od koncentracije kiseline.

Nabrojani uslovi omogućuju dobijanje 15-16%-tnog rastvora alkohola u vodi. Stepenn iskorišćenja etena iznosi 95%, a ostatak (5%) etena se rashoduje na sporedne proizvode: dimetiletar, acetaldehid itd.

Tehnološka šema direktne hidratacije etena (sl.XIII-8.), sastoji se iz nekoliko kontinuiranih operacija: 1. pripreme polazne para-gasne smeše, 2. hidratacija etena, 3. neutralizacije gasovitih proizvoda, 4. rekuperacije toplote recirkulacionih struja i 5. čišćenja recirkulacionih gasova.

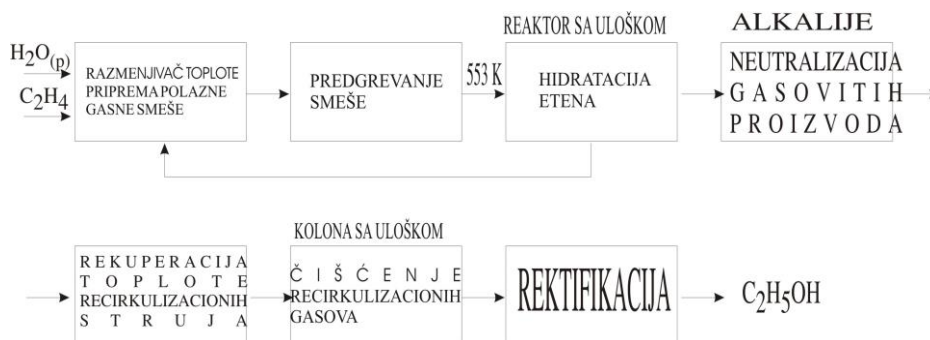


Sl. XIII-8. Principijelna šema proizvodnje etil-alkohola direktnom katalitičkom hidratacijom etena u parnoj fazi: 1) razmenjivač toplote sa cevima, 2) peć, 3) reaktor, 4) rezervoar, 5) hladnjak, 6) kolona za prečišćavanje sa uloškom.

Hidratacija etena se odvija u kontaktnom aparatu-reaktoru, koji je zbog zaštite od korozije obložen crvenim bakrom. Eten, komprimovan kompresorom meša se sa vodenom parom i cela smeša šalje, najpre u razmenjivač toplote (1), a zatim u peć (2). Pošto je smeša zagrejana na 553 K, odlazi u hidrator (3), koji je ispunjen sa čvrstim katalizatorom do visine 8,5 m. Vreme kontaktiranja iznosi 18-20 s. Neophodnu temperaturu polazne smeše možemo ostvariti mešanjem etena sa pregrejanom parom visokog pritiska (7 MPa). Po režimu rada, hidrator radi po približno adijabatskom režimu sa klipnim proticanjem.

Dobijena smeša, koja izlazi iz hidratora, neutrališe se alkalijama, postepeno odaje toplotu razmenjivačima toplote, kondenzuje se vodeni rastvor alkohola u sudovima, a zatim konačno hladi u hladnjaku (5). Potpuno odvajanje gasa od alkoholnih para se izvodi u skruberu (6). Neproreagovani eten se posle sažimanja vraća u hidrator, a alkoholna sirovina podvrgava rektifikaciji. Na 1 t etil-alkohola utroši se 0,685 t etena, 5,6 kg fosforne kiseline, 2 kg noseće mase i 16 kg natrijum-hidroksida.

Na slici XIII-9., data je principijelna blok-šema proizvodnje etil-alkohola:



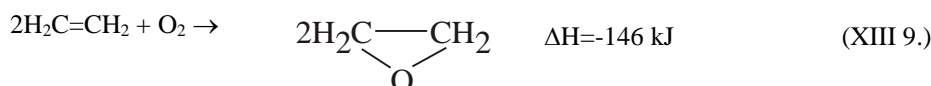
Sl. XIII-9. Principijelna blok-šema proizvodnje etil-alkohola.

Inače, direktna konverzija etena u etil-alkohol je perspektivniji postupak od hidratacije uz pomoć sumporne kiseline. Na 1 t etil-alkohola na apsorpciju se utroši oko 2 t koncentrovane H_2SO_4 . Po sulfitnom postupku iz 1 t etena se dobija 1,2 t etil-alkohola - rektifikata i oko 100 kg etil-etra. Imajući ove pokazatelje u vidu, jasno je što direktna sinteza ima prednost.

Etil-alkohol se primenjuje u proizvodnji sintetičkih kaučuka, medicinskih preparata, složenih etara, kao gorivo, antifriz itd.

XIII 3.3. Oksidacija etena

Oksidacijom etena kiseonikom iz vazduha, uz učešće srebra kao katalizatora, dobija se epoksietan (C_2H_4O):

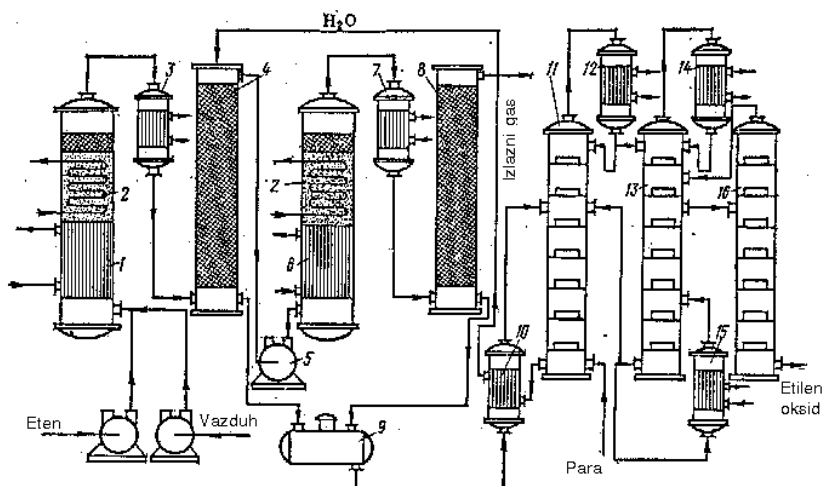


Pri potpunoj oksidaciji etena, krajnji produkti su CO_2 i H_2O , a reakcija je jako egzotermna:



Da bi se inhibirala ova nepoželjna reakcija, smanjuje se vreme kontaktiranja gasne smeše sa katalizatorom (3-4 s), dodaju se smeši različiti akceptori kiseonika - na primer dihloretan, a smeša naglo hladi posle reakcije. Pošto eten i vazduh obrazuju eksplozivnu smešu, oksidacija etena se izvodi pri niskoj koncentraciji etena u smeši, koja ne prelazi 3-4%. Na slici XIII-10., data je šema proizvodnje epoksietana (etilenoksida).

Eten, pažljivo očišćen od primesa sumpornih i arsenovih jedinjenja, etina (acetilena) i zasićenih ugljovodonika, dovodi se kompresorom, u smeši sa vazduhom, do pritiska 0,6-0,8 MPa i distribuira u prostor reaktora (1). U cevima, i nad cevnom rešetkom, pod pritiskom gasne smeše, katalizator se nalazi u visećem stanju. Strogi temperaturni režim (513-533 K), reguliše se cirkulacijom fluida između cevi kontaktnog aparata, a u nadcevnom prostoru hlađenje smeše se reguliše zmiijastim hladnjakom (2). Da bi se sprečilo raznošenje katalizatora, gasna smeša prolazi kroz filter u gornjem delu aparata, zatim se hladi u hladnjaku (3) i dostavlja u apsorber (4), gde se epoksietan izvlači sa vodom, sakupljajući se u rezervoaru (9). Neproreagovani eten iz rezervoara (9) i vazduh dolaze u drugostepeni ciklus, gde se dostiže stepen reagovanja etena oko 70%. Vodeni rastvor epoksietana iz rezervoara (9) odlazi u razmenjivač toplote (10), a zatim kroz isparivačku kolonu (11) i deflegmator (12) u rektifikacionu kolonu (13). Čist epoksietan (99,5%) se sakuplja iz donjeg dela kolone (16).



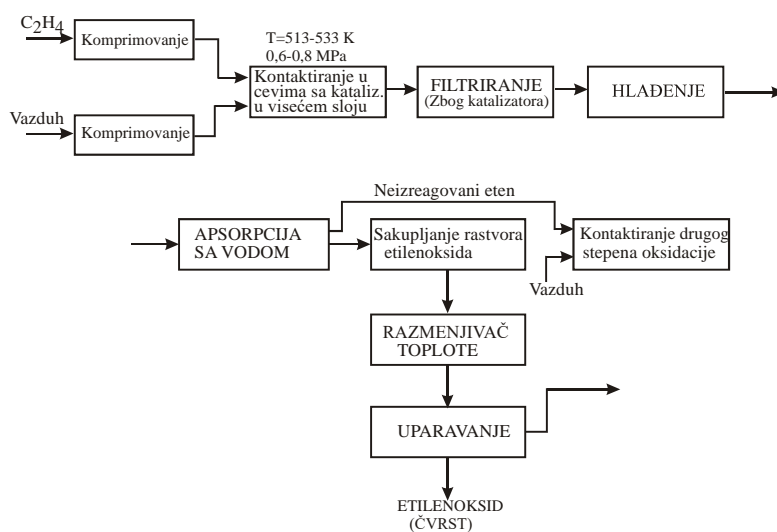
Sl. XIII-10. Principijelna šema proizvodnje etilenoksida (epoksietana): 1,6) kontaktni aparati, 2) zmijasti hladnjak, 3,7) cevasti hladnjak, 4,8) apsorberi, 5) kompresor, 9) sabirni rezervoar, 10) razmenjivač toplote, 11,13,16) barbotажne kolone, 12,14) deflegmatori, 15) kuvač.

Inače, epoksietan se koristi za proizvodnju 1,2-dihidroksi-etana (etilenglikola):



koji se primenjuje za dobijanje etanolamina, površinski aktivnih materija (PAM), a takođe u svojstvu komponente antifrizna.

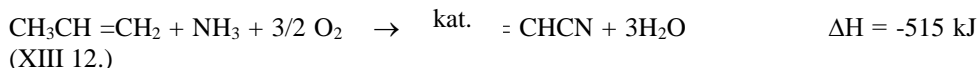
Na slici XIII-11., prikazana je principijelna blok-šema dobijanja etilenoksida ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$):



Sl. XIII-11. Principijelna tehnološka blok-šema dobijanja etilenoksida ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$).

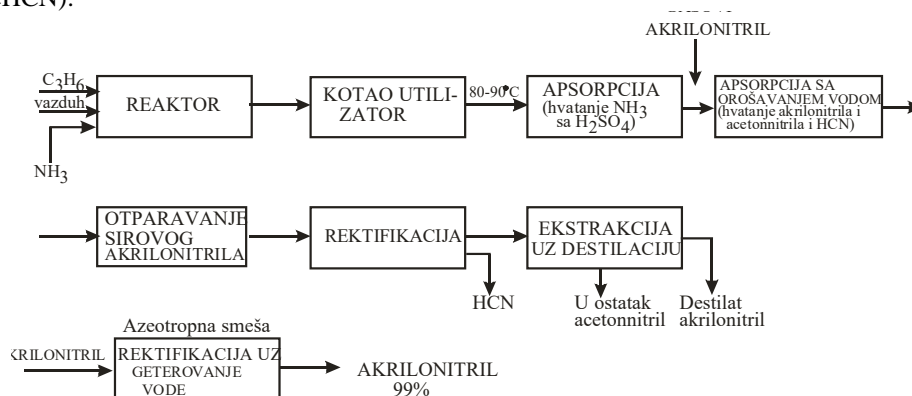
XIII 3.4. Dobijanje akrilonitrila

Analogno etenu, propen (C_3H_6) se podvrgava amonolizi u prisustvu kiseonika pa se tako dobije akrilonitril



Proces se odvija u gasnoj fazi na 673-730 K ($400-470^\circ C$), pri kratkovremenom kontaktu (3-4 s) sa katalizatorom na bazi smeše $Br_2O_3 - MoO_3 = 1 : 1$. Polazna gasna smeša (zbog eksplozivnosti) sadrži 5-8% C_3H_6 , 5-9% NH_3 i višak vazduha. Usled veoma egzotermne reakcije, potrebno je odvoditi toplotu iz zone reakcije, a u cilju održavanja optimalne temperature.

Na slici XIII-12., data je principijelna blok-šema dobijanja akrilonitrila ($H_2C = CHCN$):



Sl. XIII-12. Principijelna blok-šema dobijanja akrilonitrila ($H_2C = CHCN$).

XIII 4. Sinteza formaldehida

XIII 4.1. Primena formaldehida

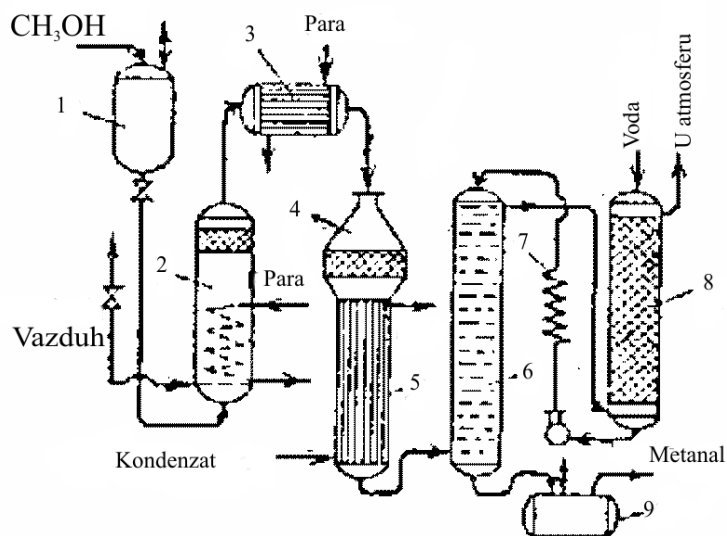
Formaldehid je važna sirovina za proizvodnju raznih materijala: plastičnih masa, poliformaldehida, za sintezu poliamidnih smola i kaučuka, urotropina, pentaeritrita (proizvodnja eksplozivnih materijala), sintetičkih smola, plastifikatora. Formaldehid, takođe, primenjuje se za dezinfekciju i dezinskciju.

XIII 4.2. Teorijski osnovi procesa sinteze formaldehida

Formaldehid se sintetizuje katalitičkom oksidacijom, uz dehidrataciju metanola, na srebrnom i bakarnom katalizatoru. Katalitička oksidacija i dehidratacija izvodi se na $873-973 K$. Međutim, ako se umesto navedenih katalizatora koristi gvožđe-molibdenov katalizator, reakcija teče na nižoj temperaturi od $573-673 K$. Sumarna reakcija teče po sledećem hemizmu:



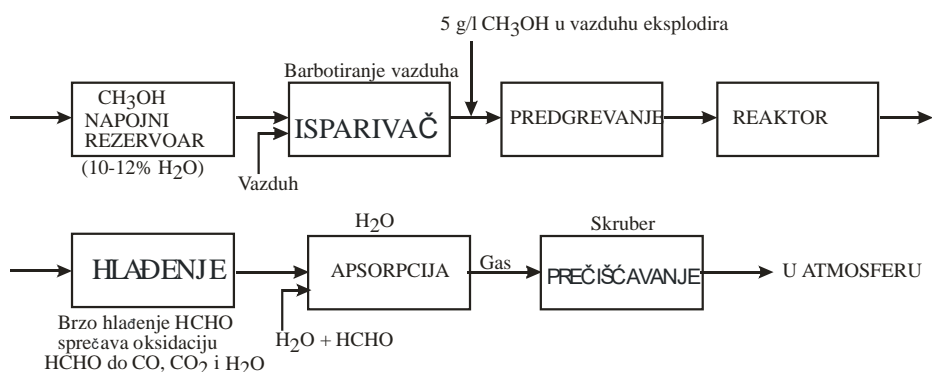
Prinos formaldehida iznosi oko 80%, pri stepenu konverzije metil-alkohola 85%. Na sl.XIII- 13., data je šema proizvodnje formaldehida:



Sl. XIII-13. Tehnološka šema proizvodnje formaldehida: 1) rezervoar za metanol, 2) isparivač, 3) predgrevač, 4) reaktor, 5) hladnjak, 6) apsorber, 7) hladnjak, 8) skruber, 9) sabirni rezervoar.

Dakle, iz napojnog rezervoara (1), metanol, koji sadrži 10-12% vode, neprekidno se dodaje u isparivač (2). Ovde se, takođe, uvodi očišćeni vazduh, koji barbotira kroz sloj CH_3OH , pri čemu se vazduh zasićuje parama alkohola (smeša mora da sadrži 5 g/l CH_3OH , da bi se obezbedila zaštita od eksplozivnog paljenja, a u isto vreme obezbedio dobar ishod procesa). Smeša para-vazduh zatim prolazi kroz predgrevač (3) i dolazi u reaktor (4). Obrazovani formaldehid odmah silazi u hladnjak (5). Brzo sniženje temperature sprečava oksidaciju formaldehida do CO , CO_2 i H_2O . U apsorberu (6), formaldehid se apsorbira u vodenim rastvorom formaldehida, koji dolazi iz skrubera (8), prethodno ohlađen u hladnjaku (7).

Na slici XIII-14., data je principijelna blok-šema sinteze formaldehida (HCHO):



Sl. XIII-14. Principijelna blok-šema sinteze formaldehida (HCHO).

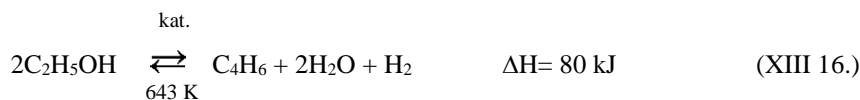
XIII 5. Proizvodnja 1,3-butadiena (divinila)

XIII 5.1. Osobine i primena butadiena

Butadien pripada grupi dienovih ugljovodonika, koji, za razliku od etilenovog niza ugljovodonika, sadrže dve dvogube veze, tj. još su više nezasićeni nego ugljovodonici grupe etilena. Uzajamni raspored dvogubih veza u takvim jedinjenjima može biti različit. Od svih dienovih ugljovodonika, najveći praktični značaj ima butadien $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Inače, 1,3-butadien je lako sažimajući gas, koji se prevodi u tečno stanje već kod 268 K (-5°C). Zato što ima dvogube veze u molekulima, svi dienovi ugljovodonici (1,3-butadien, 1,2-pentadien, 2-metilbutadien-izopren) lako stupaju u obične reakcije sjedinjavanja, na primer, lako obezbojavaju bromnu vodu, lako se halogeniziraju itd. Usled prisustva dvogubih veza, dienovi ugljovodonici lako polimerizuju. Kao rezultat polimerizacije ovih jedinjenja, sintetizuju se razne vrste kaučuka. Tipičan polimer je polibutadienov kaučuk $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n$.

XIII 5.2. Teorijski osnovi procesa sinteze butadiena

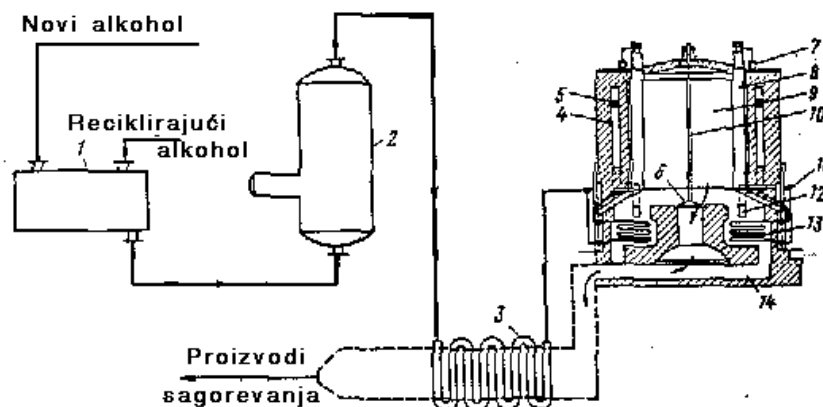
Sinteza divinila se odvija kontaktnim razlaganjem etil-alkohola, a takođe dehidriranjem butana i butilena kroz jednostadijumski ili dvostadijumski proces. Dobijanje divinila iz alkohola je razradio S.V. Lebedev, a proces je tipičan primer reverzibilnog endoternog katalitičkog procesa. Proces se opisuje sledećom sumarnom jednačinom:



Međutim, proces teče kroz niz sukcesivnih stadijuma, uz dodatno odvijanje sporednih reakcija. Iz tih razloga, kontaktno razlaganje etanola postaje složen hemijski proces, pa se osim glavnog produkta - butadiena dobija još 60 raznih jedinjenja (acetaldehid, voda, ugljovodonici, viši alkoholi). Na prinos divinila utiče aktivnost katalizatora, temperatura kontaktiranja, odnos polaznih komponenata u smeši, prisustvo primesa i dr. U industriji se primenjuju složeni katalizatori, koji moraju da omogućе istovremeno odvijanje procesa dehidratacije i dehidriranja. Kao katalizator, koristi se smeša $\text{ZnO}+\text{Al}_2\text{O}_3$. Kako proces teče na povišenoj temperaturi (640 K), to on mora da omogućе, istovremeno, povećanje temperature gasne smeše do radne temperature i kompenzaciju endoternog efekta reakcije. U ovom procesu, intenzifikacija sporednih reakcija sa rastom temperature ograničava optimalnu temperaturu, bez obzira na to što endoternom procesu odgovara povećanje temperature. Usavršavanje katalizatora omogućuje povećanje njegove selektivnosti pri većem prinosu divinila, i to oko 75% od teorijski mogućeg.

Posmatrajući reakciju XIII 16., vidi se da proces teče sa povećanjem zapremine. Prema tome, sniženje pritiska bi doprinelo većem prinosu divinila. Inače, proizvodnja divinila se sastoji iz sledećih osnovnih operacija: isparavanja alkohola, kontaktnog razlaganja alkoholnih para, izdvajanje i čišćenje divinila i regeneracije ili zamene katalizatora.

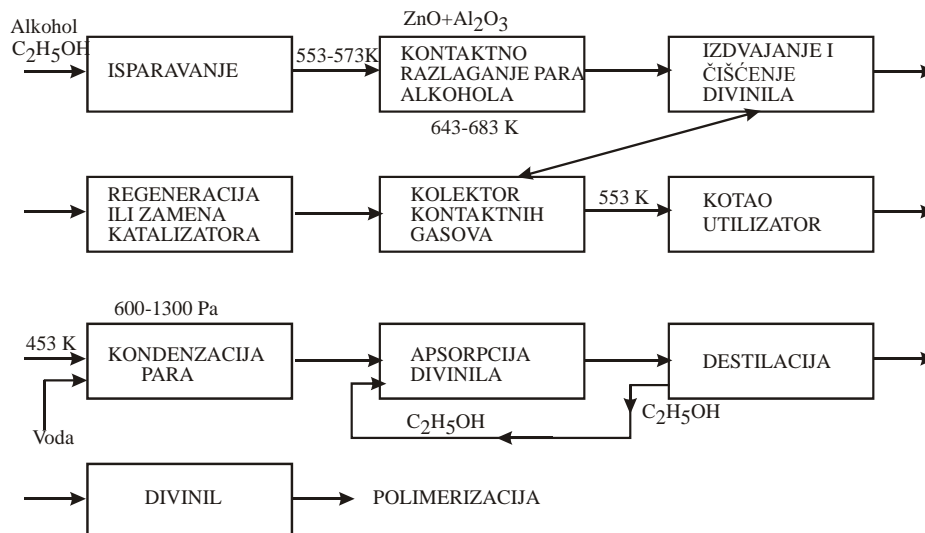
Principijelna tehnološka šema proizvodnje divinila iz etilalkohola je prikazana na sl.XIII-15:



Sl. XIII-15. Šema postrojenja za proizvodnju divinila iz etil-alkohola: 1) prihvatni rezervoar za alkohol, 2) isparivač, 3) centralni predgrevač, 4) ložište, 5) gorionik, 6) šiber, 7) kolektor kontaktnih gasova, 8) retorta, 9) pregrada - pećni prostor, 10) izduvni ventil, 11) kolektor alkoholnih para, 12) kanal, 13) zmijsasti predgrevač, 14) dimovod.

Naime, alkohol isparava (2), pare se predgrejavaju (3) i na 553-573 K dolaze u predgrevač kontaktne peći (13), gde se zagreva na 643-683 K. Kontaktiranje se odvija na 643-658 K. Zatim se pare upućuju u kolektor alkoholnih para (11), predretortni predgrevač i otuda u donji deo retorte (8). Glavna operacija je kontaktno razlaganje etil-alkohola, koje se odvija u kontaktnim pećima. Peć je obložena vatrostalnom opekam i ima dvostruke zidove između kojih je smešten uzan prstenasti prostor, koji služi kao ložište, u kojem se pomoću gorionika vrši sagorevanje tečnog ili gasovitog goriva. Vreli gasovi, preko odgovarajućih kanala dolaze u predgrevač alkohola, a zatim u unutrašnji prostor peći, u kojem su unaokolo raspoređene retorte (8) (16 ili 24 komada) ispunjene katalizatorom. Zamena katalizatora se vrši periodično, preko donjeg dela retorte. Gasovi, koji napuštaju retortu, dolaze u kolektor kontaktnih gasova (11) i pri 533 K odlaze na kondenzaciju i rektifikaciju alkohola, naravno pošto prethodno prođu kroz kotao-utilizator, gde se ohlade do 453 K. Kondenzacija kontaktnih gasova se izvodi u vakuumu (600-1300 Pa), uz hlađenje sa vodom. Ovde se kondenzuje većina primesa i neproreagovani alkohol, koji se, naravno, ponovo vraća u proces. Divinil, koji ima temperaturu ključanja 268,5 K (-4,5°C), se apsorbira apsorbentom, odnosno etil-alkoholom. Iz alkoholnog rastvora, destilacijom se odvaja divinil, koji se posle pažljivog čišćenja šalje na polimerizaciju.

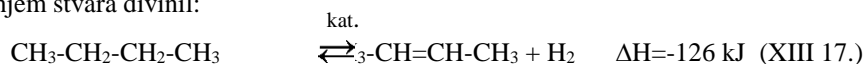
Na slici XIII-16., data je tehnološka šema proizvodnje butadiena (C_4H_6):



Sl. XIII-16. Principijelna tehnološka blok-šema proizvodnje butadiena (C_4H_6).

Veliki značaj u industriji sintetičkog kaučuka ima katalitičko dehidriranje butana i butena do butadiena. Međutim, najekonomičniji metod dobijanja butadiena je njegovo izdvajanje iz gasova, nastalih pirolizom naftinih derivata. Korišćenje selektivnih katalizatora, omogućuje izvođenje procesa na znatno nižim temperaturama. Industrijski katalizatori omogućuju raskid veze C-H uz istovremeno sprečavanje raskida veze C-C. Inače, dehidriranje butana u divinil se odvija na temperaturi 803-873 K, u adijabatskim kontaktnim reaktorima, u prisustvu pregrijane vodene pare - radi sniženja parcijalnog pritiska reagujućih gasova. Red reakcije dehidriranja je blizak nuli (0,2), pa se proces ne može usporiti stvorenim produktima.

Dehidriranje n-butana u divinil ide najpre do n-butilena, a zatim se daljim dehidriranjem stvara divinil:



Toplota reakcije zavisi od strukture polaznih jedinjenja, pa, prema tome, varira u određenim granicama. Na tok reakcije dehidriranja utiče sastav i aktivnost katalizatora, temperatura, pritisak, vreme trajanja procesa i prisustvo primesa u polaznim sirovinama. Prinos divinila iz butana je ograničen ne samo uslovima ravnoteže, već i istovremenim proticanjem reakcija krekoavanja. Zato se koriste katalizatori na bazi smeše oksida Fe, Cu, Mg, Cr, Zn i K, gde se energija procesa aktivacije snižava do 75-80 kJmol^{-1} .

XIII 6. Proizvodnja etina (acetilena) i njegova prerada

XIII 6.1. Osobine i primena (etina) acetilena

Etin (acetilen) je bezbojan gas, slabo rastvoran u vodi. Za razliku od metana i etena, acetilen gori čađavim plamenom. Međutim, kada se poveća dotok vazduha plamen acetilena postaje zaslepljujuće blještav, pa tada nema čađi. Acetilen je nezasićeno jedinjenje, koje ima dva atoma vodonika manje nego etilen, pa se obrazuje troguba veza između atoma ugljenika. Znajući elektronsku strukturu acetilena, može se pretpostaviti da su π -veze slabije nego σ -veze, pa preko π -veza mogu da teku reakcije oksidacije i adicije. To je razlog što se acetilen koristi za dobijanje niza, veoma važnih, jedinjenja (acetaldehida, sirćetne kiseline, vinilhlorida (hloretena) i dr.). Polimerizacijom vinilhlorida dobija se polivinil-hlorid, a oksidacijom acetaldehida dobija se sintetička sirćetna kiselina.

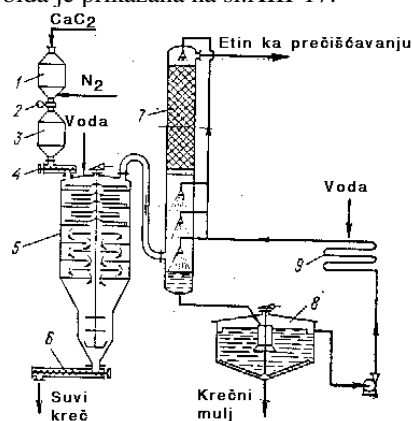
XIII 6.2. Teorijski osnovi procesa dobijanja etina (acetilena)

U industriji se etin (acetilen) dobija iz kalcijum-karbida ili iz metana. Proizvodnja etina (acetilena) iz kalcijum-karbida se odvija razlaganjem kalcijum-karbida u acetilenovim generatorima, mokrim i suvim postupcima, po sledećoj jednačini:



Mokri postupak se odvija uz prisustvo veće količine vode, po principu "karbid u vodu". Naime, zdrobljeni kalcijum-karbid se ravnomerno dodaje u generator, koji sadrži veću količinu vode, čijim se hlađenjem odvodi toplota reakcije. Uzima se deset puta veća količina vode u odnosu na težinu karbida. Ovaj postupak (mokri) zahteva veoma glomazna postrojenja za opsluživanje generatora, uklanjanje obrazovanog šljama (jalovine) i cirkulaciju vode. Osim toga, veće teškoće predstoje u transportu žitkog krečnog mleka i njegovog skladištenja, jer sadrži oko 70% vode.

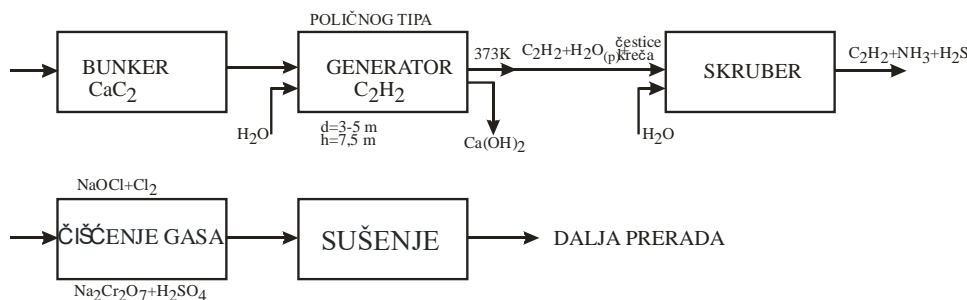
Naprotiv, suvi postupak je zasnovan na principu "voda na karbid", tj. na kontrolisanom dodavanju vode u količini koja je dovoljna da obezbedi odvijanje reakcije i odvođenje toplote reakcije, putem isparavanja vode. Suvi postupak ima manje nedostataka, te je zastupljeniji u neposrednoj proizvodnji. Tipična šema proizvodnje acetilena iz kalcijum-karbida je prikazana na sl.XIII-17:



Sl. XIII-17. Šema proizvodnje etina (acetilena) iz kalcijum-karbida: 1) prijemni bunker, 2) automatski zatvarač, 3) regulirajući bunker, 4) pužasti šaržer, 5) generator acetilena, 6) puž za uklanjanje kreča, 7) skruber, 8) odstojnik, 9) hladnjak.

Po ovom postupku, kalcijum-karbid se iz bunkera (1) sa automatskim zatvaračem (2), putem pužastog šaržera (4), dostavlja na gornju policu generatora (5). Generator je poličnog tipa, prečnika 3-5 m, visine 7,5 m, a sadrži oko 11 polica. Neophodna količina vode se dodaje pomoću uređaja za razbrizgavanje tečnosti na gornju policu, a obilno nakvašen kalcijum-karbid se meša mehaničkim grebenima. Padajući sa police na policu, kalcijum-karbid se dodatno meša i praktično potpuno (98%) transformiše u acetilen i Ca(OH)_2 . Kalcijum-hidroksid, nakon dehidratacije i prelaza u praškasti hidrat, ispušta se kroz konusni deo putem pužastog transporta (6) izvan generatora. Dobijeni acetilen se nalazi u smeši sa vodenom parom i suspendovanim česticama kreča, pa se na 373 K upućuje u mokri skruber sa vodenim orošavanjem (7). Ovde se gas ohladi do 293-303 K i oslobađa od čestica prašine. Gas dalje ide na čišćenje od fosfina (koga ima 300 - 600 mg/m^3), sumpor-vodonika (200-400 mg/m^3) i amonijaka. Obrazovano krečno mleko iz donjeg dela skruberu se neprekidno odvodi u odstojnik (8). Čišćenje gasa od primesa se obezbeđuje propuštanjem gasa kroz vodeni rastvor hipohlorita, sa dodatkom aktivnog hlora ili rastvora natrijum-dihromata u razblaženoj sumpornoj kiselini. Gas se, zatim, suši i upućuje na dalju preradu.

Na slici XIII-18., data je principijelna blok-šema suvog postupka dobijanja etina (C_2H_2) – acetilena:



Sl. XIII-18. Principijelna blok-šema suvog dobijanja etina (C_2H_2) - acetilena.

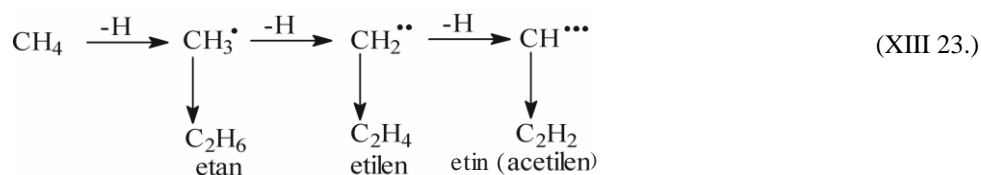
Karbidni metod, bez obzira na srazmernu prostotu, ima niz nedostataka. Pre svih, proces je vezan za veliki utrošak električne energije (10-12 kWh na 1 kg acetilena). Zato je, u poslednje vreme, razvijen postupak sinteze acetilena iz ugljovodoničnih sirovina. Tako je razvijen postupak visokotemperaturnog razlaganja (pirolize) parafinskih ugljovodonika - metana i njegovih homologa:



Metod je zasnovan na tome da je acetilen termodinamički stabilniji pri višim temperaturama ($\geq 573 \text{ K}$), nego metan i drugi ugljovodonici. Sporedna reakcija je, na primer, razlaganje metana po reakciji:



Prema reakcijama XIII 20. i XIII 21., povišenje temperature i smanjenje pritiska pomera ravnotežu udesno. Međutim, na temperaturama od 1673-1773 K acetilen i ugljovodonici su nestabilni i razlažu se na grafit i vodonik. Da bi se sprečile reakcije razlaganja ugljovodonika, skraćuje se njihovo vreme boravka u zoni reakcije (0,01-0,001 s), tako što se povećava zapreminska brzina gasa. Razlaganje acetilena se suzbija brzim hlađenjem gasa (kaljenjem). Inače, razlaganje metana teče po radikalnom mehanizmu, pri čemu se obrazuju različiti proizvodi (etan, etilen, etin -acetilen):



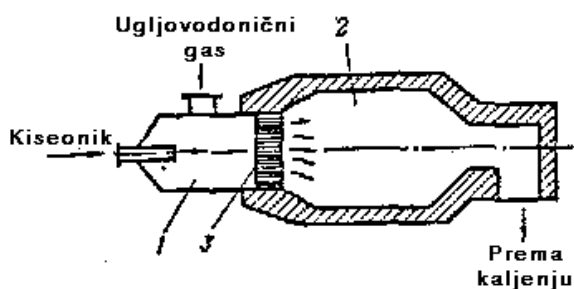
U industriji se visokotemperaturno razlaganje gasovitih i tečnih ugljovodonika izvodi pomoću elektrokrekinga i termooksidujućeg krekinga, koji se takođe naziva oksidujućom pirolizom. Termooksidujućí kreking teče u prisustvu kiseonika, koji, sagorevajući deo metana, koristi toplotu sagorevanja za održavanje optimalne temperature procesa:



a zatim teče endotermna reakcija pirolize metana:



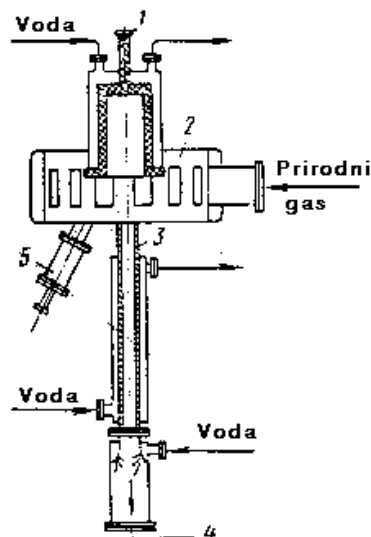
Proces se izvodi u peći za termooksidujućí kreking (sl.XIII-19.):



Sl. XIII-19. Peć za termooksidujućí kreking: 1) komora za mešanje, 2) reakciona komora, 3) čelo gorionika.

Naime, metan i kiseonik se odvojeno predgrevaju do 573-873 K, mešaju se u komori (1) u odnosu 2,0:1,6 i sa velikom brzinom uvode u reakcionu komoru (2), gde se održava temperatura na 1673-1773 K. Vreme boravka gasova u komori iznosi oko jednog hiljaditog dela sekunde. U produktima krekinga, osim acetilena, ima vodonika, grafita, ugljen-monoksida, koji su, naravno, primenljivi u industriji. Tako se, na svaku tonu acetilena, dobija toliko vodonika da je ta količina dovoljna da se proizvede 3-4 tone amonijaka.

Elektrokreking se vrši u specijalnom reaktoru (sl.XIII-20.), u kome se stvara električni luk pomoću jednosmerne struje.



Sl. XIII-20. Reaktor za elektrokreking: 1) katoda, 2) reakciona komora, 3) uzemljena anoda, 4) izlaz gasova posle krekinga, 5) elektroda za startovanje.

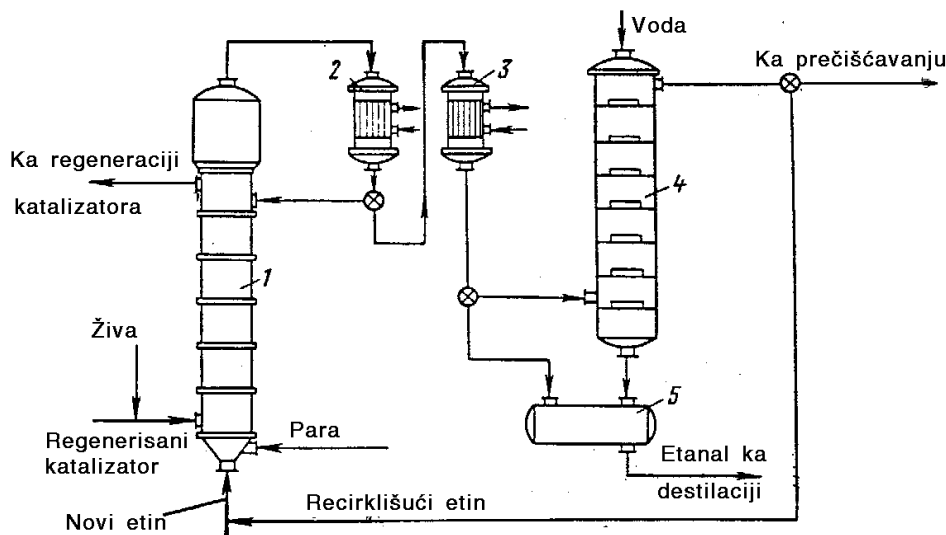
Polazna gasna smeša, sa velikom brzinom, pod nadpritiskom od 0,05 MPa, ulazi u gornji širi deo reaktora, u vidu šupljeg cilindra, prolazeći tako kroz zonu dejstva električnog luka (1873 K) izlazi iz nje kroz usku cev ohlađenu vodom, koja je ujedno i anoda. Kroz ovu cev, gasovi se propuštaju velikom brzinom (600-1000 m/s), tako da na kraju cevi imaju temperaturu oko 873 K. Neposrednim hlađenjem sa vodom (sl.XIII-20.) u donjem delu cevi (4), vrši se "kaljenje" gasa i hlađenje do 423 K. Pri tome se obrazuje pregrejana vodena para, koja odlazi zajedno sa reakcionim gasovima. Za izdvajanje acetilena koriste se rastvarači: voda, aceton i dr. Za stvaranje električnog luka, koristi se elektroda za startovanje (5). Utrošak električne energije na 1 kg koncentrovanog acetilena iznosi približno 10 kWh. Stepenn konverzije metana za jedan prolaz kroz reaktor iznosi 40-50%.

XIII 6.3. Hidratacija etina (acetilena)

Hidratacija acetilena se odvija po reakciji M.G.Kučerova, a protiče uz učesće katalizatora - živa(II)-sulfata, uz obrazovanje nestabilnog vinilalkohola ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$), koji istog momenta izomerizuje u etanala (acetaldehid):



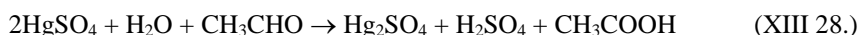
Na sl.XIII-21., predstavljena je šema proizvodnje etanala (acetaldehida):



Sl. XIII-21. Šema proizvodnje etanala (acetaldehida) hidratacijom acetilena u tečnoj fazi:

1) barbotožni hidrator, 2 i 3) hladnjaci sa cevima, 4) barbotožna kolona, 5) rezervoar etanala (acetaldehida).

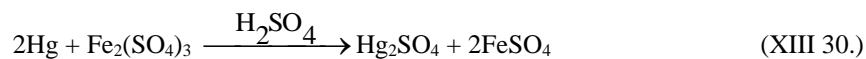
Dakle, u hidrator (1), koji je zapravo kolona sa koničnim dnom i raširenim vrhom, neprekidno se dodaje očišćen i komprimovan acetylen u smeši sa acetylenom iz recirkulacije. Gasovita smeša se barbotira kroz kontaktnu tečnost, stavlenu u užu deo aparata, čija se temperatura 353-373 K održava pomoću pregrejane pare. Za jedan prolaz kroz reaktor, 50-60% acetilena se transformiše u acetaldehid. Visina hidratora je oko 15 m, a prečnik užeg dela je 1,34 m. Kontaktna tečnost sadrži rastvor živa(II)-sulfata u sumpornoj kiselini. Prema tome, pošto je acetaldehid jako redukciono sredstvo, u toku procesa dolazi do redukcije živa(II)-sulfata (Hg^{2+} do Hg_2^{2+}), a zatim Hg_2^{2+} do metalne žive, tj. imamo:



a zatim,



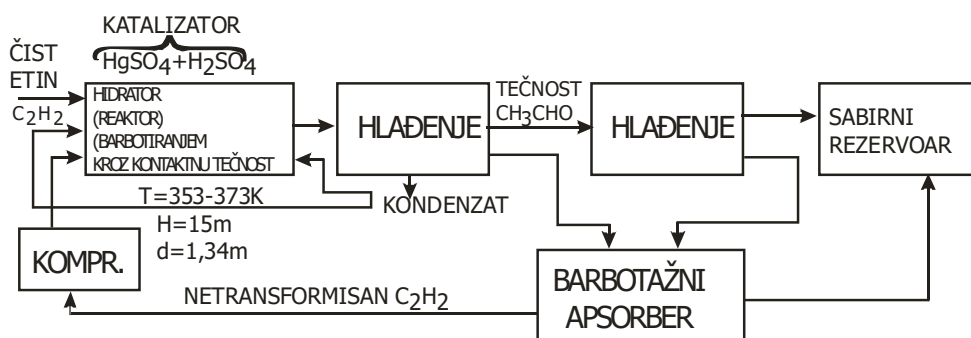
U cilju održavanja traženog sastava katalizatora, u katalitičku tečnost se kontinualno dodaje živa sa oksidansom, koji u prisustvu sumporne kiseline prevodi živu u živa(II)-sulfat, koji je neophodan za proces hidratacije. Kao oksidans se koristi redoks spreg $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, a oksidacija se izvodi po sledećim reakcijama:



Metalna živa se dodaje periodično, rasplinjavanjem u gornjem delu reaktora, a na 1 tonu acetaldehida utroši se oko 0,1 kg žive.

Obrazovana smeša para-gas, koja sadrži acetaldehid, acetilen i vodenu paru, izlazi na gornjem delu hidratora i kondenzuje se u hladnjaku (2). Kondenzat vodene pare iz hladnjaka (2) se ponovo vraća u hidrator, a vodeni rastvor acetaldehida, prolazi najpre kroz hladnjak (3) i upućuje se u sabirni rezervoar (5). Nekondenzovani gasovi dolaze u barbotožni adsorber (4), sa vodenim orošavanjem, u kome se vrši rastvaranje acetaldehida, a vodeni rastvor se, takođe, sakuplja u rezervoar (5). Neapsorbovani gas je acetilen i on se ponovo vraća u ciklus. Čist acetaldehid se dobija destilacijom i rektifikacijom. Kontaktna tečnost, takođe, ide na regeneraciju i ponovo se vraća u proces.

Na slici XIII-22., data je principijelna blok-šema dobijanja etanala – hidratacijom etina:

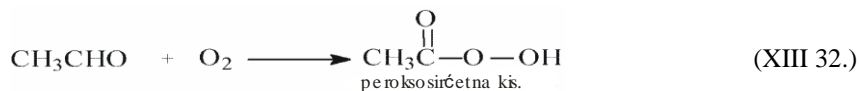


Sl. XIII-22. Principijelna blok-šema dobijanja etanala - hidratacijom etina.

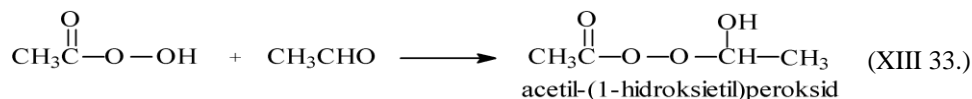
Inače, direktna hidratacija acetilena u prisustvu katalizatora na bazi žive je zastareo proces, jer ima ozbiljne nedostatke. Razrađeni su novi postupci hidratacije acetilena na čvrstom katalizatoru, na bazi metalnih oksida, soli fosforne kiseline itd.

XIII 6.4. Prerada etanala (acetaldehida) u sirćetnu kiselinu

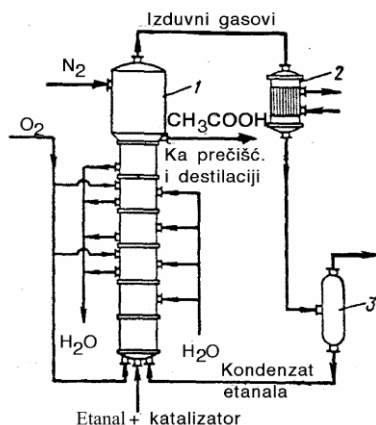
U prošlosti, sirćetna kiselina se dobijala suvom destilacijom drveta. Početkom XX veka, razvijeni su sintetički postupci dobijanja sirćetne kiseline, oksidacijom acetaldehida ili oksidacijom alkohola. U principu, sve karboksilne kiseline se dobijaju oksidacijom aldehida. Pri oksidaciji acetaldehida kiseonikom iz vazduha, na temperaturi 333-343 K, uz učešće katalizatora - rastvora mangan(II)-acetata Mn(OCOCH₃)₂ u sirćetnoj kiselini, najpre se obrazuje perokso sirćetna kiselina:



koja, pri interakciji sa drugim molekulom acetaldehida, obrazuje peroksidna jedinjenja, koja se razlažu na dva molekula sirćetne kiseline:



Nagomilavanje perokso-sirćetne kiseline u reaktoru, može izazvati eksploziju. Da bi se obezbedilo da do toga ne dođe, smeša para-gas se razblažuje sa azotom i održava temperatura u intervalu 333-348 K. Katalizator omogućava redukciju perokso-sirćetne kiseline u sirćetnu. Proces se odvija u odgovarajućem barbotажnom reaktoru, koji je izrađen od aluminijuma (sl.XIII-23.):

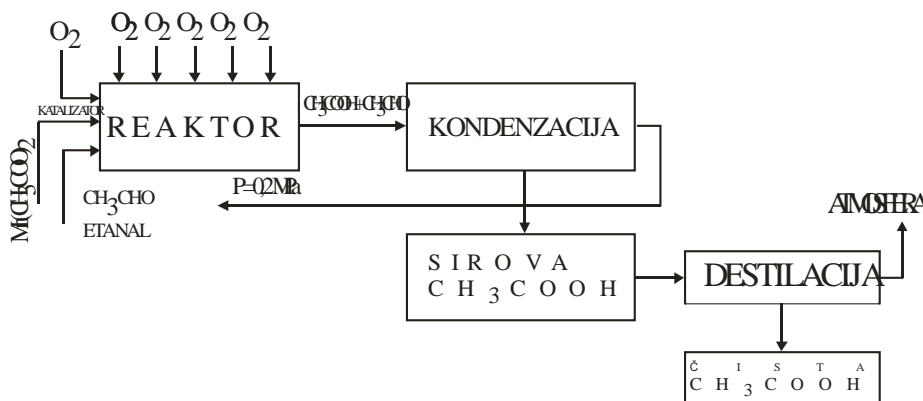


Sl. XIII-23. Šema postrojenja za dobijanje sirćetne kiseline oksidacijom etanala (acetaldehida): 1) reaktor, 2) kondenzator, 3) separator.

Etanol (acetaldehid) i katalizator se uvode u donji deo reaktora, a kiseonik se uvodi po celoj visini reaktora. Na izlazu iz reaktora smeša para-gas, sadrži sirćetnu kiselinu, neproreagovani etanal (acetaldehid) i sporedne produkte. Smeša se odvodi u kondenzator (2), gde se vrši kondenzacija sirćetne kiseline, a neproreagovani etanal (acetaldehid) se ponovo vraća u proces. Sirova sirćetna kiselina se podvrgava destilaciji. Prinos sirćetne kiseline iznosi 90%. Inače, oksidacija se izvodi pri povišenom pritisku od 0,2 MPa. Izdvojena toplota se odvodi cirkulacijom tečnosti i hlađenjem reaktora zmijastim hladnjakom, koji je postavljen unutar reaktora.

Obrazovana sirćetna kiselina sadrži etanal (acetaldehid), mravlju kiselinu, vodu i dr., pa se mora prečistiti i rektifikovati. Otpadni gasovi se posle čišćenja ispuštaju u atmosferu.

Na slici XIII-24., data je blok-šema prerade etanala (acetaldehida) u sirćetnu kiselinu:



Sl. XIII-24. Blok-šema prerade etanala (acetaldehida) u sirćetnu kiselinu.

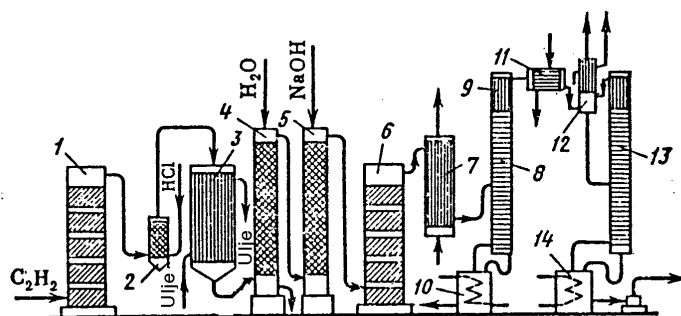
Sirćetna kiselina služi kao poluproizvod za organske sinteze: dobijanje hemijskih vlakana, plastičnih masa, rastvarača, lakova, farmaceutskih preparata itd.

XIII 6.5. Dobijanje vinil-hlorida

Vinil-hlorid se dobija hidrohlorovanjem etina (acetilena), odnosno adicijom hlorovodonika na trogubu vezu u acetilenu. Reakcija se odvija u tečnoj ili gasovitoj fazi, a teče po jednačini:



Hidrohlorovanje u gasnoj fazi se izvodi na temperaturi 423-473 K, na aktivnom uglju kao katalizatoru, koji obrađen sa rastvorom sublimata. Tipična šema dobijanja je prikazana na sl.XIII-25:



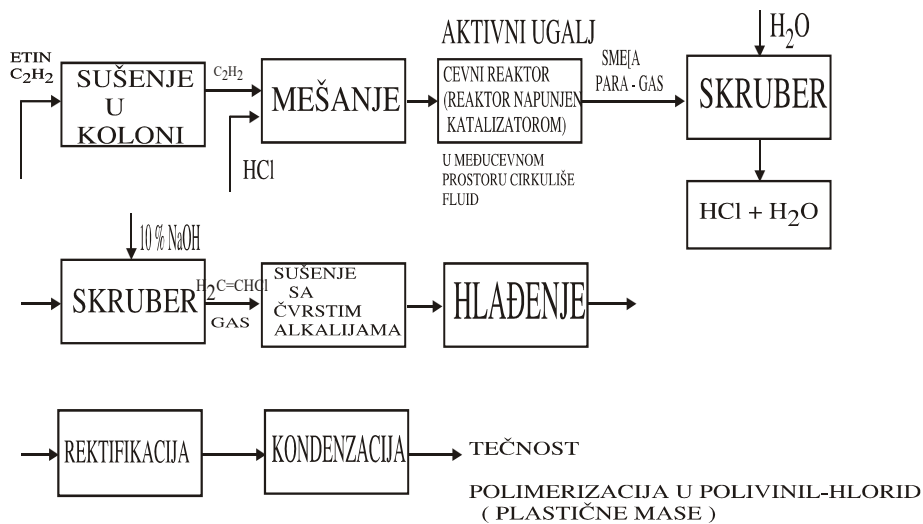
Sl. XIII-25. Dobijanje vinil-hlorida hidrohlorovanjem etina (acetilena):

1,6) kolone za sušenje, 2) mešač, 3) reaktor, 4,5) skruberi, 7,11) kondenzatori, 8) rektifikaciona kolona, 9) deflegmator, 10,14) kotlovi, 12) finalni kondenzator, 13) kolona za odparavanje etina (acetilena).

Dakle, etin (acetilen) se, posle sušenja u koloni (1), meša u mešaču (2) i smeša uvodi u cevni kontakti aparat (3). Cevi aparata su napunjene sa katalizatorom, a u međucevnom prostoru cirkuliše fluid, koji održava konstantnu temperaturu u cevima. Smeša para-gas iz reaktora (3) se dovodi u skruber (4), gde se vrši uklanjanje hlorovodonika orošavanjem sa vodom, a u narednom skruberu (5) taj proces se vrši uz pomoć 10%-tnog rastvora NaOH. Sirovi vinil-hlorid se suši u koloni (6), koja je napunjena sa čvrstim alkalijama, a zatim hladi i šalje u rektifikacionu kolonu (8). Nakon toga se vrši finalna kondenzacija u kondenzatoru (12).

Vinil-hlorid se prerađuje u polimerne materijale: polivinil-hloridne plastične mase, sintetička vlakna, kaučuke i lakove.

Na slici XIII-26., prikazano je dobijanje vinil-hlorida hidrochlorovanjem etina (acetilena):



Sl. XIII-26. Blok-šema dobijanja vinil-hlorida hidrochlorovanjem etina (acetilena).

Pitanja i zadaci:

1. Navesti fizičko-hemijske karakteristike sinteze metanola iz CO i vodonika.

Odgovor:

U reakciji ugljenik(II)-oksida (CO) i vodonika bez prisustva katalizatora ne nastaje metanol. Određena jedinjenja koja su sposobna da usmere reakciju CO i H₂ u stranu obrazovanja metanola su oksidi cinka i bakra. Katalizatori koji zadovoljavaju industrijske uslove dobijaju se iz cink-oksida i hrom-oksida CrO₃ (cink-hromni) i iz soli bakra i cinka sa dodatkom aluminijum-oksida (cink-alumo-bakarni). Cink-hromni katalizatori su aktivni na 380-400°C, a bakarni već na 250°C. Katalizatori se mogu zatrovati sumpornim jedinjenjima; osetljiviji katalizatori na ta jedinjenja su bakarni katalizatori. Pri uslovima optimalnim za sintezu metanola, sirovi metanol sadrži do 5% vode i raznih organskih jedinjenja (među njima formaldehid, dimetil-etar, više alkohole). Prema tome, sinteza metanola je složena reakcija. Posle kvalitativne ocene o položaju ravnoteže $\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$ na osnovu LeŠateljegovog principa, vratite se na kvantitativne podatke o ravnoteži (to su izračunati podaci koji ne uzimaju u obzir sporedne reakcije). Zavisnost ravnotežne koncentracije metanola od pritiska na 350°C i stehiometrijskom odnosu reagenasa skoro je linearna, naročito u oblasti visokih pritisaka. Na 300-350°C i pritisku od 1MPa metanol se praktično ne obrazuje. Nešto više prinose metanola je moguće dobiti samo pri povišenom pritisku. Upoređujući sintezu amonijaka i metanola primećujete da su one slične. Ali sinteza metanola je za razliku od sinteze amonijaka složena reakcija. Promena temperature i pritiska i odnosa reagenasa ne utiče samo na položaj ravnoteže nastajanja metanola nego i na druge reakcije. Tako najveći prinos metanola prema proračunima se dobija pri stehiometrijskom sastavu polazne gasne smeše. Međutim, saglasno eksperimentalnim podacima, pri tom sastavu polazne smeše sirovi metanol sadrži više primesa od onih pri korišćenju viška vodonika, tj. do povećanja (do određene vrednosti) odnosa H₂:CO smanjuje prinos sporednih proizvoda. Za razliku od jednostavnih, povratnih i egzotermnih reakcija prinos metanola na određenoj temperaturi, na datom katalizatoru postaje maksimalan. Prema tome razmatrana reakcija je složena, povratna (sa nepovoljnim položajem ravnoteže), egzotermna i heterokatalizovana.

2. 2,8 g CO i 0,4 g H₂ uneto je u sud zapremine 5 dm³. Na temperaturi od 300°C uspostavila se ravnoteža $\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$. U ravnotežnoj smeši je nađeno 2,6 g metanola. Izračunati vrednost K_c i K_p za ovu ravnotežu.

Rešenje:

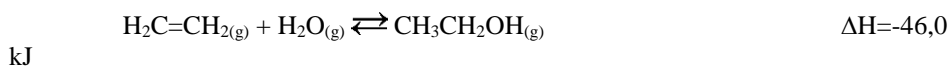
$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]^2} = \frac{\frac{2,6 \cdot \frac{1}{32} \text{ mol}}{5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}}{\left(\frac{2,8 \cdot \frac{1}{28} - 2,6 \cdot \frac{1}{32}}{5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} \right) \cdot \left[\frac{\left(0,4 \cdot \frac{1}{2} - 2 \cdot 2,6 \cdot \frac{1}{32} \right) \text{ mol}}{5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} \right]^2} = 0,077 \text{ m}^6 \text{ mol}^{-1}$$

$$K_p = K_c(\text{RT})^{\Delta n} = 0,077 \cdot (8,314 \cdot 573)^{-2} = 3,393 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-2}$$

3. Navesti fizičko-hemijske karakteristike direktne hidratacije etilena.

Odgovor:

Na 300°C i stehiometrijskom odnosu reagenasa stepen prevođenja etilena u etanol (bez razmatranja sporednih reakcija) prema reakciji:



Pri povišenju pritiska stepen prevođenja etilena u etanol (u %) se povećava:

Pritisak, MPa	4,9	7,9	9,8	14,7
Ravnotežni stepen prevođenja C ₂ H ₄ , %	6,7	10,3	12,5	18,3

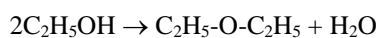
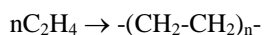
Pri 7,9 MPa i stehiometrijskom sastavu reakcione smeše stepen prevođenja etilena u etanol pri povećanju temperature se smanjuje:

Temperatura, °C	150	200	250	300	350
Ravnotežni stepen prevođenja C ₂ H ₄ , %	65,0	38,7	21,4	10,3	5,6

Pri povećanju odnosa H₂O:C₂H₄ stepen prevođenja etilena u etanol se povećava (na 7,9 MPa i 290°C):

Odnos H ₂ O:C ₂ H ₄	0,6	0,8	1,0
Ravnotežni stepen prevođenja C ₂ H ₄ (%)	8,5	10,2	11,6

Kao katalizator direktne hidratacije etilena služi fosforna kiselina na nosaču sa razvijenom površinom, npr. na alumo-silikatnom katalizatoru krekina. Na tom katalizatoru reakcija protiče dovoljnom brzinom na oko 300°C. Polazna jedinjenja i nastali etanol se na toj temperaturi nalaze u gasovitom stanju – pa je to heterokatalizovana reakcija. Fosforna kiselina postepeno isparava, a aktivnost katalizatora opada. Vrše se istraživanja na katalizatorima koji nemaju taj nedostatak. Među njima spada volfram-oksidi WO₃ koji je neisparljiv na uslovima sinteze etanola. Na fosfornokiselom katalizatoru se ne isključuju u potpunosti sporedne reakcije. Od sporednih reakcija najznačajnije su polimerizacija etilena, nastajanje dietil-etra i acetaldehida:





Pri većoj polimerizaciji etilena obrazuju se smole. One se odlažu u porama katalizatora i za oko mesec dana toliko smanje aktivnost da se on mora sagoreti i dodatno impregnirati nosač fosfornom kiselinom. Brzina hidratacije etilena raste sa povećanjem koncentracije reagujućih jedinjenja, ali pri određenom pritisku vodene pare fosforna kiselina je pojačano apsorbuje čime se koncentracija kiseline smanjuje i brzina ukupne reakcije se smanjuje. Zavisnost prinosa etanola (po izreagovanom etilenu) od temperature i vremena kontaktiranja je ista kao i za sve složene reakcije. Sa povećanjem temperature brzina hidratacije etilena u etanol raste, prinos alkohola dostiže maksimum na 300°C i zatim se smanjuje zbog relativnog ubrzavanja sporednih reakcija. Vreme kontaktiranja je oko 20 s.

4. Koje su osobine formaldehida? Kako se on dobija iz metanola? Izračunati koji se deo metanola mora oksidovati po reakciji



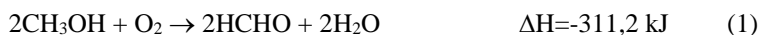
a koji deo po reakciji



Da bi proces protekao autotermički (ne računajući gubitke toplote u atmosferu). Uporediti vaš rezultat sa eksperimentalnim podacima: po reakciji (1) 55% metanola se oksiduje, a 45% dehidrogenuje po reakciji (2). Izračunajte procenat metanola u toj smeši i uporedite rezultat sa podacima o njegovoj eksplozivnosti.

Odgovori i rešenja:

Formaldehid se kondenzuje na -19°C i atmosferskom pritisku. Sa vodom obrazuje hidrat. Odlikuje se veoma velikom reaktivnošću zahvaljujući prisustvu karbonilne grupe u molekulu koja je povezana sa dva atoma vodonika. Lako se polimerizuje (za sprečavanje visokog stepena polimerizacije u rastvor koji sadrži 40% (zapr.) HCHO se dodaje malo metanola). Formaldehid je otrovan (primenjuje se kao sredstvo za nagrizanje ljuske semena za klijanje da bi brže proklijalo, i za dezinfekciju skladišta za povrće i staklenih bašti. Formaldehid nastaje u dovoljno značajnom prinosu pri nepotpunoj oksidaciji metana, npr. na temperaturi od oko 500°C prinos formaldehida po izreagovanom metanu iznosi oko 35%. Takvi rezultati dobijaju se pri razblaženju gasovite smeše velikom količinom metana i vremenom reakcije ne većim od 1s. Izuzimajući skupoću sirovina taj način se smatra neekonomičnim i zbog teškoće razdvajanja proizvoda reakcije i velike zapremine cirkulirajućih gasova. U industriji formaldehid se dobija iz metanola. Pri zagrevanju smeše metanola i vazduha u prisustvu bakra (u vidu rešetki) ili srebra (istaloženog na plovuću) obrazuje se formaldehid sa prinosom oko 90%:



Na 1 mol oksidovanog metanola izdvaja se 155,6 kJ toplote. Novi, gvozdено-bakarni katalizator je aktivniji od srebrnog i bakarnog. Predeo eksplozivnosti smeše metana sa vazduhom je 5-15% (zapr.), zato se reakcija izvodi sa velikim viškom vazduha, što otežava izdvajanje konačnog proizvoda. Pri zagrevanju metanola u odsustvu vazduha na istim katalizatorima on se dehidrogenuje:



Na 1 mol izreagovanog metanola apsorbuje se 85,7 kJ toplote. Moguće je uskladiti obe, pomešavši metanol sa tolikom količinom vazduha da toplota izdvojena pri reakciji (1) bude u potpunosti apsorbovana reakcijom (2).

$$\varphi \cdot 155,6 = (1-\varphi) \cdot 85,7 \Rightarrow 85,7 = 241,3\varphi \Rightarrow \varphi = 35,52\%$$

\Rightarrow Da bi taj proces bio autotermičan 35,52% metanola treba da bude oksidovano po reakciji (1), a 64,48% dehidrogenovano po reakciji (2). U praksi, oko 20% metanola više, oksiduje se po reakciji (1). Prema tome u praksi je 55% metanola oksidovano po reakciji

$$(1) \text{ i to zahteva } \frac{55 \cdot \frac{1}{2}}{100 + \frac{55}{2} \cdot \frac{1}{0,21}} = 11,91\% \text{ kiseonika u polaznoj gasnoj smeši, odnosno da}$$

$$\text{ta smeša sadrži } \frac{100}{100 + \frac{55}{0,42}} = 43,30\% \text{ metanola što je van granica eksplozivnosti}$$

smeše metanol-vazduh (dok ako bi proces bio autotermičan smeša bi

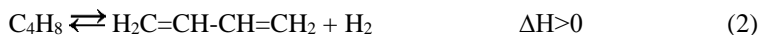
$$\text{sadržavala } \frac{100}{100 + \frac{35}{2} \cdot \frac{1}{0,21}} = 54,54\% \text{ metanola).}$$

Reakcije (1) i (2) su praćene sporednim reakcijama: dehidrogenovanjem, hidrogenovanjem i većim stepenom oksidacije metanola; nastaju CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ i druga jedinjenja. Provodeći ove dve reakcije zajedno, ne samo da se dobija gas sa visokom koncentracijom formaldehida nego se i smanjuje obrazovanje sporednih proizvoda, naročito proizvoda potpunije oksidacije metanola. Maksimalni prinos formaldehida (96%) dobija se na temperturi oko 600°C i vremenu kontaktiranja 0,01s. Pri povećanju pritiska prinos HCHO se smanjuje jer se ravnoteža reakcije (2) pomera ulevo.

5. Koji su optimalni uslovi proizvodnje 1,3-butadiena i n-butana?

Odgovor:

Koristeći zakonitosti upravljanja složenim povratnim reakcijama sa nepovoljnim položajem ravnoteže sledeće reakcije:



treba izvoditi uz cirkulaciju (kruženje) neizreagovanih polaznih jedinjenja u zatvorenom ciklusu. Pri izboru optimalnih uslova odlučujuće značenje ima izbor katalizatora. Optimalna temperatura dehidratacije n-butana u butilene (reakcija 1) je 570°C. Pri vremenu kontaktiranja oko 4 h i navedenoj temperaturi u reakciju stupa oko 40% n-butana. Od te količine prevodi se u butilene samo 80%. Reakciju (2) dehidrogenovanja n-butilena treba izvoditi pri sniženom pritisku koji se postiže razblaženjem gasa vodenom parom. Vodena para igra ulogu nosača toplote koja je neophodna za odigravanje endotermne reakcije, i sprečava taloženje čvrstih proizvoda na katalizatoru. Optimalna temperatura pri dehidrogenovanju butilena iznosi 630°C; pri tom selektivnost katalizatora iznosi oko 85%. Veća selektivnost (94%) je zabeležena kod nedavno predloženog kalcijum-nikl-fosfatnog katalizatora. Pri dehidrogenovanju butilena dobija se gas koji

sadrži do 25% (mas.) 1,3-butadiena. Za izvođenje heterokatalizovanih reakcija koje se odvijaju uz taloženje smole i čvrstih jedinjenja na katalizatoru, celishodno je primeniti reaktore sa pokretnim katalizatorom, npr. onakvim kao pri katalitičkom krekingu. Katalizator iz reaktora ulazi u regeneratore gde gori koks. Vreo regenerisani katalizator se vraća u reaktor. Endoterman proces dehidrogenovanja protiče na račun toplote koja je unesena u reaktor sa katalizatorom. Dehidrogenovanje butilena se izvodi u reaktorima sa nepokretnim slojem katalizatora, jer u uslovima velikog viška vodene pare katalizator se retko regeneriše.

6. Koji je glavni nedostatak procesa dobijanja etina iz CaO i C?

Odgovor:

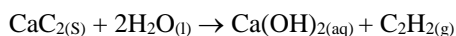
Toplotni efekat ove endotermne reakcije



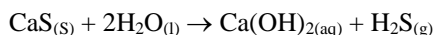
je velik, pri čemu značajna količina elektroenergije se utroši na zagrevanje i topljenje početne šihite. Reakcija između kalcijum-oksida i ugljenika protiče brzo samo pri visokim temperaturama što uslovljava veće gubitke toplote (utrošak elektroenergije na dobijanje 1t etina iznosi do 11500 kWh); velike su i investicije. Međutim, taj metod ima i pozitivnih strana. Koristeći njega odmah se dobija koncentrovani etin (više od 99% C₂H₂), neophodan za organske sinteze. Zahvaljujući nizu usavršavanja (povećanje peći, prelaz na zatvorene aparate neprekidnog dejstva, korišćenje izdvojenog CO, automatizacija proizvodnje) potrošnja elektroenergije pri proizvodnji CaC₂ se smanjuje, a uslovi rada, premda su veoma teški, olakšani. Rast dobijanja prirodnog gasa i nafte pojačava interes o problemu njihovog hemijskog iskorišćenja. Istina, put od parafinskih ugljovodonika do etina nije lak. Ali sprovedena istraživanja dozvoljavaju zaključiti o ekonomskoj efikasnosti proizvodnje etina iz naftnih ugljovodonika. Danas se oba metoda nastavljaju da razvijaju i usavršavaju.

7. Tehnički kalcijum-karbid, koji se koristi u industriji, osim kalcijum-karbida sadrži takođe CaS i različite primese nerastvorne u vodi. Obradom 1,382 g tog karbida viškom vode izdvaja se 470,4 cm³ gasa (pri n.u.). Propuštanjem dobijenog gasa kroz zakišeljani rastvor CuSO₄ nastaje 0,096 g taloga. Izračunati sastav tehničkog karbida (u %). Mr(CaS)=72; Mr(CuS)=96; Mr(CaC₂)=64.

Rešenje:



n₁



n₂

$$n_1 + n_2 = \frac{470,4 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0,021 \text{ mol}; \quad n_2 = \frac{0,096}{96 \text{ g mol}^{-1}} = 0,001 \text{ mol CaS}$$

$$\Rightarrow n_1 = 0,02 \text{ mol CaC}_2 \Rightarrow m_1(\text{CaC}_2) = 1,28 \text{ g} \Rightarrow \omega(\text{CaC}_2) = 92,62\%$$

$$m_2(\text{CaS}) = 0,072 \text{ g} \Rightarrow \omega(\text{CaS}) = 5,21\%$$

8. Navesti fizičko-hemijske karakteristike reakcije dobijanja etina iz metana.

Odgovor:

Pri zagrevanju metana i drugih ugljovodonika do veoma visokih temperatura (piroliza) obrazuje se gasovita smeša u kojoj se nalaze vodonik, eten i drugi alkeni, etin i viši alkini, aromatični ugljovodonici i neizreagovani metan. Takođe se dobija čađ (gar). Mnogobrojnost proizvoda ukazuje na to da je proces složen. On uključuje očigledno niz reakcija koje protiču kako paralelno tako i posledično. Izdvojimo iz njih reakciju obrazovanja etina:



Ta reakcija je endotermna i povratna. Izračunavanjem je dobijena sledeća zavisnost ravnotežnog stepena prevođenja metana u etin pri atmosferskom pritisku (ne uračunavajući sporedne reakcije) od temperature:

Temperatura, °C	727	927	1127	1327	1527	1727
Ravnotežni stepen prevođenja CH ₄ , %	1,5	11,8	46,2	84,0	96,5	99,9

Etin se pri zagrevanju razlaže. Reakcija razlaganja etina je egzotermna i protiče bez promene broja molova gasova:



Brzina reakcija (1) i (2) se povećava pri povišenju temperature, ali na 1200-1500°C brzina reakcije (1) je znatno veća od brzine reakcije (2). Saglasno zakonitostima upravljanja složenim reakcijama, postoji temperatura i dužina odigravanja reakcije pri kojima prinos intermedijernog proizvoda (etina) dostiže maksimum - to je oko 1500°C i 0,004 s. Na temperaturama ispod 1000°C brzina razlaganja etina je veoma mala što odgovara očuvanju etina obrazovanog na visokoj temperaturi tj. "zamrzava" ravnotežu.

9. Navedite osnovne postavke dobijanja sirćetne kiseline od acetaldehida.

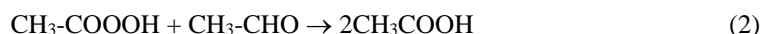
Odgovor:

Prema u literaturi navođenim proračunima cena sirćetne kiseline, dobijene iz butana, odgovara svega 70% od njene cene dobijene iz acetaldehida, međutim, metoda oksidovanja acetaldehida zadržava svoj značaj, naročito pri zajedničkom dobijanju sirćetne kiseline i njenog anhidrida.

Prvi proizvod oksidacije acetaldehida je peroksirćetna kiselina:



Peroksosirćetna kiselina je nestabilna i razlaže se već na 50°C. U prisustvu katalizatora (mangan-acetata) ona oksiduje acetaldehid:



Sumiranjem obe jednačine dobijamo:



Istovremeno protiču i sporedne reakcije koje vode ka obrazovanju mravlje kiseline, estara i drugih proizvoda. Reakcija (3), kao i druge reakcije oksidacije, je egzotermna, praktično nepovratna, složena i heterogeno katalizovana. Da bi nju usmerili na stranu obrazovanja sirćetne kiseline potreban je katalizator koji treba jednako da ubrzava kako prvu tako i drugu reakciju. Ako prva reakcija protiče brže od druge, dolazi do nakupljanja peroksidirćetne kiseline, njenog razlaganja uz izdvajanje kiseonika i oksidacije acetaldehida do CO_2 i H_2O (pri tom je moguće obrazovanje eksplozivne smeše). U cilju otklanjanja opasnosti reakcija (3) se neophodno izvodi sa velikim viškom acetaldehida. Temperatura reakcije (3) mora biti takva pri kojoj se u reakcionoj smeši ne nagomilava peroksidirćetna kiselina i da brzina sporednih reakcija bude minimalna; to je oko 50-80°C. Pri 0,3 MPa i navedenoj temperaturi proces protiče u tečnoj fazi. Kao oksidans koristi se vazduh ili kiseonik. Kao što se vidi iz fizičko-hemijske karakteristike reakcije, neophodno je veoma strogo poštovati optimalni režim. Odstupanja od tog režima ne samo da snižuju prinos konačnog proizvoda, nego mogu dovesti i do eksplozije. Naročito pažljivo treba održavati zadanu temperaturu. Međutim reakcija ide uz izdvajanje značajne količine toplote, pa zato u reaktoru - cilindričnom sudu - se postavlja nekoliko hladnjaka. Prinos sirćetne kiseline po tom postupku dostiže 98%.

XIV UVOD U TEHNOLOGIJE MAKROMOLEKULARNIH JEDINJENJA

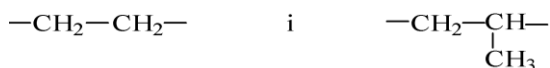
XIV 1. Uvod

Prirodna i sintetička makromolekularna jedinjenja, među koja spadaju: celuloza, kaučuk, plastične mase, hemijska vlakna, lakovi, lepkovi, koža i dr., imaju veoma važnu ulogu u tehnologiji raznih materijala i delova. Prirodna i sintetička makromolekularna jedinjenja mogu biti: elastična ili krta, tvrda ili meka, prozirna ili neprozirna, a ponekad mogu imati neočekivano dobre osobine. Na primer, da imaju čvrstoću čelika pri maloj gustini, dobru elastičnost, dobru toplotnu i zvučnu izolaciju, hemijsku stabilnost prema agresivnim elektrolitima itd. Odgovarajuća univerzalnost osobina, uporedo sa dobrom obradivošću u raznim formama i oblicima, omogućuje široku primenu ovih materijala u mašinskoj industriji, radio i elektrotehnici, atomskoj industriji, i drugim oblastima nauke i tehnike. Skoro da se ne može zamisliti dalji progres u ovim granama industrije, bez daljeg razvoja tehnologije ovih materijala. Makromolekularna jedinjenja vrlo pouzdano štite metale od korozije, naročito ako se celi agregati oblože folijom od plastičnih masa, prekriju tankim slojevima lakova ili emajla.

XIV 2. Osobine, klasifikacija i metodi dobijanja makromolekularnih jedinjenja

XIV 2.1. Opšta zapažanja o makromolekularnim jedinjenjima

Tipična odlika polimera je ogromna dimenzija molekula (makromolekuli) iz kojih su oni sagrađeni. U makromolekulima su stotine i hiljade atoma vezanih jedan sa drugim, pa se molekulska masa kreće od desetine hiljada, preko stotinu hiljada pa do milion jedinica. Makro molekuli su sagrađeni iz višestruko ponovljenih jednodimenzionalnih grupa atoma - elementarnih karika (monomera) lanca. Broj elementarnih karika, uvedenih u sastav makromolekula, naziva se stepen polimerizacije (n). Broj n, u formuli polimera, pokazuje koliko je molekula monomera sjedinjeno u makromolekulu. Dakle, struktura jedne karike lanca - monomera, na primer polietena i polipropena je sledeća:

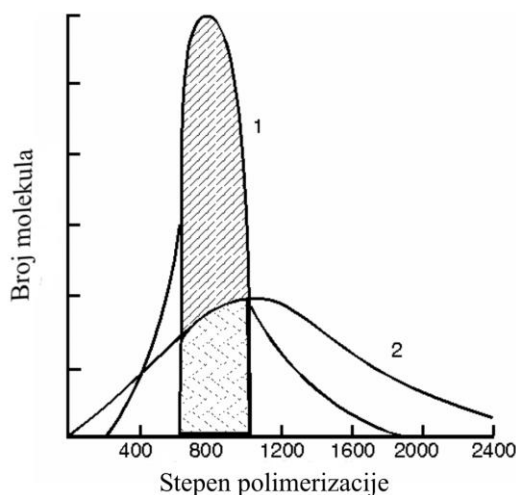


a odgovarajućeg polimera - makromolekula, kako sledi:



Makromolekularna jedinjenja se razlikuju od monomera, kako po spoljašnjem izgledu, tako i po osobinama. Pošto se sastoje od velikog broja karika, koje određuju dužinu lanca makromolekula, broj takvih karika se naziva stepen polimerizacije (n). Stepem polimerizacije (n) se povećava u toku reakcije i može dostići znatnu vrednost. U isto vreme, (n) predstavlja srednju vrednost, tj. u bilo kojem momentu procesa

polimerizacije ili polikondenzacije u dobijenom jedinjenju imamo smešu čestica sa različitom molekulskom masom. Tako, na primer, kod nitroceluloze (vidi sl.XIV-1., krivu 1) i kod polistirena (kriva 2), srednji stepen polimerizacije iznosi 800, ali je količina molekula sa takvim stepenom polimerizacije kod nitroceluloze tri puta veći, nego kod polistirena (išrafirani deo na sl.XIV-1.). Te iste krive raspodele pokazuju da je maksimalni stepen polimerizacije kod nitroceluloze 1700, a kod polistirena ima još mnogo molekula sa stepenom polimerizacije većim od 2400.



Sl. XIV-1. Raspodela molekula različite dužine: 1) nitroceluloza, 2) polistiren.

Prema tome, makromolekularna jedinjenja predstavljaju složenu smešu molekula različitog stepena polimerizacije. Zato se bilo koji polimer može okarakterisati prosečnom molekulskom masom. Kako sledi, molekulska masa polimera (M) je ravna proizvodu molekulske mase elementarnog monomera (m) i stepena polimerizacije (n):

$$M = m \cdot n \quad (\text{XIV } 1.)$$

Inače, makromolekularna jedinjenja karakterišu neke zajedničke osobine. Ona su, po pravilu, teško rastvorna jedinjenja, tako da rastvorljivost opada sa povećanjem mase makromolekula. Ako postoji, rastvaranje ide obično vrlo sporo i njemu prethodi bubrenje, u trenutku kada molekuli rastvarača prodiru u masu rastvaranog polimera. Dobijeni rastvori su obično viskozni, i više puta prevazilaze viskozitet koncentrovanih rastvora niskomolekularnih jedinjenja.

Polimeri su neisparljivi i nemaju jasno izraženu temperaturu topljenja: pri pregrevanju oni se postepeno razmekšavaju i tope, a mnogi polimeri se razlažu bez topljenja.

Ogromna molekulska masa i odgovarajuće sile međumolekulskog dejstva, razlog su za visoku čvrstoću i plastičnost polimera. U polimerima, pored kristalinih oblasti, postoje oblasti sa nesređenom strukturom, tj. amorfne oblasti. Normalno je očekivati, da se sa povećanjem udela kristalinih oblasti, povećava čvrstoća i otpornost na udar. Hemijska vlakna su kristalična i odlikuju se visokom čvrstoćom, dok je kaučuk amorfne strukture i plastičan je.

Zbog mogućih transformacija iz kristalne u amorfnu-staklastu strukturu, važna karakteristika makromolekularnih jedinjenja je njihov odnos pri zagrevanju. U zavisnosti

od temperature, amorfna makromolekularna jedinjenja se mogu naći u tri stanja: staklastom, viskoznom (plastičnom) i elastičnom. Pri promeni temperature ta stanja mogu prelaziti iz jednog u drugo:

zagrevanje \rightleftharpoons staklasto \rightleftharpoons elastično \rightleftharpoons viskozno \rightleftharpoons hlađenje

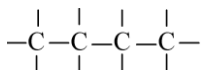
gde su t_r , t_s i t_t - temperature razmekšavanja, stakljenja i viskoznog tečenja. Izmena stanja neposredno utiče na osobine polimera, i ima važnu ulogu pri preradi i korišćenju polimernih materijala. Zato se polimeri dele na termoplastične i termoreaktivne. Termoplastični se mogu višekratno razmekšavati pri zagrevanju, a otvrdnjavati pri hlađenju. Termoreaktivni polimeri se zagrevanjem tope, ali se zatim makromolekuli međusobno vezuju poprečnim mostovima, obrazujući polimer koji odmah očvršćava - postaje netopiv i nerastvoran.

Polimere karakteriše prisustvo kovalentnih veza, koje sjedinjavaju elementarne karike u makromolekul (unutar molekulske interakcije), i nevalentnih veza, koje su uslovljene među-molekularnim interakcijama. Međumolekulske interakcije se odnose, najčešće, na obrazovanje vodoničnih veza u poliamidima, koje i određuju visoku temperaturu topljenja odgovarajućih polimera.

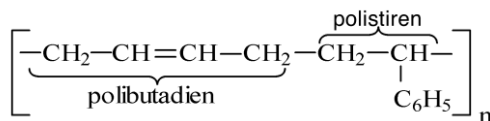
XIV 2.2. Klasifikacija makromolekularnih jedinjenja

Klasifikacija se izvodi po nekom obeležju: po poreklu, hemijskom sastavu osnovnog lanca, po strukturi makromolekula, metodu dobijanja itd. Po poreklu razlikujemo prirodne, veštačke i sintetičke polimere. Veštački polimeri se dobijaju hemijskom preradom prirodnih polimera, a sintetički - sintezom monomera. Po hemijskom sastavu osnovnog lanca, delimo ih na one sa ugljeničnim lancem, heterolancem i elementarnoorganske.

Karbolančani polimeri sadrže u glavnom lancu karike od ugljenikovih atoma:



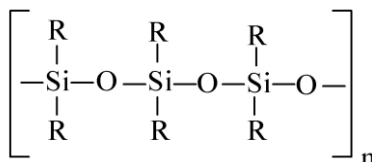
Građenje istih od glavnog lanca se nadomešta atomima vodonika, halogena, alkilnom ili hidroksilnom grupom. Kao primeri karbolančanih polimera mogu se navesti: polietilen $[-CH_2-CH_2-]_n$, politetrafluoretilen $[-CF_2-CF_2-]_n$, polibutadienstirenov kaučuk:



POLISTIREN

Heterolančani polimeri sadrže u glavnom lancu osim atoma ugljenika i atome kiseonika ili azota, silicijuma, fosfora, sumpora i drugih elemenata. Ovde, uglavnom, spadaju sledeći polimeri: celuloza, belančevine, poliuretani, poliamidi - na primer kapron $[-CO-(CH_2)_5-NH-]_n$ itd.

Elementarnoorganski polimeri ne sadrže ugljenik u glavnom lancu, ali u bočnoj grani sadrže ugljovodonične grupe koje su označene sa (R). Tako su, na primer, silicijumorganski polimeri - silikoni:



Takvi polimeri su termostabilniji nego karbolančani i heterolančani.

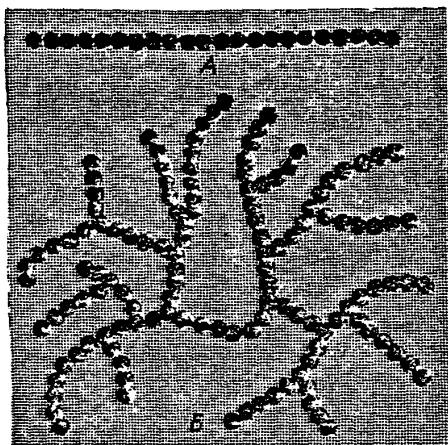
Po strukturi, razlikuju se linearni, razgranati i trodimenzionalni polimeri.

Makromolekuli linearne strukture imaju nerazgranati lanac koji odgovarati sa odnosom dužine prema poprečnom preseku 1000:1. Svaka elementarna karika (A) takvog molekula je vezana samo sa druge dve, tj. lanac ima oblik -A-A-A-... Dozvoljava se da pritom molekuli mogu biti postavljeni izvan prave linije, čak i u vidu spirale.

Polimeri sa linearnom strukturom, pri srednjem stepenu polimerizacije (n), po pravilu, su elastični, lako se tope i rastvaraju u organskim rastvaračima. Linearnu strukturu imaju makromolekuli polietilena, a i niz drugih termoplastičnih polimerizacionih smola.

Razgranati makromolekuli imaju dug glavni lanac, s kojim su sjedinjene bočne grane (sl.XIV-2.). U ovim makromolekulima, elementarna karika može biti vezana sa dve, tri ili četiri susedne karike. Polimeri sa razgranatim makromolekulom, po pravilu, su nelastični, pri zagrevanju omekšavaju, teže se tope, a u rastvorima bubre. Kao za takav polimer može da posluži prirodni polimer skrob (ili celuloza) $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$, čija se struktura vidi sa sl.XIV-2.

Prosečna molekulska masa makromolekula skroba sa linearnom strukturom iznosi nekoliko stotina hiljada, a sa razgranatom strukturom nekoliko miliona jedinica.



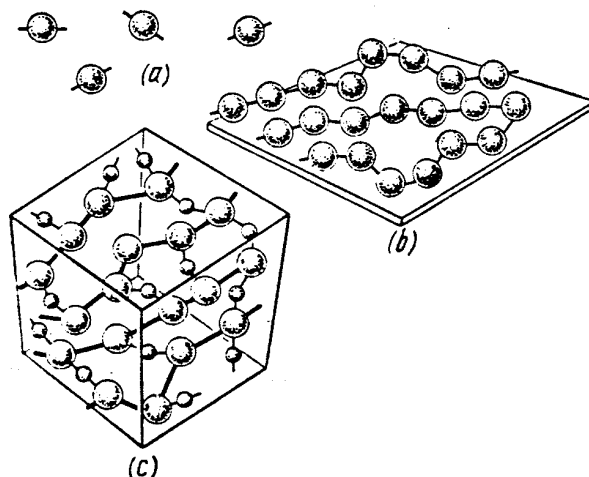
Sl. XIV-2. Struktura molekula skroba:

A - makromolekul sa linearnom strukturom,

B - makromolekul sa razgranatom strukturom.

Makromolekuli sa trodimenzionalnom strukturom (sl.XIV-3.), se dobijaju kao rezultat povezivanja linearnih i razgranatih lanaca poprečnim hemijskim vezama. U

zavisnosti od stepena grananja, oni su tvrdi ili elastični, pri povišenim temperaturama se ne tope. Nerastvorni su u bilo kojem rastvaraču, a samo u nekim slučajevima može doći do blagog bubrenja. Kao primer, možemo navesti fenol-formaldehidne smole i niz drugih polikondenzacionih smola.



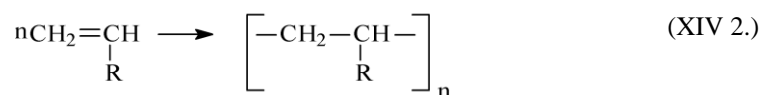
Sl. XIV-3. Veza među monomerima u molekulu polimera:

- a) monomeri, b) polimer sa linearnom strukturom,
- c) polimer sa trodimenzionalnom - prostornom strukturom.

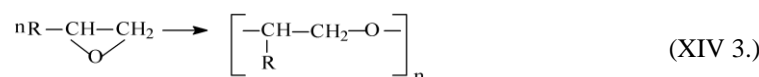
XIV 2.3. Metodi dobijanja raznih polimera

XIV 2.3.1. Polimerizacija

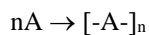
Po metodu dobijanja, razlikuju se polimerizacioni i polikondenzacioni polimeri. Polimerizacijom se naziva reakcija sjedinjavanja monomera, koji sadrži deljivu vezu, u makromolekul polimera. Polimerizacija teče na račun raskida raspoloživih veza (reakcija XIV 2.) ili otvaranjem ciklusa (reakcija XIV 3.), ali bez stvaranja bilo kakvih niskomolekularnih jedinjenja, već se stvaraju makromolekuli, koji imaju jednaki sastav, kao i polazni monomer:



gde je R: -CH₃, -OH, -Cl, -CN i dr.

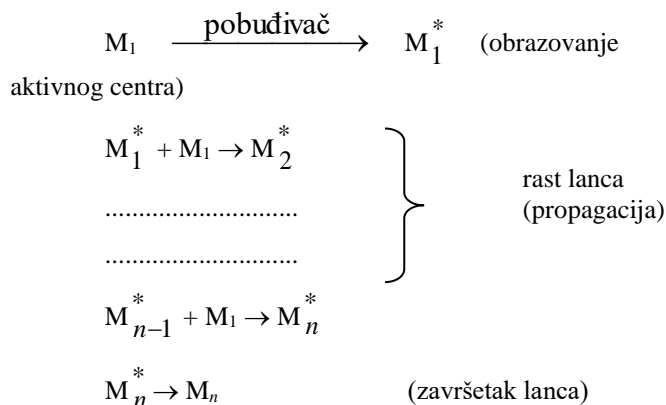


Uopšteno posmatrano, šema polimerizacije glasi:



gde je [-A-] elementarna karika lanca, a (n) stepen polimerizacije.

Polimerizacija teče po lančanom mehanizmu reakcije, ili pak, kao stupnjevita polimerizacija. Lančana polimerizacija se sastoji iz tri elementarne reakcije: pobuđivanje procesa (obrazovanje aktivnog centra), rasta lanca (propagacije) i završetka lanca:



Aktivni centri lančane polimerizacije su radikali - elektroneutralne čestice s nesparenim elektronima, ili, pak, joni. Do stvaranja radikala dolazi pod dejstvom: povišene temperature (termička polimerizacija), kvantna svetlost (fotohemijaska), ozračivanjem γ -zracima (radijaciona), pomoću inicijatora (hemijski nestabilnih materija - peroksida, vodonik-peroksida i dr.) itd.

Na stvaranje aktivnih jona, pri jonskoj polimerizaciji, utiču katalizatori: kiseline, halogenidi metala, metaloorganska jedinjenja, odnosno katalizatori koji sa monomerom grade katalitički kompleks - koji disocijacijom daju jone i izazivaju rast lanca. Za ovu svrhu se, najčešće koristi smeša katalizatora tipa $[AlR_3 \cdot TiCl_4]$, gde je R-radikal.

Stupnjevita polimerizacija se odvija na račun premeštanja unutar molekula monomera atoma vodonika ili drugih grupa, uz njegov postepen prelaz u dimer, trimer itd.

Brzina polimerizacije (u_p) i srednja molekulaska masa (M_r), zavisi od: koncentracije monomera i inicijatora, aktivnosti i tipa katalizatora, karaktera rastvarača, temperature, pritiska itd. Pri povišenju temperature, raste broj elementarnih reakcija, povećava se brzina obrazovanja aktivnih centara, što izaziva ubrzanje reakcije i rast lanca. Međutim, u isto vreme, dolazi do brzog završetka lanca.

Mnogobrojni metodi polimerizacije se mogu podeliti na četiri grupe:

1. polimerizacija u masi (bločni metod),
2. polimerizacija u rastvorima,
3. polimerizacija u emulzijama,
4. kapljuća (biserna) polimerizacija (suspenziona).

Polimerizacija u masi je najprostija po metodu odvijanja. Po ovom postupku, polimerizacija monomera protiče u tečnoj ili gasovitoj fazi u prisustvu inicijatora (katalizatora) i drugih neophodnih supstanci u reaktoru, vodeći strogo računa o regulaciji temperature. Polimer se dobija u vidu bloka, tj. u vidu komada koji ima oblik suda, pa se zbog toga ovaj metod i naziva bločnim metodom. Nedostatak metoda je složenost oko regulacije temperature po masi relativno velikog viskoziteta, što se obično rezultuje

nehomogenošću komada. Za polimerizaciju u bloku, primenjuju se reaktori sa periodičnim i kontinuiranim radom. Primenjeno mešanje, donekle, obezbeđuje optimalni temperaturni režim i dobijanje homogenog polimera u vidu zrna ili granula. Ove teškoće oko uspostavljanja stabilnog temperaturnog režima su u vezi sa sledećim fenomenima: u prvom stadijumu procesa, raspadom inicijatora, potrebno je stvoriti aktivne centre i inicirati stvaranje polimera, pa je potrebno izvesno predgrevanje; ali odmah potom, kada se već propagira rast lanca, kada reakcija teče sa izdvajanjem toplote, masu je potrebno hladiti. Međutim, zbog toga što dobijeni polimer ima malu toplotnu provodljivost, u toku procesa dolazi do nejednakog odvođenja toplote, što dovodi do neravnomerne polimerizacije. Inače, po ovom metodu se dobija polistiren, polietilen, poliakrilati, butadienov kaučuk i dr.

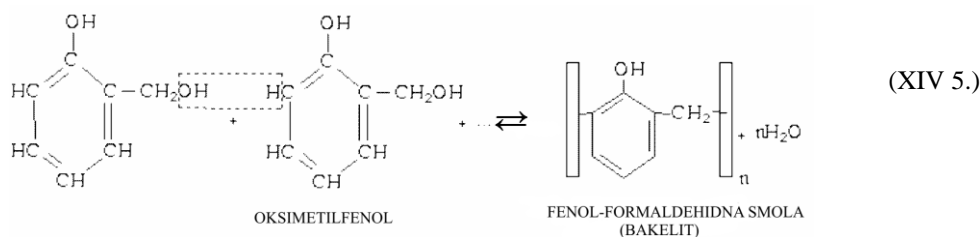
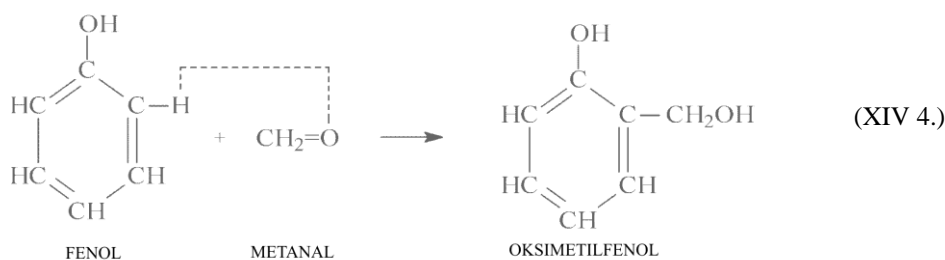
Polimerizacija u rastvorima je moguća, ako je u rastvaraču rastvorljiv monomer i polimer ili samo monomer. U prvom slučaju, dobija se lak, a u drugom nerastvorni talog polimera, koji se odvaja od tečne faze i suši. Polimerizacija se izvodi u reaktorima sa potpunim mešanjem, a regulacija temperature se vrši pomoću direktno ugrađenog zmijastog hladnjaka. Pri polimerizaciji u rastvorima, molekulska masa i brzina zavise od koncentracije monomera i inicijatora, a takođe i od prirode rastvarača. Međutim, polimeri nemaju optimalne fizičko-hemijske osobine pošto se ne može potpuno ukloniti rastvarač. Ovaj metod omogućuje dobijanje polimera homogenih po sastavu, ali obično manje molekulske mase, nego pomoću drugih metoda. Ipak, metod se koristi za proizvodnju sintetičkih lakova i lepkova. Tako se dobija polivinil-acetat, polivinil-hlorid i polivinil-acetilen u metanolu.

Polimerizacija u emulzijama ima veoma široku primenu. Emulziona polimerizacija se sastoji u tome što se prethodno pomešaju monomer, u vodi rastvoren inicijator, emulgator i neki drugi dodaci, a potom se sve to dobro promeša do formiranja stabilne emulzije. Voda, koja predstavlja disperznu sredinu, mora biti pažljivo očišćena od primesa, koje bi, eventualno, mogle da utiču na stabilnost emulzije i tok procesa polimerizacije. Emulzija se, potom, zagreva do potrebne temperature za polimerizaciju monomera. Brzina procesa je veća nego kod polimerizacije u masi, a dobijeni polimer ima veću molekulsku masu. Reakciona smeša se, po pravilu, sastoji iz više komponenata. Smeša sadrži 30-60% monomera, vode 50-80%, a ostalo su inicijatori i emulgatori. Emulgatori su obično sapuni ili soli sulfonske kiseline, a imaju zadatak da snize površinski napon na granici faza monomer-voda, da obezbede ravnomernu distribuciju monomera i stabilnu emulziju. Važna prednost emulziona polimerizacije se sastoji u lakoći regulacije temperature i većoj brzini procesa (nekoliko časova ili minuta umesto jednog dana u bločnom metodu). Osim toga, disperzna sredina je voda, a dobija se sitnozrni produkt, pogodan za dalju preradu. Ovim metodom se industrijski dobija polietilen, polipropilen, polivinil-hlorid, polistiren, kaučuk i dr. Zapaženo je da pH sredine utiče na brzinu polimerizacije, a takođe i na osobine proizvoda. Osim toga, na kinetiku procesa i stepen polimerizacije budućeg polimera utiče temperatura, vreme procesa, količina inicijatora, količina i karakter emulgatora, mešanje i dr. Nedostatak ovog metoda je što postoji mogućnost zagađenja polimera sa emulgatorom.

Pri kapljućoj - odnosno suspenzionoj polimerizaciji, koriste se inicijatori nerastvorni u vodi, ali rastvorni u monomeru. Polimerizacija teče u krupnim kapima monomera (dimenzija 0,5 -3 mm), što olakšava odvajanje i čišćenje dobijenog polimera. Polimerizacija protiče samostalno u svakoj kapi, koja predstavlja svojevrsni rezervoar monomera, a što obezbeđuje lako odvođenje toplote. Obrazovani polimer sa velikom molekulskom masom se taloži u vidu čvrstih čestica, nerastvornih u vodi, najčešće sferičnog oblika.

XIV 2.3.2. Polikondenzacija

Pod polikondenzacijom se podrazumeva hemijska reakcija, pri kojoj se od dva ili više molekula (monomera) spajanjem dobijaju višemolekulski polimeri, uz izdvajanje sporednih proizvoda, na primer, vode, alkohola i dr. Dobijeni proizvod se na taj način zgušnjava - kondenzuje, pa otud i naziv polikondenzacija. Od supstanci dobijenih polikondenzacijom, obično se ne mogu više izdvojiti polazne supstance. Krajnja formula dobijenog proizvoda, razlikuje se od formule polaznih supstanci.



Izdvajanje niskomolekularnih materija se vrši na račun funkcionalnih grupa monomera (OH, NH₂, COOH i dr.), a uslovljava reverzibilnost reakcije polikondenzacije - koju karakteriše konstanta ravnoteže (K) i konstante brzine direktne (k₁) i obrnute reakcije (k₂). Polikondenzacijom se dobijaju fenol-formaldehidne smole (bakelit), karbamidne smole, poliamidna vlakna itd. Tako, na primer, polikondenzacijom fenola i formaldehida, u prisustvu katalizatora, dobija se plastična masa – bakelit (reakcija XIV 5.).

Ako reakcija ide pri višku formaldehida i u prisustvu alkalnog katalizatora, obrazuje se termoreaktivni produkt - smola, a pri višku fenola i u kiseljoj sredini - termoplastična smola.

U zavisnosti od prirode polaznog monomera i primenjenog metoda, polikondenzacija može biti ravnotežna (povratna) ili nepovratna. Normalno je očekivati da većom brzinom teče nepovratna polikondenzacija. Kod reverzibilne brzina procesa raste pri brzom uklanjanju sporednih produkata iz zone reakcije. U procesu polikondenzacije, molekulska masa polimera konstantno raste i povećava se viskozitet reakcione sredine. Istovremeno, smanjuje se pokretljivost obrazovanog makromolekula i otežava odvođenje sporednih produkata, što vodi ka usporenju, a zatim i zaustavljanju procesa. Da bi se sprečilo usporenje te reakcije, povećava se temperatura u cilju sniženja viskoziteta sistema. Podizanje temperature se vrši pažljivo, vodeći računa o isparljivosti reagujućih komponenata, termičkoj stabilnosti monomera i obrazovanog polimera i

zadanoj molekulskoj masi. U uslovima ravnoteže molekulska masa može biti veća pri nižoj temperaturi. Prema tome, polikondenzaciju treba, najpre, izvoditi pri povišenoj temperaturi - da bi se postigla željena brzina procesa, a zatim se temperatura postepeno smanjuje - kako se reakcija približava ravnoteži, pa se tako dobije i produkt sa većom molekulskom masom, koja, takođe, zavisi od vremena.

Kao što je već napomenuto, polikondenzacija se izvodi u prisustvu katalizatora, a i bez katalizatora. U industriji se polikondenzacija izvodi u rastopu, rastvoru i na površini deobe faza.

Polikondenzacija u rastopu se koristi, ako se polazne supstance i polimer mogu naći u rastopljenom stanju duže vreme bez razlaganja. Ovim postupkom se dobijaju poliamidi visokog kvaliteta.

Polikondenzacija u rastvoru se realizuje u slučajevima ako su monomeri i dobijeni polimer rastvorni u rastvaraču ili se bar rastvaraju polazne komponente. Polikondenzacija u rastvoru teče velikom brzinom i sa visokim stepenom polikondenzacije, međutim, složena je regeneracija rastvarača i čišćenje dobijenog polimera. Inače, stepen polikondenzacije (x_p) zavisi od konstante ravnoteže (K) i koncentracije niskomolekularnih jedinjenja u polaznoj smeši (C) i izražava se jednačinom:

$$\bar{x}_p = \sqrt{K/C} \quad (\text{XIV 6.})$$

Polikondenzacija na površini deoba faza se odvija u dvema nemešivim tečnostima, u kojima su, ponaosob, rastvoreni monomeri. Najčešće se kao rastvarači koriste voda i ugljovodonici. Ovaj način polikondenzacije teče sa ogromnom brzinom, pa je moguće dobijanje vlakna i folije neposredno na granici deobe faza. Proces se ubrzava tako što se kontinualno odvođe produkti iz zone reakcije.

Postoji još i postupak otvrdnjavanja polimera, pod kojim se podrazumeva prevođenje linearno-razgranatih polimera u trodimenzionalne, a to se postiže zagrevanjem, ozračivanjem ili dejstvom posebnih reagenasa, koji su u stanju da reaguju sa aktivnim delovima molekula, nekim drugim postupcima. Tako na primer, mnoge polikondenzacione smole otvrdnjavaju pri zagrevanju sa heksametilentaaminom (urotropinom), koji se razlaže na formaldehid i amonijak. Nešto slično se postiže i sa γ - i β -zračenjem.

XIV 3. Proizvodnja celuloze i njena primena

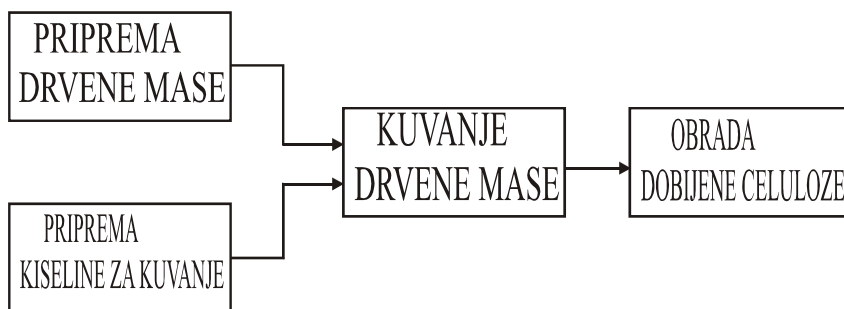
XIV 3.1. Sirovine za proizvodnju celuloze

Celuloza je jedno od najrasprostranjenijih makromolekulskih prirodnih jedinjenja. Ona je glavni sastavni deo drveta i ostalog rastinja. Inače, celuloza predstavlja linearni polisaharid $[C_6H_{10}O_5]_n$, čija molekulska masa varira od 50000 do nekoliko miliona jedinica. Osnovna sirovina za dobijanje celuloze je drvo. Suvo drvo, u zavisnosti od vrste, sadrži 40-60% α -celuloze (celuloze, koja je nerastvorna u 17,5-18%-tnom vodenom rastvoru NaOH na 293 K), a ostatak čine druge organske materije (hemiceluloza, lignin, smola, belančevine, boje itd.) i mineralni deo (0,3-1,1%). Analiza elementarnog sastava drveta pokazuje da apsolutno suvo drvo sadrži oko 50% C, 6,3% H, 43,6% O i 0,1-0,2% N. Molekulska težina tehničke celuloze se kreće od 50000-150000 jedinica.

Proizvodnja celuloze od drveta je zasnovana na mogućnosti odvajanja pratećih materija od dosta hemijski stabilne celuloze, putem njihovog prevođenja u rastvor. U zavisnosti od upotrebljenih reagenasa, metodi proizvodnje celuloze se dele na tri grupe: kiseli, alkalni i kombinovani. Najrasprostranjeniji postupak dobijanja celuloze je sulfadni, koji se sastoji u obradi drveta vrelim rastvorom kalcijum-hidrogensulfita. Postoji i sulfatni postupak, koji se izvodi u alkalnom rastvoru natrijum-hidroksida uz dodatak natrijum-sulfida. Sulfatni postupak je prilagođen bilo kojoj vrsti drveta, te stoga još uvek ima primenu.

Glavni tehnološki stadijumi dobijanja celuloze su: 1) priprema drvene mase, 2) priprema vrelih rastvora, 3) kuvanje drvene mase, 4) obrada dobijene celuloze (čišćenje, klasifikacija, obogaćivanje, beljenje, sušenje i rezanje na listove). Drvo se priprema tako što se iseče na kratke komade (0,075-3,2 m), očisti od kore i zatim usitni testerama na komadiće dužine 15-30 mm i debljine 3 mm. Priprema rastvora i kuvanje drveta, bitno se razlikuje u zavisnosti od upotrebljenih reagenasa.

Na slici XIV-4., data je blok-šema za opšti postupak dobijanja celuloze:



Sl. XIV-4. Blok-šema za postupak dobijanja celuloze.

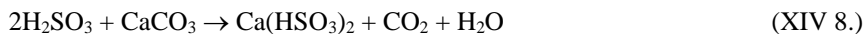
XIV 3.2. Postupci dobijanja celuloze

XIV 3.2.1. Sulfadni postupak proizvodnje celuloze

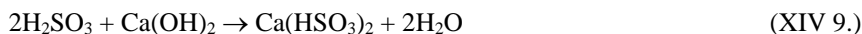
Glavni procesi prerade, sastoje se u pripremi kiseline za kuvanje i kuvanje drvene mase. Rastvor za kuvanje se priprema propuštanjem očišćenog pećnog gasa, dobijenog prženjem sumpora ili pirita, kroz apsorpcione komore, napunjene sa krečnjakom i orošene vodom. Pošto pećni gas sadrži neke štetne primese, posebna pažnja se posvećuje prečišćavanju gasova. Gas mora biti očišćen od jedinjenja selena, arsena, SO_3 , prašine, nesagorelog sumpora itd. Prisustvo ovih primesa narušava normalan tok procesa kuvanja celuloze i pogoršava njene osobine. Naročito štetan uticaj pokazuje selen, koji pri kuvanju deluje katalitički na oksidaciju hidrogensulfitnih rastvora sa prelazom SO_3^{2-} u SO_4^{2-} . Prema tome, količina selena u piritu ne sme biti veća od 0,012%, a u sumporu - 0,03%. Očišćen i ohlađen gas do 303-308 K se propušta kroz kolone za apsorpciju, gde proizilazi apsorpcija SO_2 i obrazovanje sumporaste kiseline:



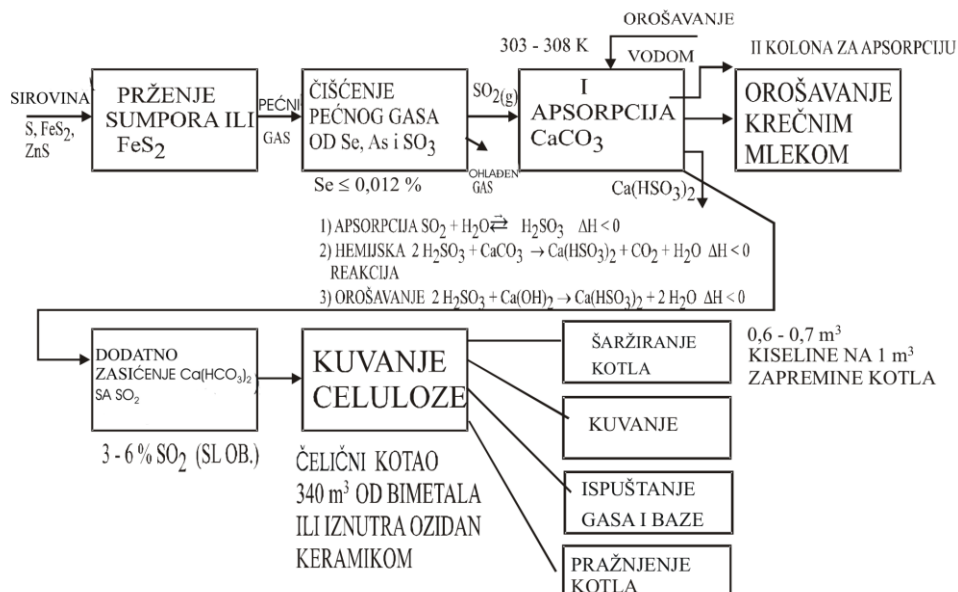
Odmah, zatim, dolazi do interakcije sa kalcijum-karbonatom, uz obrazovanje kalcijum-hidrogensulfita:



U drugoj komori se orošavanje vrši krečnim mlekom, pa se dobija:

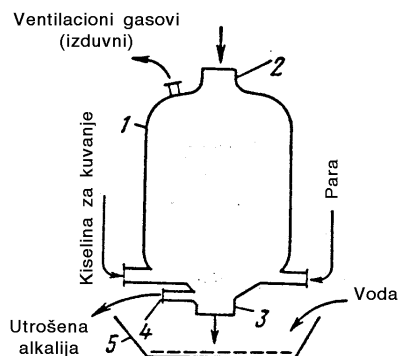


Dobijena kiselina se dodatno zasićuje sa sumpor-dioksidom, koji se uklanja u procesu kuvanja. Pripremljena kiselina, tako, sadrži 3-6% slobodnog SO₂ (sl.XIV-5.):



Sl. XIV-5. Operativna šema dobijanja kiselih rastvora.

Kuvanje celuloze se odvija u čeličnim kotlovima periodičnog dejstva, kapaciteta 340 m³ i više (sl.XIV-6.). Kotao je izrađen od bimetala ili je iznutra ozidan keramikom i kiselinsko-otpornim betonom. Period kuvanja traje 6-12 časova i sastoji se od operacija: 1) šaržiranje kotla; 2) kuvanje; 3) ispuštanje gasa i baze; 4) pražnjenje kotla. Kotao se kroz gornje grlo puni sa drvnom masom, a kroz donji bočni deo se uvodi kiselina u količini 0,6-0,7 m³ na 1 m³ zapremine kotla. Podizanjem nivoa kiseline odozdo prema vrhu kotla, omogućuje se istiskivanje vazduha, a zatim se kotao hermetički zatvara i počinje proces kuvanja, uvođenjem pregrejane pare i zagrevanjem sadržaja do 378-383 K.



Sl. XIV-6. Šema kotla za kuvanje celuloze:

- 1) telo kotla, 2) grlo za punjenje drvenom masom, 3) izduvna cev,
- 4) otvor za ispuštanje baze, 5) korito.

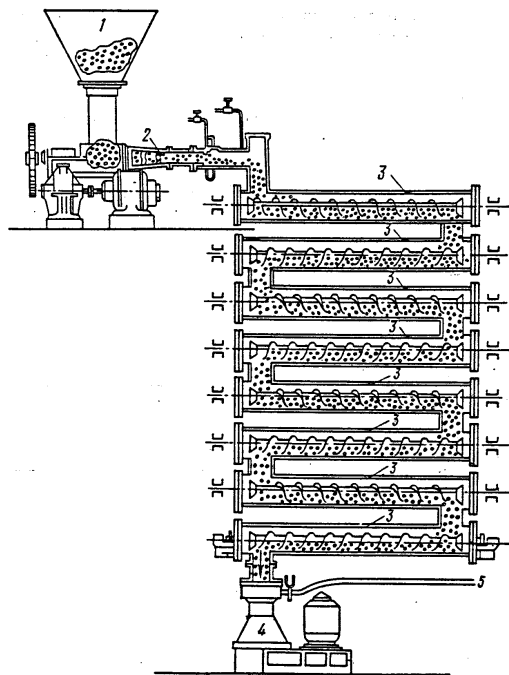
U kotlu se drvo napari i nadoji kiselinom. Sumpor-dioksid i hidrogensulfit počinju da reaguju sa ligninom već na 343 K, obrazujući lignosulfonsku kiselinu i njene kalcijumove soli. Dalje se temperatura postepeno podiže do 408-420 K, pri pritisku 0,5-0,7 MPa. Tada, kalcijumove soli i lignosulfonska kiselina prelaze u rastvor. Istovremeno, hidrolizuje i prelazi u rastvor veći deo hemiceluloze, pa se u bazi povećava sadržaj šećera. Interakcija lignina sa sumporastom kiselinom i hidrogensulfitom je heterogena oksido-redukciona reakcija, koja teče postepeno, uz oksidaciju SO_3^{2-} u SO_4^{2-} i redukciju lignina.

Brzina delignifikacije proporcionalna je višku SO_2 u rastvoru za kuvanje i povećava se približno dva puta sa povećanjem temperature za 10 K. Brzo zagrevanje i visoka temperatura ubrzavaju proces, ali se pri tome smanjuje kvalitet celuloze koji se ocenjuje upravo po sadržaju lignina (supstance, koja celulozi daje čvrstoću). Ako sadržaj lignina nadmašuje 3%, celuloza je tvrda, a pri manje od 2% meka. U toku kuvanja gasovi iz kotla se ispuštaju nekoliko puta i usmeravaju na apsorpciju SO_2 gasa. Kada se završi kuvanje, pritisak u kotlu se snizi do 0,3 MPa i sav sadržaj u kotlu se izruči preko izduvne cevi u korito (5). Celuloza se ispira, razblažuje vodom do sadržaja 1-1,2% i transportuje u odeljenje za čišćenje, gde se, pomoću filtra-hvatača čvorića, odstojnika i sita za sortiranje, čisti od čvorića neprokuvanog drveta i mineralnih zagađenja.

Celuloza, koja je namenjena za proizvodnju belog papira i hemijsku preradu, upućuje se na beljenje i obogaćivanje. Beljenje se vrši obradom celuloze oksidansima: hlorom, rastvorima natrijum-hipohlorita, vodonik-peroksidom i dr. Bela celuloza se, zatim, obogaćuje obradom razblaženim rastvorom NaOH (12%-tnim rastvorom na 293 K ili 1%-tnim rastvorom pri ključanju). U toku beljenja i obogaćivanja u rastvor prelazi znatan deo zaostalog lignina, hemiceluloze, smolastih materija i mineralnih primesa. Time se povećava sadržaj celuloze do 92-97%. Zatim se celuloza brižljivo ispere, iscedi i osuši do sadržaja vlage 6-12%, formira se platno koje se reže na listove i otprema za dalju upotrebu i tržište.

U cilju intenzifikacije procesa kuvanja celuloze, povećava se koncentracija SO_2 i hidrogensulfita u vreloj kiselini, primenjuje prinudna cirkulacija kiseline u kotlu. Time se

povećava proizvodnost reaktora, povećava prinos celuloze i čvrstoća komada na njenoj osnovi.



Sl. XIV-7. Cevni aparat za kvanje celuloze:

- 1) bunker, 2) pužasti transporter-šaržer, 3) cevi za kvanje sa puževima, 4) mehanizam za pražnjenje, 5) izduvna cev.

XIV 3.2.2. Sulfatni postupak proizvodnje celuloze

Sulfatni metod proizvodnje, pri kojem se drvo kuva, u alkalnom rastvoru ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$), omogućava preradu bilo koje drvenaste mase, piljevine od obrade drveta, itd. Time se znatno proširuje sirovinska baza za ovu vrstu industrije. Dobro je razrađen sistem za regeneraciju baze, uz njeno postepeno vraćanje u proces proizvodnje, čime se može do dozvoljenog minimuma smanjiti zagađenje vode, koje je relativno veliko kod sulfatnog metoda.

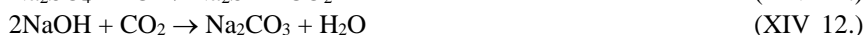
Danas se sve šire primenjuje kontinualni proces kvanja. U tu svrhu, primenjuju se reaktori u vidu kotla ili cevi sa kontinualnim dovodom sirovina i odvodom produkata, sa dnevnom proizvodnjom 300-400 tona celuloze. Aparati za kvanje, u zavisnosti od vremena boravka sirovine, mogu se podeliti na dve grupe: aparate u kojima se iver nalazi do 4 časa, i reaktor za brzo kvanje, sa vremenom boravka do jednog časa. Na sl.XIV-7., prikazan je višeceveni aparat, koji ima od dve do osam cevi, dužine 6-10 m i prečnika 300-1200 mm.

Dakle, unutar svake cevi rotira puž, koji služi za transport sirovina kroz cevi. Baza i para, koji obezbeđuju kvanje, dodaju se preko ventila, koji su raspoređeni na gornji deo prve i druge cevi za kvanje. Uslovi kvanja su sledeći: pritisak 0,8-1,2 MPa, temperatura 443-463 K, vreme 4-6 časova.

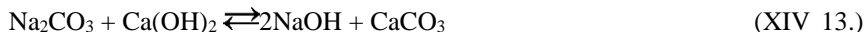
Ako se sulfatni postupak izvodi kuvanjem u alkalnom rastvoru, onda se dobija bela baza. Glavni reagensi pri kuvanju su NaOH i Na₂S, koji hidrolizuje po jednačini:



Kao i kod sulfitnog postupka, u procesu kuvanja lignin, hemiceluloza i druge primese prelaze u rastvor, koji nosi naziv crna baza. Ona se lako odvaja od celuloze pri izlivanju iz reaktora. Ovaj rastvor se uparava do 35% vlažnosti, a da bi se potpomoglo uklanjanje alkalija dodaje se natrijum-sulfat (otuda i naziv "sulfatni postupak"), a zatim se progrijava u pećima. Organski deo baze tada sagori, a sulfat se redukuje ugljenikom do sulfida:

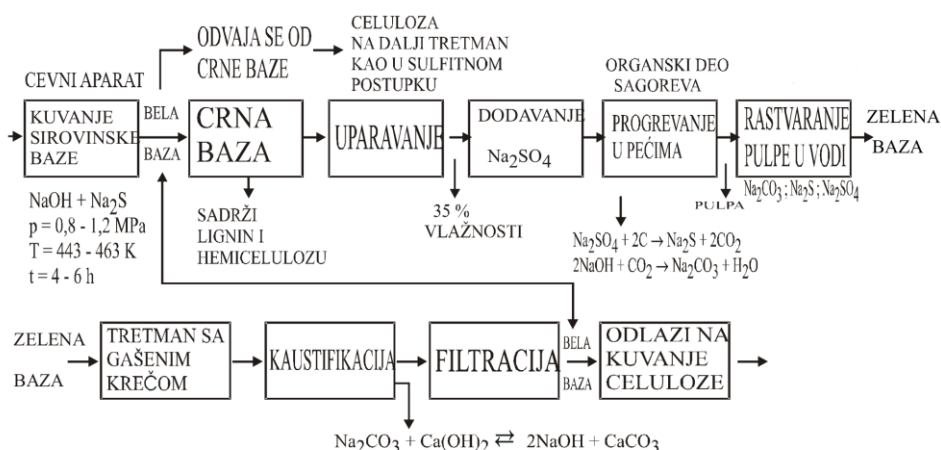


Kao rezultat ovih procesa dobija se pulpa, koja se sastoji od Na₂CO₃, Na₂S, Na₂SO₄. Pulpa se rastvara u vodi i dobija se zelena baza, koja posle ključanja u gašenom kreču (kaustifikacija) i filtracije (bela baza), ponovo dolazi na kuvanje celuloze:



Dalji proces obrade celuloze je isti, kao i kod sulfitnog postupka.

Na slici XIV-8., data je blok-šema za sulfatni postupak proizvodnje celuloze:



Sl. XIV-8. Blok-šema za sulfatni postupak proizvodnje celuloze.

Sulfatni postupak ima prednosti, zbog mogućnosti regeneracije glavnog reagensa, što doprinosi minimalnom zagađenju vode. Na drugoj strani, sulfatnim postupkom, na jednu tonu celuloze stvara se 10-12 tona teško rastvorne sulfatne baze. Iz gasova i baza izvlači se niz važnih proizvoda. Iz gasova se dobija sulfatno ulje (smeša cimola i terpentinskih ugljovodonika) sulfatni sapun itd. Iz sulfatnih baza šećera, koji se dobija hidrolizom hemiceluloze, proizvodi se etil-alkohol u količini 80-90 lit. na 1 t dobijene celuloze.

Bez obzira na postupak dobijanja, celuloza se koristi za dalju preradu. Hemijskom preradom, kojom se, inače nerastvorna celuloza u običnim rastvaračima prevodi u lako preradiva jedinjenja - proste i složene estre. Prosti estri celuloze (metilceluloza, etilceluloza itd.) se dobijaju dejstvom alkilirajućih materija - halogenidnih alkila, alkohola - na alkilcelulozu. Ova supstanca se koristi za dobijanje plastičnih masa i

drugih materijala. Etilceluloza se koristi za izolaciju električnih kablova, umesto olova. Tehnički važne složene estre celuloze (nitrocelulozu, acetilcelulozu) dobijamo obradom kiselinama, anhidridima itd. Oni se primenjuju u proizvodnji hemijskih vlakana, plastičnih masa, eksploziva i dr.

XIV 4. Proizvodnja plastičnih masa

XIV 4.1. Plastične mase kao kompozicioni materijali

U plastične mase spada široka grupa materijala, čije su osnovne komponente prirodni ili sintetički polimeri, koji imaju sposobnost da pri povišenoj temperaturi i pritisku prelaze u plastično stanje, a nakon hlađenja očvrstnu i očuvaju zadani oblik. Mnoge plastične mase su, zapravo kompozicioni materijali, u sastav kojih, osim vezujućih smola - polimera, ulaze razne druge materije: punioci, plastifikatori, stabilizatori, podmazujuće materije, pigmenti i boje, dodaci za otvrdnjavanje. Svaka od ovih komponenta daje plastičnoj masi određene osobine.

Vezujuća smola je važan sastavni deo plastičnih masa, jer omogućava vezivanje svih komponenta u monolitnu celinu, pridajući smeši plastičnost, sposobnost oblikovanja, elektroizolaciona, antikorozijska i druga važna svojstva. Primenjene smole se međusobno razlikuju po nizu obeležja. Po poreklu se dele na prirodne i sintetičke. Ipak, sintetičke smole čine više od 90% svih smola, koje se primenjuju u proizvodnji plastičnih masa. Po postupku dobijanja, razlikuju se polimerizacijom i polikondenzacijom smole. Po osobinama, u zavisnosti od njihovog postupka prerade u komade, smole se dele na termoplastične i termoreaktivne. Sadržaj smole u kompozitu plastične mase iznosi 40-50%. Međutim, mnoge plastične mase sadrže skoro samo smolu, bez punioca i ostalih dodataka.

Punioci su čvrste materije, koje se dodaju s ciljem da plastična masa dobije dobre osobine u eksploataciji: čvrstoću, toplotnu stabilnost, itd., ali se pri tom smanjuje koroziona stabilnost i cena. Istovremeno, punioci povećavaju otpornost na gorenje i stabilnost prema vodi, ulepšavaju spoljašnji izgled i poboljšavaju dielektrične osobine. Kao punioci, obično se primenjuju jeftini organski i neorganski materijali: praškovi, vlakna, slojeviti materijali, staklena vlakna, papir, azbest, grafit, kvarcno brašno, barijum-sulfat, kaolin, talk itd. Punioci čine 60 tež.% od plastične mase. U zavisnosti od vrste i sadržaja punioca, plastične mase se klasiraju i nose određene nazive. U plastične mase bez punioca spadaju: polietilen, polipropilen, viniplast, polistiren, organsko staklo, teflon, poliamidi, poliformaldehid itd. Kada se umesto čvrstog punioca koristi vazduh, dobija se penasta plastika: penoplast, poroplast, penopolistiren, penopoliuretan itd. Kada se kao punioci koriste praškasti materijali, imamo fenoplast, fenolit, dekorozit, aminoplast itd. Ako se punioci dodaju kao vlaknasti materijal, na primer celuloza, azbestno i stakleno vlakno itd, onda se dobijaju: fibrplastika, faolit, azborezol, presmaterijali itd. Kada su punioci lisnati materijali (tkanina, papir, drveni špon itd.), onda se dobijaju: pertinaks, tekstolit, azbotekstolit i dr.

Plastifikatori su tečne, slabo isparljive organske materije, podudarne sa smolom (smola se rastvara u plastifikatoru), koje snižavaju temperaturu i samim tim olakšavaju izradu delova raznih oblika. Plastifikatori, takođe, utiču na mehaničke osobine i povećavaju izdržljivost delova od plastične mase. Povećanje sadržaja plastifikatora smanjuje zateznu čvrstoću polimera, kao i čvrstoću na sabijanje. Međutim, plastifikatori znatno povećavaju čvrstoću na udar (žilavost) i sposobnost na rastezanje. Kao plastifikatori se koriste ftalati (alkilftalati), alkilfosfati, arilfosfati, ricinusovo ulje i dr.

Podmazujuće materije se dodaju u kompoziciju plastične mase, s ciljem da se olakša vađenje gotovih delova iz kalupa (radi sprečavanja lepljenja uz zidove). Za ovu svrhu se, uglavnom, koriste soli stearinske kiseline i voskovi.

Materije za otvrdnjavanje omogućavaju prelaz smole u netopivo i nerastvorno stanje. Suština procesa otvrdnjavanja se sastoji u opšivanju linearnih lanaca makromolekula u trodimenzionalnu formu sa poprečnim vezama. Kao otvrdnjivači, primenjuju se, uglavnom, poliamini i druge materije u zavisnosti od prirode polazne smole (dikarbonska kiselina, diamini, sumpor itd). Na primer, heksametilentaamin (urotropin) izaziva prelaz nekih plastičnih masa (fenol-formaldehidnih, epoksidnih i dr.) u netopivo stanje.

Boje - organske ili mineralne materije, daju plastičnoj masi željeno obojenje. Boje moraju biti: mešive sa plastičnom masom ili rastvorljive u polimeru, termički stabilne i stabilne na svetlost, nerastvorne u vodi; kako u procesu dobijanja delova, tako i u uslovima eksploatacije.

U plastične mase se, često, dodaju i drugi dodaci u malim količinama: stimulatori koji obezbeđuju otvrdnjavanje sa željenom brzinom pri nižoj temperaturi; stabilizatori, koji obezbeđuju očuvanje prvobitnih osobina plastičnih masa za duže vreme; biološki dodaci (fangicidi) radi obezbeđenja od dejstva mikroorganizama i dr.

Plastične mase se koriste kao konstrukcioni materijali pri izradi raznih delova mašina, aparata, pribora, koji su predodređeni za rad u uslovima dužeg korozionog dejstva agenasa. Gustina plastične mase se kreće od 0,01 (kod porozne i penaste plastike) do 2,2 g/cm³. Neke plastične mase imaju mali koeficijent trenja, a druge, suprotno, poznate su kao frikcioni materijal. Plastične mase imaju dobre dielektrične osobine i malu toplotnu provodljivost, koja je za 100-500 puta manja nego kod metala. Mnoge plastične mase su negorive - samogasive, a neke su optički providne.

U isto vreme, plastične mase imaju niz nedostataka, od kojih je najvažniji, u poređenju sa metalima, niska termostabilnost. Naime, većina plastičnih masa ne može izdržati temperaturu iznad 423 K, osim teflona (do 673 K). Osim toga, plastične mase podležu starenju, koje se manifestuje oksidacijom, potamnjenjem, sniženjem tvrdoće i jačine na kidanje. U najvažnije plastične mase spadaju: polietilen, polistiren, polivinilhlorid, polimetilmetakrilat, fluoroplasti i dr.

XIV 4.2. Postupci dobijanja plastičnih masa

U zavisnosti od hemijskog sastava smola, sve plastične mase se dele na četiri klase:

1. Plastične mase na bazi makromolekula, dobijenih lančanom polimerizacijom. U ovu klasu pripadaju: plastične mase na bazi polimera etilena i njegovih raznih proizvoda, polimera estara etilenkarbonske kiseline i dr.

2. Plastične mase na bazi makromolekulskih jedinjenja, dobijenih polikondenzacijom i stepenastom polimerizacijom. U ovu klasu spadaju: fenol-aldehidne smole (fenoplasti), amido- i amino-formaldehidne smole (aminoplasti), silikoni, poliestri i dr.

3. Plastične mase koje sadrže prirodne hemijski modificovane polimere: prosti i složeni estri celuloze (celuloid, celon i etrol), belančevinaste materije (na primer, galit) i dr.

4. Plastične mase na bazi prirodnih i naftenovih asfalta.

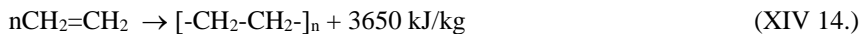
Postoji mogućnost da se dobiju plastične mase mešovitojg karaktera, tj. sa sadržajem smole pojedinih klasa i tako dobije materijal sa raznovrsnim osobinama.

XIV 4.2.1. Polimerizacioni polimeri i plastične mase na bazi istih

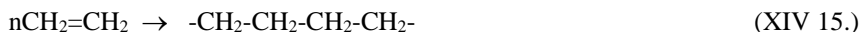
Najpoznatiji polimerizacioni polimeri su: polietilen, polipropilen, polistiren, polivinil-hlorid, politetrafluoretilen, poliakrilati, polivinil-acetat i drugi. Plastične mase na bazi tih smola su termoplastične, sadrže malo punioca, imaju dobre dielektrične osobine, visoku stabilnost prema agresivnim sredinama, dobru udarnu žilavost (isključujući polistiren), lako i brzo se oblikuju raznim metodama (presovanje, livenje, ekstruzija, naduvavanje, vakuumsko formovanje, štampanje, varenje, mehanička obrada). Otpadak se može ponovo prerađivati u delove. Nedostaci su što ova klasa plastičnih masa popušta pod naprežanjem, ima nisku toplotnu stabilnost i brzo stari.

Polietilen $[-CH_2-CH_2-]_n$. Sirovina za proizvodnju polietilena je etilen, koji se dobija pirolizom naftinih derivata ili krekovanjem propana i butana na 1073 K u cevnom reaktoru. Za polimerizaciju se primenjuje etilen visoke čistoće 99,99%, zato što prisustvo primesa doprinosi ranijem završetku propagacije lanca i odgovarajućem smanjenju molekulske mase.

U industriji se polietilen dobija na tri načina: 1) polimerizacija na 473-543 K i visokom pritisku 130-250 MPa, u prisustvu 0,008% O₂ kao inicijatora; 2) polimerizacija u rastvoru na 403 -443 K i srednjem pritisku 3,5-4 MPa, u prisustvu oksidnih katalizatora (oksida hroma i vanadijuma); 3) polimerizacija pri atmosferskom ili malom pritisku 0,5-0,8 MPa, pri temperaturi 343-353 K, u sredini naftnih ugljovodonika, pri potpunom odsustvu vlage i kiseonika, korišćenjem kompleksnih katalizatora na bazi metaloorganskih jedinjenja $[Al(C_2H_5)_3+TiCl_4]$. Polietilen, dobijen na dva poslednja načina, ima strogo linearnu strukturu, molekulsku masu do 140000 jedinica, visok stepen kristaličnosti (do 93%) i temperaturu razmekšavanja za 20 K veću, nego polietilen dobijen na visokom pritisku, koji ima razgranatu strukturu (stepen kristaličnosti 40-60%, molekulsku masu do 45000). Polimerizacija etilena na visokom pritisku teče po lančanom - radikalnom mehanizmu, sa izdvajanjem znatne količine toplote:

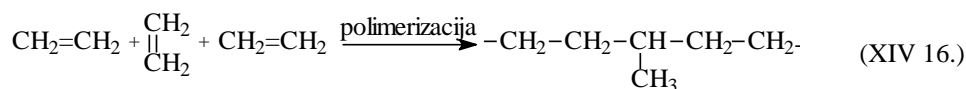


Polietilen niskog pritiska ima, uglavnom, linearnu strukturu:

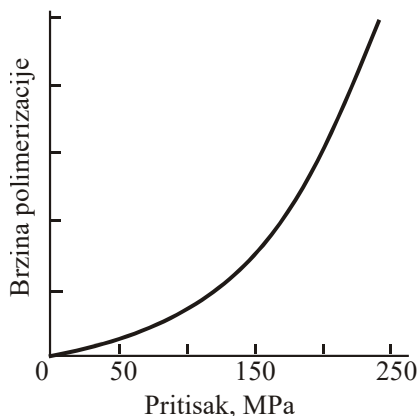


polietilen

Međutim, polietilen visokog pritiska ima neregularnu - razgranatu strukturu:



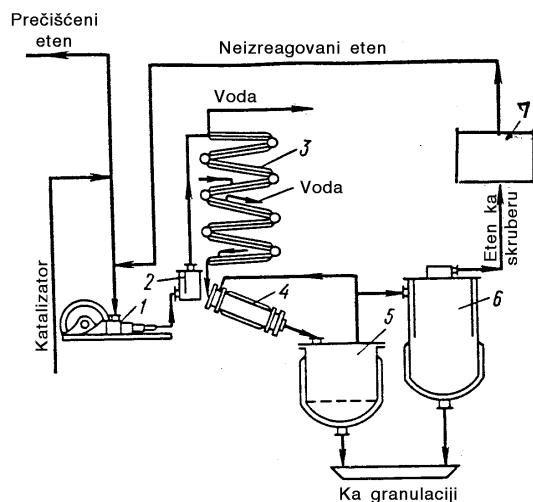
Kao rezultat polimerizacije, pri niskom pritisku se dobija polietilen, koji ima temperaturu topljenja 398-403 K i gustinu 0,94-0,95 g/cm³, dakle veću nego polietilen visokog pritiska.



Sl. XIV-9. Uticaj pritiska na brzinu polimerizacije etilena.

Brzina polimerizacije po reakciji (XIV 14.) i prinos polimera, zavisi od stepena čistoće etilena, količine inicijatora, temperature i pritiska. Sa povećanjem pritiska, brzina polimerizacije se povećava eksponencijalno, kao što pokazuje dijagram na sl.XIV-9. Što je veći sadržaj kiseonika u etilenu, to energičnije protiče i reakcija, veći je prinos polimera, ali je manja molekulska masa.

Polimerizacija etilena pod visokim pritiskom protiče u reaktoru cevastog tipa (sl.XIV-10.) ili u reaktorima sa mešalicama (sl.XIV-12.).

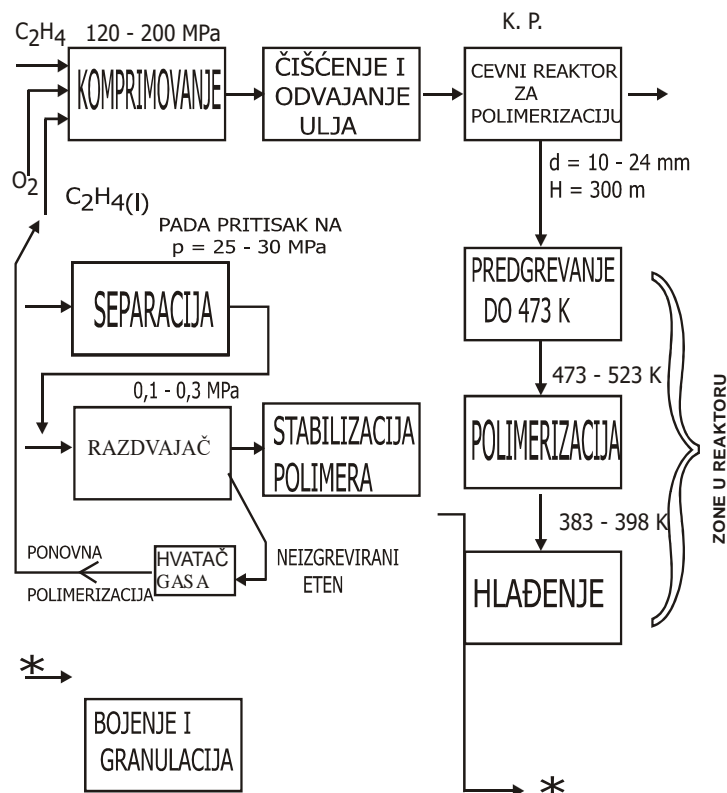


Sl. XIV-10. Šema dobijanja polietilena pod visokim pritiskom:

- 1) kompresor, 2) odvajač ulja, 3) cevasti reaktor - polimerizator,
- 4) separatori, 5) razdvajač-prijemnik, 6) hvatač, 7) prečištač gasa.

Dakle, etilen se pomeša sa cirkulacionim gasom i kiseonikom (0,008%), komprimuje višestepenim kompresorom do 120-200 MPa i, posle čišćenja u odvajaju ulja (2), dovodi se u polimerizator (3). Reaktor je napravljen u vidu spirale i radi u režimu idealnog klipnog proticanja. Prečnik spirale se povećava u pravcu strujanja gasa sa 10 na 24 mm, pri ukupnoj njegovoj dužini do 300 m. Po temperaturnom režimu, polimerizator ima tri zone: predgrevanje etilena do 473 K, polimerizacija na 473-523 K, hlađenje reakcione smeše do 383-398 K. Smeša rastopljenog polietilena i nepromerovanog etilena se dovodi u separator (4), gde se pritisak smanjuje na 25 - 30 MPa, a zatim u razdvajač - prijemnik (5). Posle smanjenja pritiska na 0,1-0,3 MPa gas se odvaja od polimera, a polimer upućuje na stabilizaciju, bojenje i granulaciju. Nepromerovani etilen prolazi kroz hvatač (6), prečištač gasa (7) i vraća se na polimerizaciju. Stepenn preobražaja za jedan ciklus iznosi 16-25%. Zahvaljujući cirkulaciji, ukupni prinos polietilena iznosi 95-97%.

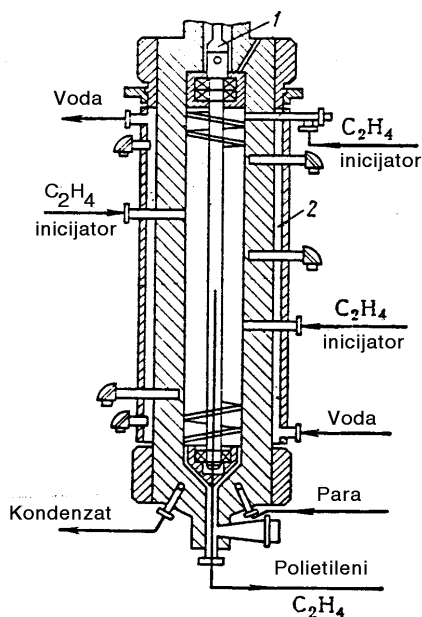
Na slici XIV-11., data je blok procesna šema dobijanja polietilena pri visokom pritisku:



SI. XIV-11. Blok procesna šema dobijanja polietilena pri visokom pritisku.

Polimerizacija pri niskom pritisku se odvija u reaktoru zapremine 50 m³, u koji se kontinualno dodaje suspenzija katalizatora (Ciglera-Nata) trietilaluminijum i titantetrahlorid u lako isparljiv benzin (348-368 K) i 94,8%-tni etilen. Reakcija teče na 333-353 K i pritisku od 1 MPa. Obrazovani polietilen pada u talog i odvaja se od rastvarača u sistemu separatora. Nepromerovani etilen i rastvarač se očiste i ponovo

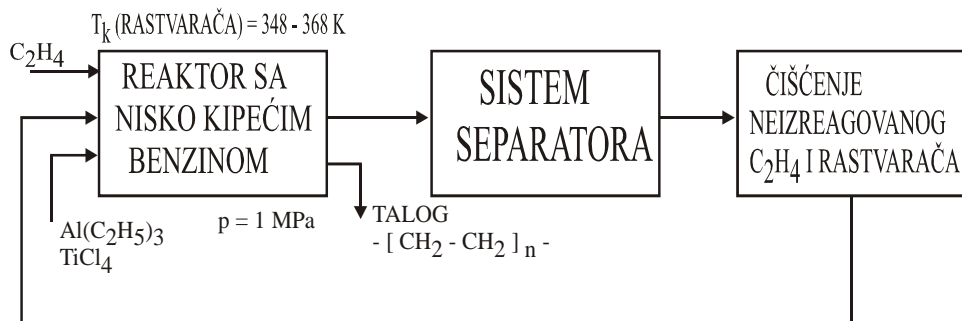
vraćaju u reaktor na sintezu. Proizvodnost ovakvog postrojenja iznosi 25000 tona godišnje. Na proizvodnju 1t polietilena, utroši se 4,8 kg TiCl_4 i 2,4 kg $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Trietilaluminijum nije moguće regenerisati. Čišćenje polimera od ostataka katalizatora, oksida titana i aluminijuma je veoma teško. Ipak, polietilen niskog pritiska (PNP), po mnogim fizičko-hemijskim parametrima, prevazilazi polietilen visokog pritiska (PVP).



Sl. XIV-12. Reaktor za polimerizaciju etilena pod visokim pritiskom:
1) mešalica, 2) telo reaktora.

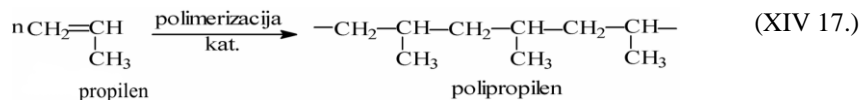
Od PVP polietilena, izrađuju se elastični materijali: folije, creva, posuđe; a od PNP polietilena izrađuju se cevi, detalji aparata, elektroizolacija provodnika, podvodni kablovi itd. Široko se primenjuju polietilenske prevlake na metalu za zaštitu od korozije.

Na slici XIV-13., data je principijelna blok-šema dobijanja $-\text{[CH}_2 - \text{CH}_2\text{]}_n-$ pri niskom pritisku:



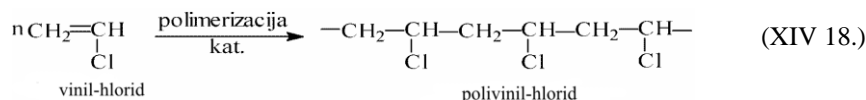
Sl. XIV-13. Blok principijelna šema dobijanja $-\text{[CH}_2 - \text{CH}_2\text{]}_n-$ pri niskom pritisku.

POLIPROPILEN $[-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-]_n$. Kao sirovina za dobijanje propilena služi propan - propilenova frakcija, iz koje se polipropilen prvenstveno dobija pri niskom pritisku, u prisustvu kompleksnih metaloorganskih katalizatora. Polimerizacija propilena se vrši na 343-353 K i pritisku 0,6-0,8 MPa. Mehanizam reakcije je sledeći:



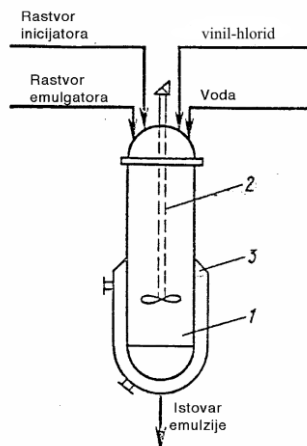
Polipropilen, u zavisnosti od uslova polimerizacije, može biti amorfan ili kristalan. Njegova molekulska masa može biti oko 300000, gustina oko 0,4 g/cm³, temperatura topljenja 433-443 K (veća nego kod polietilena). Polipropilen je čvrst, termoplastičan, lak, otporan na vodu, hemijski stabilan materijal. Za razliku od polietilena, proizvodi od polipropilena nemaju nikakav ukus i miris. Glavni nedostatak polipropilena je što lako stari i oksiduje pod dejstvom svetlosti. Pri tom on postaje krt. Proizvodi, upakovani u polipropilen, mogu se zagrevati i sterilisati. Folija od propilena se primenjuje za duže čuvanje hrane. Jačina vlakna od polipropilena dozvoljava da se od njega rade kanapi i konopi, mreže za ribolov i niz delova tekstilne industrije: stolnjaci, salvete, mantili, dekorativne tkanine i dr.

POLIVINIL-HLORID $[-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-]_n$. Dobija se, uglavnom, polimerizacijom vinil-hlorida, gde se primenjuju tri postupka: u bloku, suspenziji i emulziji. Najrasprostranjeniji je emulzioni postupak, a odvija se u prisustvu malih količina emulgatora i inicijatora:



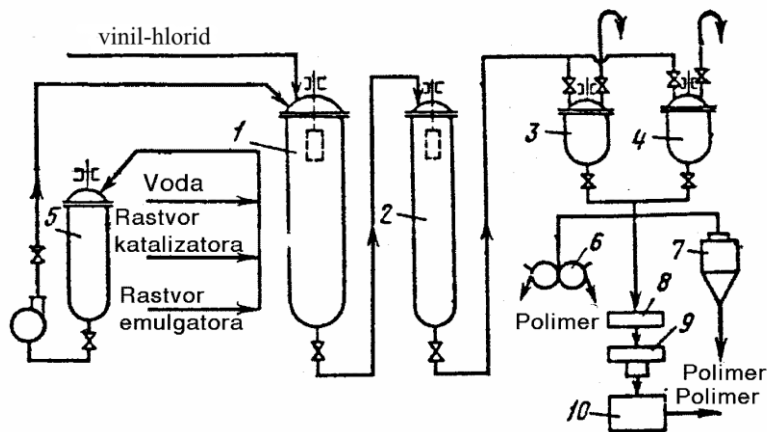
Polivinil-hlorid ima linearnu strukturu. Prodaje se u vidu belog praška. Njegova gustina je 1,34-1,4 g/cm³, omekšava na 348 K, a topi se na 453 K. To je termoplastičan, čvrst materijal, nerastvoran u vodi, stabilan u kiselinama i alkalijama, stabilan prema eroziji, lako se oblikuje i ne gori. Meki polivinil-hlorid je sklon starenju, pri čemu menja boju, povećava krtost i na mrazu je lomljiv. Primenjuje se za dobijanje mekih, krtih i poroznih plastičnih masa. Izrađuje se u vidu folija sa različitom primenom. Cevi od polivinil-hlorida su namenjene za transport vode, kiselina i alkalija.

Emulzioni postupak omogućava dobijanje disperznog praška. U reaktor (sl.XIV-14.), koji je izrađen od bimetala, dodaje se čista voda, 5%-tni rastvor želatina kao emulgatora (0,6% od mase vinil-hlorida) i peroksidni inicijator (obično peroksid benzoila, u količini ravnoj masi vode).



Sl. XIV-14. Šema emulzione polimerizacije vinil-hlorida:
1) reaktor, 2) mešalica, 3) zagrevno telo – plašt.

Polimerizacija se izvodi na 308-343 K i pritisku 0,5-0,8 MPa, uz mešanje reakcione smeše. Polimerizacija se završava, umanjujući pritisak u reaktoru do 0,2 MPa. Neproreagovani vinil-hlorid se odvaja i upućuje na čišćenje, a produkti reakcije odlaze na alkalnu obradu na 368 K, gde se dezintegrišu i uklanjaju ostaci inicijatora i emulgatora, a zatim na filtraciju i sušenje. Tipična šema za proizvodnju polivinil-hlorida je prikazana na sl.XIV-15.:

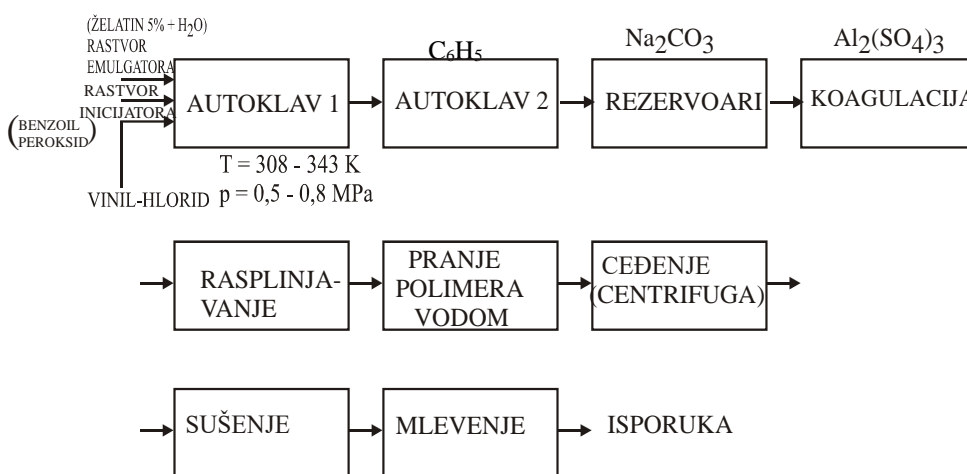


Sl. XIV-15. Šema postrojenja za proizvodnju polivinil-hlorida kontinualnim emulzionim postupkom:
1,2) autoklav, 3,4) sabirni rezervoari, 5) mešač, 6) rotirajući doboš,
7) pneumatska sušnica, 8) koagulator, 9) centrifuga, 10) vakuum-sušnica.

Dakle, u niklovanom autoklavu - reaktoru (1), sa plaštom i mešalicom, iz mešača (5) se dodaje voda, rastvor emulgatora i inicijatora, a zatim se u porcijama uvodi vinil-hlorid. U početku procesa se održava temperatura oko 318 K, propuštanjem kroz plašt reaktora tople vode. Zatim, kada otpočne reakcija, egzotermna reakcija se kontroliše tako

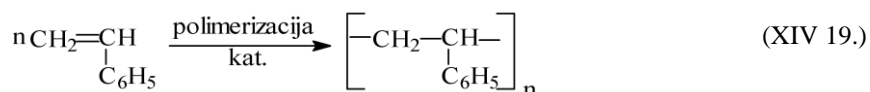
što se odvodi toplota preko spoljašnjeg plašta, cirkulacijom vode temperature do 293 K i mešanjem rasola u reaktoru mehaničkom mešalicom. Srednji pritisak u reaktoru iznosi oko 0,5 MPa, a vreme procesa 40 - 60 časova. Emulzija polimera iz autoklava (1) se prebacuje u autoklav (2) i kontinualno sakuplja u rezervoarima (3) i (4), gde se pri mešanju dodaje stabilizator (soda). Izdvojeni polivinil-hlorid se rasplinjava na rotirajući doboš (6) i u pneumatskoj sušnici (7) ili u koagulatoru (8). Koagulacija se izvodi tako što se u emulziju dodaje $Al_2(SO_4)_3$, kao koagulant. Zatim sledi pranje polimera vodom, ceđenje na centrifugi (9) i sušenje u vakuum sušnici (10). Dobijena tvrda smola se melje i tako isporučuje.

Na slici XIV-16., data je blok-šema dobijanja polivinil-hlorida:



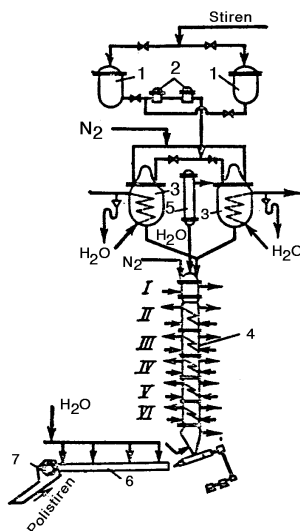
Sl. XIV-16. Blok principijelna šema dobijanja polivinil-hlorida.

POLISTIREN $[-CH_2 - \overset{|}{CH} -]_n$. Dobija se polimerizacijom stirena. Inače, pripada grupi termoplastičnih polimera. U industriji se dobija polimerizacijom na tri načina: u bloku, emulzijama i suspenzijama, po reakciji:



Polistiren je veoma rasprostranjena plastična masa. U zavisnosti od postupka proizvodnje, isporučuje se u vidu bloka ili granula. Gustina polistirena iznosi 1,05 g/cm³, molekulska masa 80-200000. On je tvrd, elastičan i providan termoplastični materijal, ima dobre dielektričke osobine, lako se boji, otporan je na vodu, ne razlaže se alkalijama i slabim kiselinama. Glavni nedostatak su mu krtost i lako starenje pod dejstvom vazduha (požuti). Zahvaljujući mogućnosti bojenja, lakoći i čvrstoći, služi kao sirovina za proizvodnju posuđa. Perspektivno je konzervisanje sokova u sudovima od polistirena. Na sl. XIV-17., data je šema kontinualne polimerizacije stirena u bloku. Proces polimerizacije stirena započinje u reaktoru od aluminijuma (3), gde se pomoću ugrađenih spiralnih hladnjaka održava temperatura od 348-358 K i obezbeđuje mešanje mešalicom sa lopaticama. Da bi se sprečila oksidacija stirena, u reaktor se uvodi azot. Delimično polimerizovana masa iz reaktora, koja sadrži 18-20% polimera, sliva se u polimerizacionu kolonu (4), koja je izrađena od hrom-nikl čelika. Sekciona konstrukcija polimerizacione kolone - polimerizatora, omogućava da se pravilno reguliše temperaturni režim, kroz

postepeno podizanje temperature do 508 K. Za podgrevanje služe organski fluidi sa visokom tačkom ključanja. Rastopljeni polistiren se izdvaja pomoću pužaste prese u kadu (6), a dobijene čvrste šipke ili ploče se režu i melju u mlinu (7).

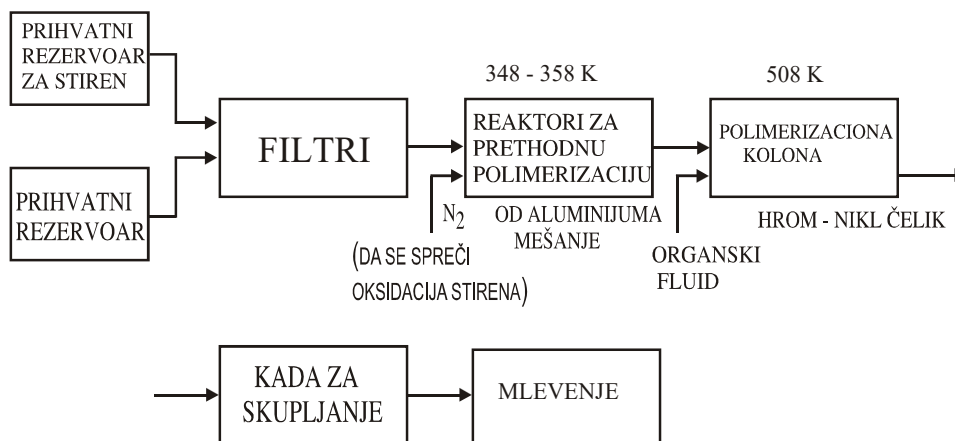


SI. XIV-17. Šema postrojenja za kontinualnu polimerizaciju stirena u bloku:

- 1) Pihvatni rezervoar za stiren, 2) filtri, 3) reaktori za prethodnu polimerizaciju, 4) polimerizaciona kolona, 5) povratni hladnjak, 6) kada, 7) mlin, I-VI sekcije kolone.

U komade, polistiren se prerađuje, uglavnom, livenjem pod pritiskom i ekstruzijom. Primenjuje se za izradu delova i komada za elektroizolacione namene, optičke aparature, mašinskoj tehnici itd. Polistiren se primenjuje za dobijanje penaste plastike (stiropora).

Na slici XIV-18., data je principijelna blok-šema dobijanja polistirena:



SI. XIV-18. Principijelna blok-šema dobijanja polistirena.

POLITETRAFLUOR-ETILEN $[-CF_2-CF_2-]_n$ - TEFLON. Ova, neobično kvalitetna plastična masa, dobija se vodoemulzionom ili suspenzionom polimerizacijom tetrafluor-etilena. Tetrafluor-etilen se sintetizuje pirolizom hlordifluormetana u srebrnoj ili platinskoj cevi na 873-1073 K i atmosferskom pritisku, uz prinos 90-95% (po 50% za jedan prolaz). Hemizam reakcije je sledeći:



Molekulska masa određuje se metodom radioaktivnih indikatora i iznosi 140000-530000 jedinica. Polimerizacija u bloku se ne primenjuje, zbog teškoća oko odvođenja toplote i opasnosti od eksplozije. Ugljenični lanac makromolekula politetrafluor-etilena je okružen sa atomima fluora, koji imaju relativno male dimenzije. Veza ugljenik-fluor je jedna od najjačih jednostrukih veza, tako da atomi fluora štite ugljenični lanac od dejstva hemijskih reagenasa. Ova činjenica predodređuje unikatno slaganje fizičkih i hemijskih osobina, kojih nema kod mnogih sintetičkih i prirodnih materijala.

Politetrafluor-etilen se ne rastvara ni u jednom od poznatih rastvarača. To je materijal stabilan na dejstvo bilo koje kiseline, alkalije, oksidansa itd. Degradira se samo pri dejstvu rastopljenih alkalnih metala ili njihovih rastvora u amonijaku.

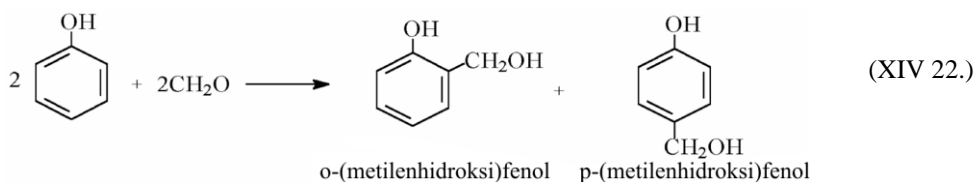
Voda ne kvasi teflon i ne ostavlja na njega nikakve tragove. Teflon ima veliku čvrstoću i elastičnost u širokom intervalu temperature od 3 K do 600 K, što je uslovljeno velikom zastupljenošću kristalne faze (80-85%). Ovaj materijal ima veliku otpornost na zamor i može neprekidno da se eksploatiše u intervalu temperature od 83 K do 523 K, a kratkovremeno do 673 K. Teflon ima mali koeficijent trenja (0,02), pa može da se koristi za izradu antifrikcionih delova. Nedostatak teflona je mala stabilnost na γ i β -zračenje, pod uticajem kojih postaje krt, a takođe sposobnost za hladno tečenje pod dejstvom opterećenja. Delovi od teflona se izrađuju presovanjem praška polimera, uz sinterovanje na 643 K. Istovremenom polimerizacijom tetrafluor-etilena i heksafluor-propilena, dobija se specijalno vlakno fluorolon, koje se koristi za proizvodnju hemijski stabilnih filter tkanina, dijafragmi i membrana.

XIV 4.2.2. Polikondenzacioni polimeri i plastične mase na bazi istih

Od polikondenzacionih polimera (smola) najširu primenu u proizvodnji plastičnih masa su našle fenol-formaldehidne, amino-aldehidne, poliestarske, poliamidne, silicijumorganske i druge. Deo ovih smola je termoplastičan, a deo termoreaktivan. Većina delova od ovih polimera je izrađena od punjene plastike, koja omogućava duži vek eksploatacije, u širokom intervalu temperature. Polikondenzacione smole su manje osetljive od polimerizacionih smola, ali imaju malu udarnu žilavost.

U proizvodnji aldehidnih smola, koriste se sledeće materije: fenoli, krezoli, anilin, melanin, tiourea, a takođe aldehidi (formaldehid, acetaldehid, furfural). Poliestarske smole se izrađuju od glicerina i dve glavne kiseline - ftaleinske i fumarinske. Silicijumorganske smole (silikoni) se sintetizuju iz dihlor- ili trihlorsilana i odgovarajućih estara. Skoro sve polazne sirovine za ovu klasu plastičnih masa obezbeđuju petrohemijski kombinati.

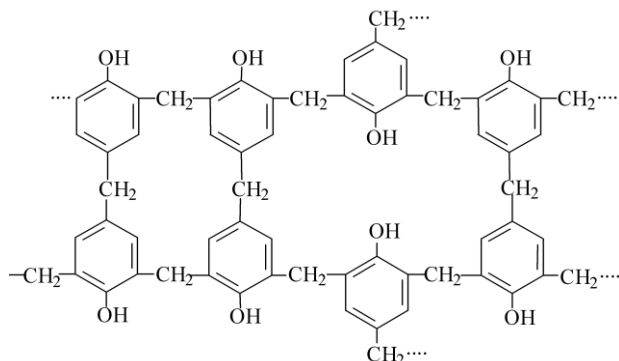
FENOL-ALDEHIDNE SMOLE. Ovaj sintetički makromolekularni proizvod se dobija polikondenzacijom fenola (fenola, krezola itd.) i aldehida (formaldehid, furfural) u prisustvu katalizatora. Fenol-formaldehidna smola je prvi put dobijena još 1909. godine. Postupak je razvio Bakeland, odakle vodi poreklo naziv bakelit. Fenolne smole spadaju u najvažnije plastične mase, jer su sirovine za njihovo dobijanje jeftine, a ima raznovrsne mogućnosti primene. Fenoli i krezoli se mogu dobiti sintetički, ali i ekstrakcijom iz katrana kamenog uglja. Industrijski postupak proizvodnje ovih polimernih materijala se sastoji iz tri glavna stadijuma: sinteze polimera, dobijanje presovanog kompozita i oblikovanje komada.



Reakcija fenola sa formaldehidom je tipična homogena katalitička reakcija u tečnoj fazi. U toku reakcije, obrazuju se intermedijerni proizvodi. Oni mogu reagovati međusobno i sa fenolom, zahvaljujući sposobnosti ugljenikovih atoma, u orto- i para-položajima aromatičnog prstena, da stupaju u reakciju susptitucije sa formaldehidom. Kao rezultat, u prvom stadijumu, dobija se o-(metilenhidroksi) fenol i p-(metilenhidroksi)fenol. Zatim, o-(metilenhidroksi)fenoli reaguju sa fenolom, uz odvajanje vode i obrazovanje makromolekula.

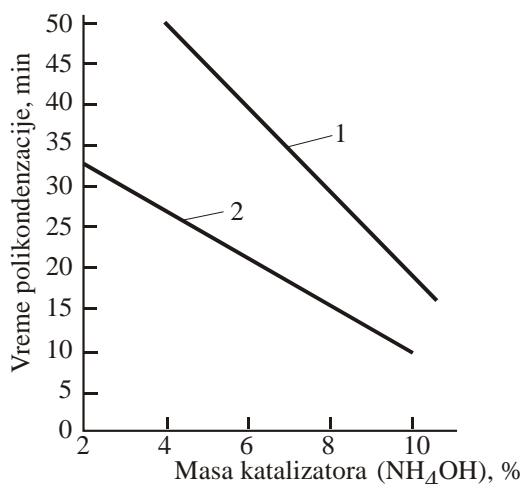
U zavisnosti od tipa upotrebljenog katalizatora (kiselog ili alkalnog), dobijaju se termoplastične ili termoreaktivne smole. Ako reakcija ide sa viškom formaldehida i u prisustvu alkalnog katalizatora, onda se obrazuje termoreaktivan proizvod, pod jedinstvenim nazivom rezolna smola. U drugom slučaju, ako reakcija polikondenzacije teče pri višku fenola i u prisustvu kiselog katalizatora - kiseline, onda se dobija termoplastična smola, pod opštim nazivom novolak smola.

Termoreaktivne, ili rezolne, smole se dobijaju pri višku formaldehida (na 6 molova $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ dolazi 7 molova CH_2O) i u prisustvu alkalnog katalizatora NH_4OH , NaOH itd. Alkalni katalizator transformiše fenol u reaktivniji fenolat-jon, a umrežavanje se ostvaruje tako što se dva fenilna prstena vezuju metilenovim mostovima $-\text{CH}_2-$. Pri zagrevanju se dobija trodimenziona polimerna struktura - rezit (sa $n=4-10$); reakcija XIV 23.



(XIV 23.)

Smola, kao rezit, je netopiva, nerastvorna i ima dobru termostabilnost. Visoka vrednost konstante ravnoteže ($K=10000$), obezbeđuje gotovo ireverzibilnost procesa na stranu obrazovanja smole. Izdvojena voda nema bitnog uticaja na ravnotežu i brzinu reakcije. Osnovni parametri, koji određuju pravac reakcije i njenu kinetiku su: temperatura, vreme, priroda katalizatora i njegova koncentracija. Brzina polikondenzacije se povećava pri povećanju sadržaja katalizatora i formaldehida u polaznoj masi (sl.XIV-19.):



Sl. XIV-19. Zavisnost brzine polikondenzacije formaldehida i fenola od koncentracije katalizatora:

1) 35,6% formaldehida, 2) 33,2% formaldehida.

Dalje, što je manji molarni odnos fenola prema formaldehidu, to je veća molekulska masa smole. Sa produženjem vremena procesa, povećava se kompletnost vezivanja fenola sa formaldehidom i povećava srednja molekulska masa.

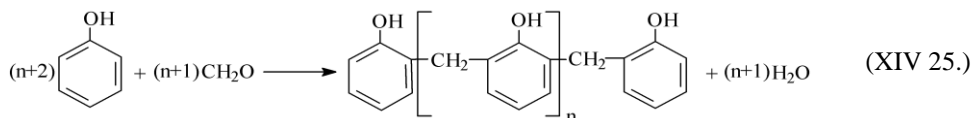
Po stepenu otvrdnjavanja, rezolne smole se dele na tri grupe: 1) rezol (bakelit A) - čiji makromolekuli polimera imaju linearnu strukturu, koji se topi pri zagrevanju i rastvara u alkoholu ili acetonu; 2) rezitol (bakelit B) - koga karakteriše razgranata struktura, pri zagrevanju omekšava i prelazi u plastično stanje, a u rastvaračima bubri - pri zagrevanju rezol prelazi u rezitol; 3) rezit (bakelit C) - nastaje u poslednjem stadijumu polikondenzacije, pri proizvodnji plastičnih delova, pri znatno višoj temperaturi i pritisku.

Rezit je termostabilan trodimenzionalno građen i nerastvoran proizvod. Molekulska masa rezola iznosi 400-1000.

Termoplastične, ili novolak, smole se dobijaju pri višku fenola (na 7 molova C_6H_5OH dolazi 6 molova CH_2O) i prisustvu kiselih katalizatora (obično sone kiseline). Kiselina katalizuje reakciju na račun protonizacije formaldehida i povećanja elektronske gustine na ugljeniku:

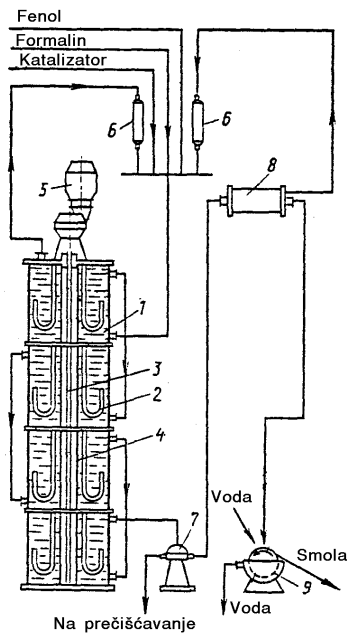


Dobijanje novolak smole protiče po sledećoj jednačini:



Inače, novolak ima linearnu strukturu sa $n=4-8$. Industrije plastičnih masa proizvode novolak i rezolne smole u čvrstom suvom i tečnom stanju, a takođe u vidu emulzija i lakova, i to periodičnim i kontinualnim postupcima. Tehnologija fenol-aldehidnih smola je jednostipna i sastoji se iz sledećih osnovnih operacija: priprema sirovina, doziranje, punjenje reaktora sirovinama i katalizatorom, kondenzacija (kuvanje) smole, sušenje i izlivanje smole, hlađenje i dalja prerada.

Na sl. XIV-20., prikazano je postrojenje za kontinualni postupak dobijanja novolak smole:

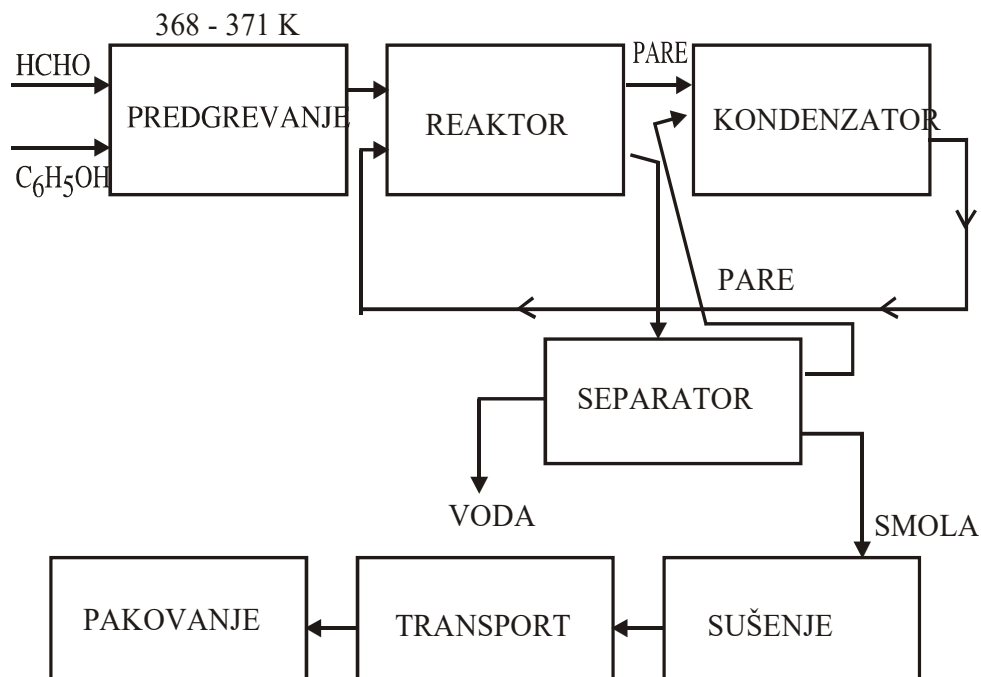


Sl. XIV-20. Šema postrojenja za kontinualnu proizvodnju novolak smole:
 1) reaktor - kolona za mešanje, 2) mešalica, 3) zajedničko vratilo,
 4) zaštitna košuljica – ležaj, 5) motor sa reduktorom, 6) hladnjak,
 7) separator, 8) aparat za sušenje, 9) doboš za hlađenje.

Sve polazne supstance, prethodno se predgrevaju do temperature 368-371 K i neprekidno uvode u prvu sekciju reaktora (1). Reakciona smeša se kroz gornje pregrade i slivne cevi postepeno preliva kroz sve sekcije. Svaka od njih radi u režimu potpunog mešanja, koje obezbeđuju odgovarajuće mešalice (3), pričvršćene za glavnu osovinu (4), primajući pogon od motora (5). Pare, koje napuštaju reaktor, kondenzuju se u hladnjaku (6) i ponovo vraćaju u prvu sekciju reaktora (1). Iz donjih sekcija reaktora, dobijena masa se kontinualno upućuje u separator (7), gde se smola odvaja od nadsmolne vode i šalje u aparat za sušenje (8), zatim u doboš za hlađenje (9) i transporter (10). Ohlađena smola se usmerava u pogon za izradu kompozita fenoplasta (kako se nazivaju plastične mase na bazi fenol-aldehidnih smola).

Od fenol-formaldehidnih smola se izrađuju fenoplasti kao: 1) liveni reziti (bez punilaca); 2) presovani materijali (napunjeni praškastim ili vlaknastim puniocima); 3) vezujuće komponente za slojastu plastiku; 4) lepkovi, lakovi za površinsku zaštitu metala i drveta; 5) porozna plastika.

Široku primenu imaju presovani materijali - pres-praškasti materijali. Novolak pres-praškovi se pripremaju mlevenjem i pažljivim mešanjem čvrste smole, punioca (kaolin, talk, grafit, kvarc, azbest, stakleno vlakno i dr.), očvršćivača (urotropina), boje i pigmenta. Rezolni pres-praškovi se izrađuju bez očvršćivača. Sadržaj smole u pres-prašku iznosi 40-60%. Gotovi komadi se dobijaju zagrevanjem pres-forme pomoću hidraulične prese na 433-453 K i pritisku 20-60 MPa.



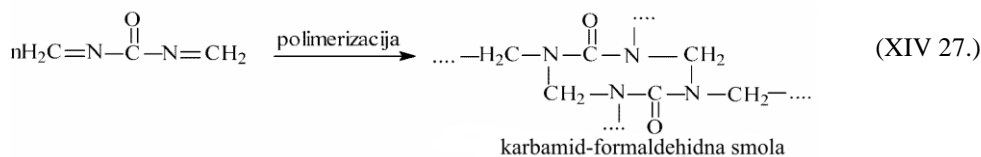
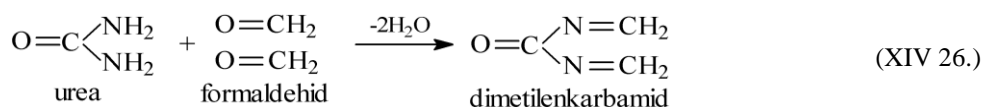
Na slici XIV-21.,data je blok-šema dobijanja novolak-smole:

SI. XIV-21. Blok-šema za dobijanje novolak smole.

Vlaknasti fenoplasti se dobijaju tretiranjem različitih vlakana rastvorima fenol-formaldehidnih smola, uz naredno tabletiranje i presovanje. Od ovih plastičnih masa se izrađuju delovi opšteg tehničkog značaj, koji trpe savijanje, sažimanje, eroziju, itd. Od azbovlaknita se dobijaju delovi sa frikcionim osobinama, dobrom termostabilnošću i mehaničkom čvrstoćom.

Presovanjem azbesta, ili smeše azbesta i grafita, uz naknadno namakanje rezolnom smolom, dobija se materijal stabilan u kiselinama, pod nazivom faolit. Od faolita, na običnoj temperaturi, izrađuju se krupni komadi: cevi kade, absorberi, rezervoari, ventili itd., koji zatim otvrdnjavaju na 333-403 K. Slojasta plastika se dobija toplim presovanjem lisnatih materijala, nakvašenih rezolnom smolom. Ako osnovu čini pamučna tkanina, to je onda tekstolit, koji ima dobru stabilnost protiv abrazije i dobar je elektroizolacioni materijal. On ima široku primenu za izradu štampanih kola, panela za televizijsku i radiotehniku, u računskoj tehnici, itd.

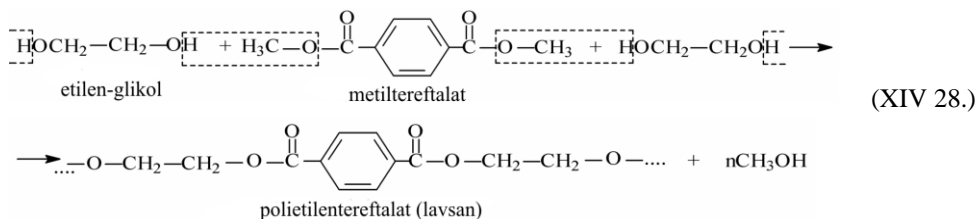
Karbamidne smole. Najveći značaj od tih smola imaju karbamid-formaldehidne smole (aminoplasti), koji se dobijaju polimerizacijom u prisustvu katalizatora (jed. XIV 27.):



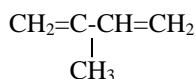
Karbamid-formaldehidne smole su termoreaktivne. Plastične mase, dobijene na bazi njih, su stabilne na svetlost, boje se u bilo kojoj boji, dosta su higijenične, pa se primenjuju za izradu stolova, čajnog posuđa, igrački, ručica za noževе, kancelarijski pribor itd. Karbamidne plastične mase lako daju pukotine, što je negativno po kvalitet komada.

U grupu polikondenzacionih smola spadaju još poliamidi (kapron, enant, anid - najlon). Poliamidi su termoplastični, dobri dielektrici, tope se na 463-473 K. Kapron, enant i anid se uglavnom koriste za dobijanje hemijskih vlakana. Od poliamida se dobijaju lepkovi. Poliamidi su osetljivi na dejstvo kiselina, na svetlosti menjaju boju i oksiduju pri zagrevanju.

Poliestarske smole se koriste za dobijanje lepkova, emajla i lakova. Polietilentereftalat (lavsan) se koristi u proizvodnji hemijskih vlakana. On se dobija polikondenzacijom metilestra tereftalne kiseline i etilen-glikola (jed. XIV 28.):

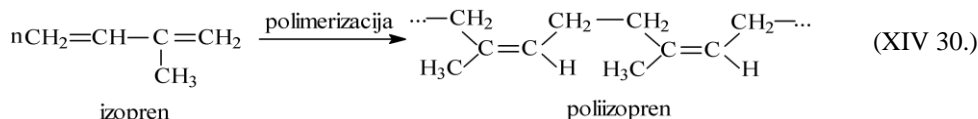


U poliestarske smole spadaju i alkidne smole.

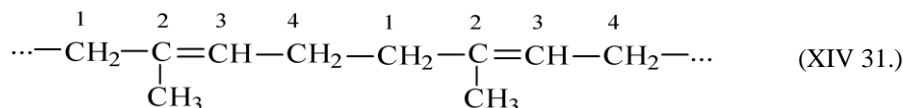


izopren (2-metil-1,3-butadien)

Polimerizacija izoprena teče po reakciji:



Vrednost (n) - stepena polimerizacije u prirodnom kaučuku se kreće od 2000-5000, a molekulska masa 300000-350000. Prirodni kaučuk ima stereoregularnu strukturu: karike izoprena u molekulu kaučuka su uvek vezane istovetno na račun prvog i četvrtog atoma ugljenika (sistem "glava za rep") - prednji deo za poslednji:



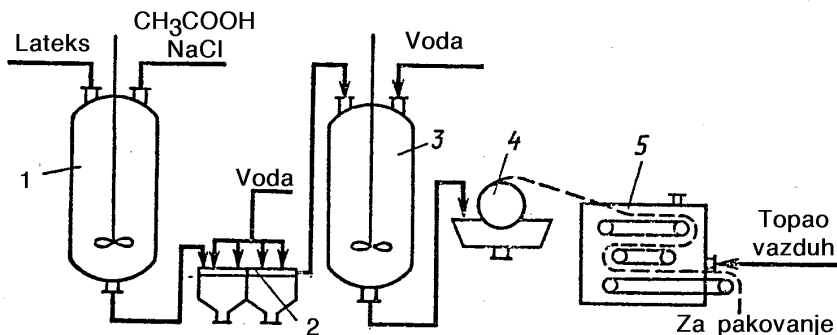
Prirodni kaučuk se primenjuje za izradu tehničkih delova, guma, gumenih tkanina, gumenog lepka, ebonita itd.

XIV 5.2. Sintetički kaučuk

Bez obzira na resurse prirodnog kaučuka, oni su nedovoljni za zadovoljenje rastućih potreba za ovim materijalom. Već početkom dvadesetog veka, 1906. godine, radovima akademika S.V. Lebedeva stvoren je kaučuk iz izoprena. Lebedev se posebno bavio polimerizacijom dienovih ugljovodonika, ali više od dvadeset godina ti radovi su bili teoretskog karaktera. Upornim radom, ovaj naučnik je, već 1928. godine, uspeo da dobije 2 kg sintetičkog kaučuka, a 1931. godine izvršena je probna proizvodnja 260 kg sintetičkog kaučuka, da bi se 1932. godine razvila masovna proizvodnja. Kao sirovina za dobijanje sintetičkog kaučuka po Lebedevu, služio je etil-alkohol, od koga se najpre dobijao butadien, zatim polibutadien (butadienov kaučuk).

U današnje vreme, više od 1/2 svetskih potreba u kaučuku se zadovoljava sintetičkim. Petrohemijske sirovine su dovoljne za proizvodnju polibutadiena. U zavisnosti od masovnosti primene, kaučuci i gume se dele na dve grupe: kaučuci za proizvodnju gumenih delova široke primene i kaučuci za proizvodnju delova specijalne namene. U kaučuke široke primene spadaju: divinil-stireni, divinil-metilstireni, polibutadienov i izoprenov. U kaučuke specijalne namene spadaju: butadiennitrolni, hlorprenov (nairit), butil kaučuk (kopolimer izoprena i izobutilena), tiokol (produkt polikondenzacije dihloretana i natrijum-tetrasulfida), poliuretanski (produkt polikondenzacije diizocijanata i dvohidroksilnog alkohola) silikonski (produkt polikondenzacije polihidroksilnih silicijumorganskih alkohola) itd.

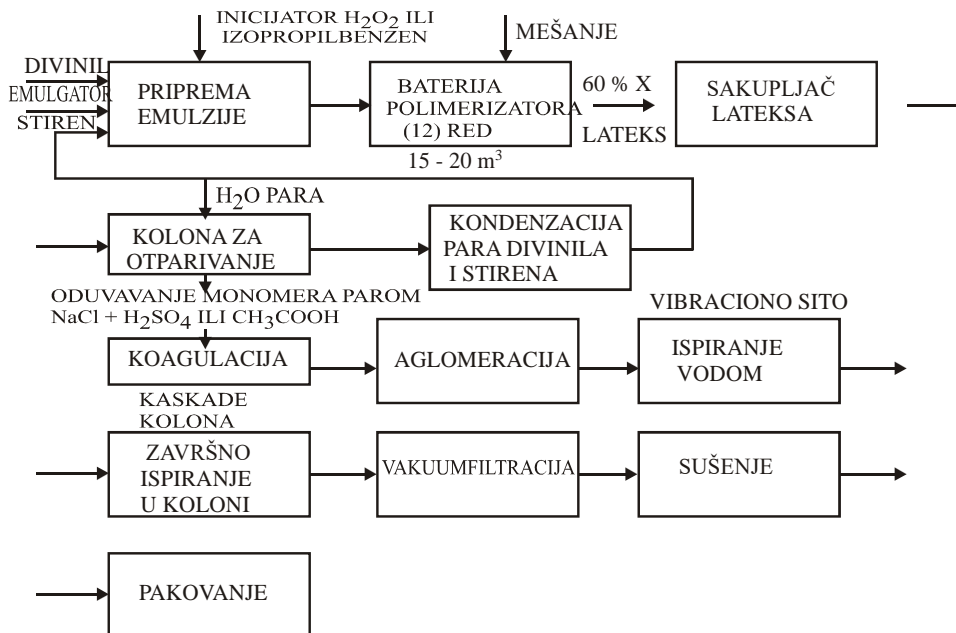
Od gore navedenih kaučuka, navešćemo tehnologije onih, koji imaju najmasovniju primenu. Od kaučuka opšte primene, najširu primenu ima POLIBUTADIENSTIRESKI kaučuk, koji se dobija emulzionom polimerizacijom, kontinualnim postupkom, kopolimerizacijom butadiena i stirena (jed. XIV 32.).



Sl. XIV-23. Šema dobijanja kaučuka od lateksa: 1) koagulator, 2) vibraciono sito, 3) kolona za ispiranje, 4) vakuum filter sa dobošom, 5) kontinualna sušnica.

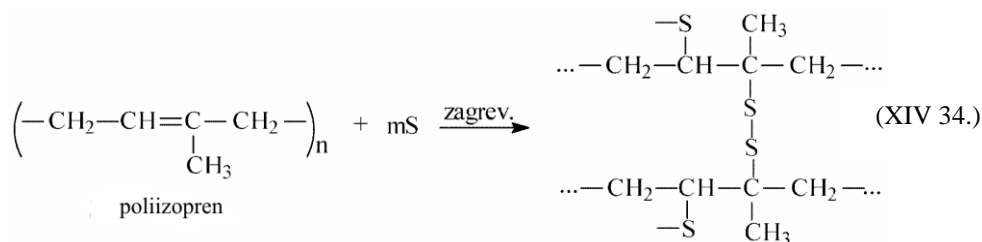
U kaskadi koagulatora (1), pri laganom mešanju, lateksne čestice aglomerišu i u vidu pulpe dolaze na vibraciono sito (2). Na situ se kaučuk ispira vodom i odvaja od elektrolita (seruma). Konačno ispiranje se vrši u koloni (3), iz koje pulpa, koja sadrži 8-10% kaučuka, dolazi na vakuum-filter sa dobošom (4), gde se odvaja od vode i odlazi na sušenje (5).

Na slici XIV-24., data je blok-šema emulziona kopolimerizacije divinila i stirena:



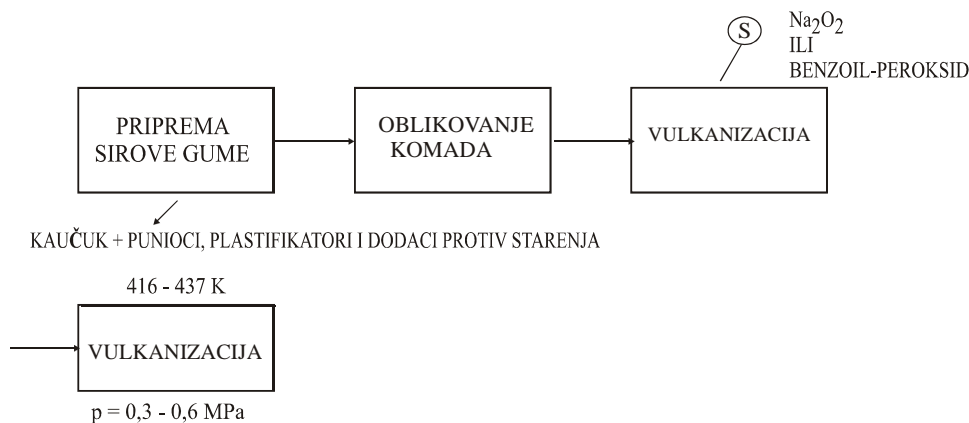
Sl. XIV-24. Blok-šema emulziona kopolimerizacije divinila i stirena.

Izoprenov kaučuk. U makromolekulu prirodnog kaučuka, kao što je navedeno, molekuli izoprena su sjedinjeni jedan sa drugim u položaju 1,4, pri čemu je 98% od njih u



Vulkanizacija gumene smeše se izvodi u reaktorima različitog tipa, na temperaturi 416 - 437 K, pod pritiskom 0,3-0,6 MPa. Radi povećanja brzine vulkanizacije ili sniženja temperature procesa, dodaju se stimulatori. Kao stimulatori koriste se neorganska jedinjenja (MgO, PbO i dr.) i organska: ditiokarbamati, ksantogenati, tiourati i dr.

Na slici XIV-25., data je blok-šema za proizvodnju gume:



Sl. XIV-25. Blok-šema za proizvodnju gume.

Važan sastavni deo gumenih smeša su punioci, koji se dele na aktivne i neaktivne: aktivni punioci su: čađ, SiO₂, TiO₂, ZnO i dr. - a dodaju se u gumu u vidu sitnog praška (od 10 do 50%), s ciljem da se poveća čvrstoća. Neaktivni punioci - kređa, talk, kaolin, barijum-sulfat i dr., dodaju se s ciljem da se smanji utrošak kaučuka i smanji cena.

U cilju olakšanja obrade sirove gume, ravnomerne raspodele svih dodataka, u sastav se dodaju plastifikatori: dibutilftalat, masne kiseline, vazelin, parafin, sintetički polimeri (polipropilen, polivinil-hlorid, fenol-formaldehidne smole). Da ne bi došlo do starenja gume i da bi se usporio proces oksidacije, dodaju se fenoli, aromatični amini, vosak itd.

Pripremljena gumena smeša se oblikuje različitim metodama, u zavisnosti od vrste komada. Za izradu glatkih i profilisanih gumenih listova, gumena smeša se oblikuje u vidu ploče, a zatim se valja u listove, ili se utiskuje u tkaninu.

Oblikovani proizvodi od gume se podvrgavaju vulkanizaciji, posle koje oni dobijaju osobine gume. Kao što je već navedeno, vulkanizacija sirovog kaučuka se izvodi 416-437 K i pritisku 0,3-0,6 MPa. U ovim uslovima kaučuk prelazi iz linearne u trodimenzionalnu strukturu, zahvaljujući obrazovanju polisulfidnih mostova. Vreme trajanja vulkanizacije zavisi od temperature, pritiska, gabarita predmeta, postupka

zagrevanja itd. Obično se za svaki komad uspostavlja optimalan temperaturni režim. Duže vreme vulkanizacije bitno smanjuje mehaničke osobine gume.

Menjajući količinu sumpora, možemo dobiti meku ili krutu gumu ili ebonit. Gumena smeša se vulkanizira u aparatima različitog tipa, čija konstrukcija zavisi od konstrukcije izrađenog dela. Pre svega, primenjuju se prese za vulkanizaciju, autoklavi, komore, kotlovi i dr. Kao rezultat ovog procesa u gumi nestaju plastične osobine, a nadomeštaju se čvrstoćom, elastičnošću, stabilnošću na abraziju, stabilnošću na apsorpciju vode i gasova, stabilnošću na organske rastvarače, stabilnošću prema kiselinama i alkalijama.

Na kraju ovog poglavlja o tehnologiji makromolekularnih jedinjenja, treba naglasiti da je nagli progres ovih tehnologija usledio u drugoj polovini XX veka. Dalji progres treba očekivati u proizvodnji novih polimernih jedinjenja, a zatim i proizvodnju novih materijala na bazi njih. Određena poboljšanja treba očekivati i u razvoju postojećih tehnologija i materijala - uglavnom kao kompozicionih materijala.

Pitanja i zadaci:

1. Odgovorite na sledeća pitanja o agregatnom stanju makromolekularnih jedinjenja. Da li makromolekularna jedinjenja pri zagrevanju isparavaju? Kaučuk, plastične mase, vlakna su sve čvrsti materijali, da li su oni kristalne strukture ili su amorfni? Kako objasniti razliku u brzini kristalizacije prirodnog kaučuka i neke tečnosti? Šta se dešava sa pločom od prirodnog kaučuka ako se brzo ohladi do niske temperature?

Odgovor:

Vi znate da se isparljivost jedinjenja značajno smanjuje sa povećanjem njihove molekulske mase. Predstava o kvantitativnoj zavisnosti pritiska para od molekulske mase se može dobiti upoznavši se sa podacima o promeni temperature ključanja ugljovodonika jednog homologog niza u zavisnosti od broja atoma ugljenika u molekulu. Metan, na primer, ključa na -162°C , pentan na $+36^{\circ}\text{C}$, dekan na $+174^{\circ}\text{C}$. Na osnovu tih podataka vi možete utvrditi da se makromolekulska jedinjenja ne mogu prevesti u gasovito stanje, tj. da mogu biti samo tečna ili čvrsta. Poznato je da jedinjenja male molekulske mase u čvrstom stanju mogu biti kristalna ili amorfna. Kristalizacija jedinjenja sa malom M_r protiče na strogo određenoj temperaturi, praćena je izdvajanjem određene količine toplote i oštrom promenom strukture jedinjenja. Svojstva jedinjenja pri prelazu iz tečnog stanja u čvrsto amorfno se postepeno menjaju. Takva pojava je kod onih jedinjenja kod kojih veza između molekula pri hlađenju raste tako jako da ona ometa premeštanje molekula i obrazovanje kristalne faze; takva jedinjenja se nazivaju staklastim. Važnost pitanja da li su plastične mase, kaučuk i vlakna amorfni ili ne je očigledna - već na osnovu odgovora na njega zavisi poznavanje i razumevanje mnogih svojstava tih materijala, načina dobijanja i primene. Tom pitanju su posvećena mnogobrojna naučna istraživanja. Tek sa razvitkom rengenostrukturne analize, elektronske mikroskopije i drugih savremenih metoda dobijeni su tačni odgovori. Da bi se upoznali sa savremenim razmatranjima, jedna od neobičnih osobina nekih polimera se mora primeniti, to je elastičnost. Poznato je da je kaučuk moguće rastegnuti nekoliko puta, a da se posle prestanka dejstva deformacione sile uzorak kaučuka vraća u prvobitnu formu - tj. on je elastičan. Za razliku od kaučuka kristalni materijali, npr. metali, su plastični - moguće je deformisati metalnu šipku, ali posle prestanka deformacione sile ona ostaje u deformisanom stanju.

Da bi se objasnila razlika u brzini kristalizacije očigledno je da se pre svega treba uporediti njihova molekulska struktura. Da bi se molekuli (ili atomi i joni) rasporedili u određenu rešetku potrebno je mnogo manje vremena od molekula makromolekularnih jedinjenja. Velikom dužinom molekula polimera se objašnjava i nemogućnost dovođenja kristalizacije do kraja (100%). Moguće je da ste u literaturi sreli često opisivan ogled hlađenja kaučuka potapanjem uzorka u Djuard-ov sud sa tečnim azotom. Ako se smrznuti uzorak kaučuka jako udari on se razbija (lomi) na male parčiće u slično običnom silikatnom staklu. Prema tome, vi ste dobili staklo-čvrsto telo, koje nema kristalnu strukturu (njegova struktura je amorfna, analogna strukturi tečnosti. To je potvrđeno X-ray difrakcijom. Proces kristalizacije smo razmatrali na primeru samo prirodnog kaučuka. To se može objasniti time da prirodni kaučuk, kao i neki sintetski - imaju pravilnu (regularnu) strukturu. Polieten visoke gustine nema razgranati ili voluminozan lanac koji bi ometao kristalizaciju, pa je zato njegov stepen kristalizacije blizu 100%, a brzina kristalizacije velika već na 115°C . Polimeri neregularno raspoređenih monomera ne mogu da kristališu. Stereoregularnost takođe predstavlja jedan od najvažnijih parametara koji

određuju sposobnost polimera ka kristalizaciji. Tako je izotaktički polipropilen blizak polietenu visoke gustine, za razliku od ataktičkog polipropilena.

2. Za izradu boljih vrsta hartije i za preradu u druge proizvode potrebna je tehnička celuloza. Na koje načine se dobija tehnička celuloza?

Odgovor:

Fabrikacija tehničke celuloze se odvija odvajanjem od drugih sastojaka drveta. To se postiže na više načina:

1) rastavljanjem drveta pomoću natrijum-hidroksida u smeši sa natrijum-sulfidom i nekim drugim natrijumovim solima (alkalno rastavljanje); ovaj je pogodan za jako smolovito drvo i za jednogodišnje biljke;

2) rastavljanjem pomoću kalcijum-hidrogensulfata (ili magnezijum-hidrogensulfata) i sumpor(IV)-oksida;

3) dvostepenim tretiranjem (predhodnom hidrolizom i naknadnim rastavljanjem po nekoj od prve dve metode) i

4) rastavljanjem pomoću azotne kiseline.

Svi ovi postupci svode se na hemijsko tretiranje drveta pri kome se lignin i najveći deo drugih sastojaka rastvaraju, a zaostaje celuloza različitog stepena čistoće (prema primenjenom postupku). Lignin je rastvoran u toplim rastvorima alkalnih hidroksida i u rastvorima hidrogensulfita i sumpor(IV)-oksida, a hemiceluloze su rastvorne u razblaženim alkalijama čak na običnoj temperaturi. Zaostala celulozna vlakna se posle toga odvajaju od rastvornih proizvoda ispiranjem, oslobađajući se nerazloženih delova drveta i najzad se celuloza oplemenjuje naknadnim tretiranjem ili beljenjem.

3. Pri nitrovanju celuloze dobijena je nitroceluloza u kojoj je maseni udeo azota 10,18%.

1) Odredite monomere dobijenog polimera.

2) Za koliko izomernih monomera odgovara molnski odnos ostataka nitrovane glukoze u dobijenom uzorku nitroceluloze, ako se uzme da se u ostatak glukoze uvodi druga nitrogrupa tek posle uvođenja prve u sve ostale ostatke glukoze?

Rešenje:

Nađimo masene udele azota redom u mono-, di-, tri-nitroglukozi:

$$\omega_1(\text{N}) = \frac{\text{Ar}(\text{N})}{\text{Mr}[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{ONO}_2]} = \frac{14}{207} = 0,0676$$

$$\omega_1(\text{N}) = \frac{2\text{Ar}(\text{N})}{\text{Mr}[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{ONO}_2)_2]} = \frac{28}{252} = 0,1111$$

$$\omega_1(\text{N}) = \frac{3\text{Ar}(\text{N})}{\text{Mr}[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]} = \frac{42}{297} = 0,1414$$

Prema tome dobijeni polimer se sastoji iz monomernih mono- i dinitroglukoza. Neka je masa polimera 100 g; x - količina ostatka mononitroglukoze; y - količina ostatka dinitroglukoze. Sastavljamo sistem jednačina:

$$207x + 252y = 100$$

$$14x + 28y = 10,18$$

Rešavanjem se dobija da je y:x = 3:1. Prema tome monomeri dobijenog polimera sastoje se iz jednog ostatka dinitroceluloze. Broj izomernih monomera tog polimera jednak je:

$$\frac{4!}{1! \cdot 3!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}{1 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3} = 4$$

4. Napisati karakteristike radikalne polimerizacije etena.

Odgovor:

Reakcija polimerizacije etena protiče uz izdvajanje značajne količine toplote. Inicijatori polimerizacije su organski peroksidi. Razlaganje peroksidnih jedinjenja etena počinje na temperaturi iznad 150°C što određuje najnižu granicu polimerizacije. Brzina reakcije se povećava sa temperaturom, a još više sa pritiskom. U sredini monomera (kondenzovani eten) reakcija počinje na pritisku iznad 10 MPa. Pri povišenju pritiska od 10 do 200 MPa brzina reakcije se povećava za oko 5000 puta. Srednja molekulska masa proizvoda raste pri sniženju temperature i povećanju pritiska. Na povišenim temperaturama smanjuje se i stepen razgranatosti makromolekula. Na osnovu navedenih fizičko-hemijskih podataka može se zaključiti da su optimalni uslovi za proizvodnju polietena visoki pritisak i temperatura (120-300MPa i 100-300°C). Za obrazovanje peroksida etena u reaktor je potrebno uvesti neznatnu količinu kiseonika. Pri optimalnim uslovima stepen prevođenja etena u polieten iznosi 10-30%. Molekulska masa polietena leži u oblasti od 10000 do 45000. Ako se proces izvodi na relativno visokoj temperaturi u makromolekulu se obrazuju mnogobrojna grananja. Ona predstavljaju smetnju kristalizaciji polimera - stepen kristalizacije polietena ne prelazi 60%. To je polieten niske gustine (930 kgm⁻³). Temperatura njegovog topljenja iznosi 107-120°C (na višim temperaturama polieten prelazi u lepljivo-tečno stanje).

5. Izračunati molarnu masu polipropilena ako rastvor koji sadrži 1,37 g uzorka polipropilena i 77,22 g oktana (C₈H₁₈; ρ=0,702 gcm⁻³) ima osmotski pritisak 5,32 kPa na 20°C.

Rešenje:

Prvo treba izračunati zapreminu oktana:

$$V(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \frac{m}{\rho} = \frac{77,22 \text{ g}}{0,702 \text{ gcm}^{-3}} = 110 \text{ cm}^3$$

Rastvor polipropilena je vrlo razblažen (1,37 g u 110 cm³) i opravdano je pretpostaviti da je zapremina rastvora jednaka zapremini oktana. Da bi se našla molarna masa polipropilena, treba primeniti sledeću jednačinu:

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

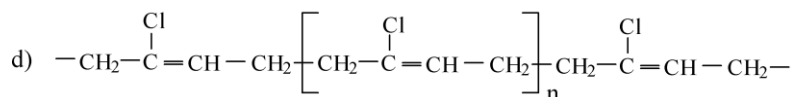
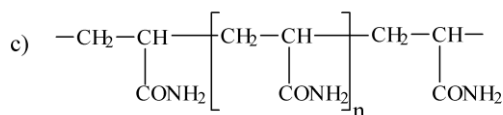
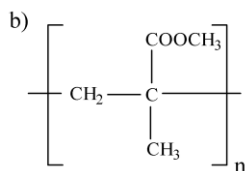
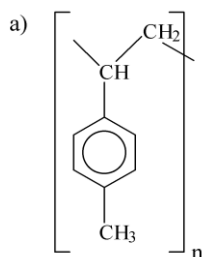
iz koje sledi:

$$M = \frac{m}{V \cdot P} RT = \frac{1,37 \text{ g}}{110 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot 5,32 \cdot 10^3 \text{ Pa}} \cdot 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 293 \text{ K} \Rightarrow$$

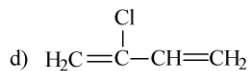
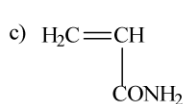
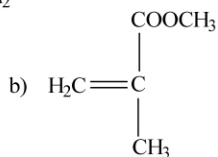
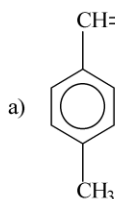
$$M = 5,70 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$$

Kada se radi o ovakvim supstancama sigurno je da u uzorku postoje polimerni molekuli različitog stepena polimerizacije, tj. različite molarne mase. Izračunata vrednost M ustvari predstavlja srednju, odnosno prosečnu vrednost.

6. Napisati strukture monomera za sledeće polimere:



Rešenje:



XV EKOLOŠKI PROBLEMI HEMIJSKE INDUSTRIJE

XV 1. Osnovni pravci zaštite biosfere od industrijskih otpadaka

Zaštita okoline od zagađenja različitom vrstom otpadaka, nalazi se trenutno u centru pažnje celog čovečanstva. Istovremeni razvitak industrije i transporta, uz neprekidno povećanje asortimana hemijskih materija, doprineo je, između ostalog, neprekidnom porastu zagađenja biosfere raznovrsnim otpacima. Globalno posmatrano, taj proces ide u dva osnovna pravca – zagađenje atmosferskog vazduha i zagađenje vodotokova. Danas je vrlo ozbiljan problem kako sprečiti sistematsko i progresivno zagađenje atmosferskog vazduha naročito u neposrednoj okolini velikih gradova i industrijskih centara. Našu savremenost, na žalost, potkrepljuju frapantne činjenice – da se u toku jedne godine u atmosferu ispusti stotine miliona tona različitih materija, veoma štetnih po zdravlje ljudi i ostalog biljnog i životinjskog sveta. Iz godine u godinu, te količine sve više rastu, onako kako raste tehničko-tehnološki progres. Za poslednjih desetak godina, količine otpadaka u atmosferi su se gotovo udvostručile. Neregularan uticaj ljudi na procese u atmosferi i okeanima, može dovesti do katastrofalne promene biosfere u celini.

Glavni izvori štetnih otpadaka u atmosferi su razni toplotni agregati, termoelektrane, automobili i brojna industrijska preduzeća. Samo od automobila, u toku jedne godine, ode u atmosferu oko 200 miliona tona ugljen-monoksida i oko 50 miliona tona raznih ugljovodonika. Najveći udeo otpadaka pripada termoelektranama, sa čijim dimnim gasovima godišnje ode u atmosferu na stotine miliona pepela i sumpor-dioksida. Industrijska preduzeća ispuštaju u atmosferu razne toksične materije: aerosoli, gasove, paru itd. Što se tiče zagađenja Zemlje jednogodišnja količina industrijskih, poljoprivrednih i drugih otpadaka, koja se ispusti u vodotokove i na površinu Zemlje (ne računajući atmosferu) nadmašuje 500 miliona tona, što je ogromna količina, računajući da u ovim otpacima ima i toksičnih materija.

Progresivno zagađenje atmosfere je naročito karakteristično za industrijski razvijene zemlje. Zagađenje vazduha u SAD, uglavnom je određeno izduvnim gasovima raznih automobila i saobraćajnih vozila (oko 60%), na industriju dolazi svega 20%, a na energetska postrojenja, takođe, 20%. U poslednje vreme, međutim, uloga energetike u zagađenju atmosfere jako raste, što je u vezi sa primenom uglja kao goriva, umesto nafte i gasa. Samo u toku jedne godine, u SAD se ispusti u atmosferu oko 70 miliona tona ugljen-monoksida, desetak miliona tona sumpor-dioksida itd.

Odnos izvora zagađenja u drugim zemljama sveta nešto je drugačiji, nego u SAD, uglavnom zbog veoma razvijenog automobilskeg saobraćaja u ovoj zemlji. U drugim industrijski razvijenim zemljama, na primer u Rusiji, najveći udeo u zagađenju imaju termocentrale, naročito zbog sve veće primene uglja kao goriva.

Premda industrijska preduzeća (uglavnom hemijska) daju manju količinu otpadaka u atmosferu, nego energetika i saobraćaj, ti otpaci su veoma značajni, jer se po asortimanu zagađivača i njihovoj toksičnosti nalaze na prvom mestu. Jedan od najopasnijih zagađivača atmosfere je sumpor-dioksid, koji pogubno deluje na sve žive organizme, a uz to je veoma jak korozioni agens. Po rezultatima drugog međunarodnog kongresa o borbi protiv zagađenja (od decembra 1970. godine), količina sumpor-dioksida ispuštenog u atmosferu se procenjuje na oko 150 miliona tona. Što je interesantno, ova

količina SO₂ više od tri puta nadmašuje ukupni utrošak sumporne kiseline u to vreme. Dakle, korišćenje SO₂, bespovratno ispuštenog sa otpadnim gasovima, ima ogroman sanitarno-higijenski i zdravstveni značaj. Osnovna teškoća za ovakav poduhvat se nalazi u maloj koncentraciji SO₂ u gasovima, koji se ispuštaju u atmosferu, svega 0,1-3%.

Naporedo sa zagađenjem atmosfere, proizilazi sistematsko, za čovečanstvo veoma opasno, zagađivanje vodotokova, otpadnim industrijskim vodama, gradskom kanalizacijom, tankerima za transport nafte, itd. Ova zagađenja ne pričinjavaju ništa manju nevolju od zagađenja atmosfere. Kod mnogih zemalja u svetu se već oseća nedostatak slatke i pijaće vode, naročito u industrijskim oblastima i kod seoskih gazdinstava.

U industrijski razvijenim zemljama, kod većine kapitalističkih zemalja, postoji deficit za slatkom i pijaćom vodom, koji nije u vezi sa zagađenjem reka i jezera, nego zbog enormnih potreba za vodom u industriji. Trenutno se na industriju nužno troši oko 40% svetskih zaliha slatke vode, i u daljem periodu, ako ne budu preduzete posebne mere, nepovratni gubici slatke vode mogu nadmašiti nivo njene prirodne ponovne proizvodnje.

Industrijska preduzeća ispuštaju u vode ogramne količine otpadnih voda, pri čemu najveće količine otpadnih voda daju fabrike celuloze i papira, hemijska i petrohemijska industrija. Seoska domaćinstva i poljoprivredni kombinati su, takođe, znatni zagađivači slivova reka i jezera. Zagađivanje je posledica raznih neracionalnosti u primeni veštačkih đubriva i pesticida. Svi nabrojani izvori zagađivanja, doprinose zagađivanju reka, jezera, mora i okeana. Mora i okeani se sve više zagađuju naftom, težim metalima, hloroorganskim i drugim organskim jedinjenjima, radioaktivnim materijama i drugim otrovnim materijama i hemikalijama. Koliko je čovečanstvo neoprezno u primeni pojedinih hemijskih preparata, pokazuje primena pesticida – na primer DDT praškova. Naime, naizgled bezazlena primena DDT sredstava, zbog toga što je veoma raširena, izaziva velike posledice. Pošto se radi o veoma stabilnim otrovima (teško se razlažu), a najčešće sadrže živu i olovo, kada isti dospeju u vode, dolazi do njihove akumulacije u biljnim i životinjskim organizmima. Navikavši se na ove otrove, ovi organizmi postaju trajan izvor ovih otrovnih materija. Sve to postaje veoma opasno, ukoliko se te biljke i životinje koriste u ishrani ljudi. Trenutno se u celom svetu strogo vodi računa o primeni pesticida, tako što se oni primenjuju pod kontrolom stručnjaka.

Razvitak industrije i porast potreba stanovništva sve naseljenije planete, doprineo je zagađenju površine Zemlje (litosfere) čvrstim otpacima. Prašina i čađ od dimnih gasova, šljaka (dobijena nakon čišćenja gasova, na primer krečnjak), lišava Zemlju raznog rastinja i vodi ka pojavi "mrtvih" delova zemlje – neplodnosti.

Sva navedena zagađenja, postavljaju pred čovečanstvo problem očuvanja biljnog i životinjskog sveta i života na ovoj planeti. Zaštiti životne i radne sredine se sve više posvećuje pažnja, i ona ima značajno mesto u programima industrijskog razvoja brojnih zemalja u svetu. Dosadašnje akcije nisu zanemarljive, ali se problemima zaštite životne i radne sredine, mora sve više okretati. Znajući da se, preko biljnog sveta u okeanima, odvija jedan od najznačajnijih procesa – fotosinteza, da se ovim procesom asimiliše znatan deo ugljen-dioksida i ponovo vraća više od polovine njegovog kiseonika, kao i to da u ovom procesu učestvuju planktoni, ne treba naglašavati šta se dešava i šta bi se moglo desiti kada bi se uništili planktoni. Jednom rečju, smanjila bi se prirodna razmena gasa između atmosfere i okeana. Dakle, konstantno zagađivanje okeana vodotocima, na kraju može dovesti do uništavanja živog sveta u okeanima.

Međutim, uprkos tom nužnom zlu koje ga okružuje, koja je njegova svakodnevica, čovečanstvo preduzima preventivne i druge mere radi ublažavanja ili sprečavanja mogućih posledica. Problemi zagađenja se ipak razrešavaju, ali se pristupi pojedinih zemalja međusobno razlikuju. U raznim monografijama i priručnicima mogu se videti ozbiljnost i rešenost u razrešavanju problema zaštite čovekove sredine, ali i znatne razlike u normativima maksimalno dozvoljenih koncentracija hemijskih jedinjenja u vazduhu i vodama. Ima, pak, primera gde su ti normativi veoma strogi. Što se tiče ekoloških problema u hemijskoj industriji, naročito su značajne sledeće materije: hlor, sumpor-vodonik, ugljen-monoksid, sumpor-dioksid, oksidi azota, hlorovodonik, fluor, fluorovodonik, živa, fenol, DDT, mnogi metali i organska jedinjenja.

Naučnici su razradili i utvrdili norme maksimalno dozvoljenih koncentracija (MDK) hemijskih materija u vazduhu, vodi i zemlji. Pod maksimalno dozvoljenom koncentracijom hemijskih materija podrazumeva se takva koncentracija koja na čoveka ne pokazuje direktan ili konsekventan uticaj, ne smanjuje njegovu radnu sposobnost, ne pokazuje negativan uticaj na čula i ponašanje. Danas su utvrđeni brojni normativi MDK različitih materija u vazduhu, u industrijskom vazduhu i u raznim vodama. Međutim, uprkos tim normativima, ima primera gde se priroda i okolina štite čvrstim odlukama i zabranama. Tako su u SSSR-u zaštićeni slivovi Kaspijskog mora, Bajkalsko jezero, baseni reke Volge i Urala i dr. Zato Bajkalsko jezero predstavlja najveći prirodni rezervoar pitke vode u svetu.

Već je rečeno da se norme MDK razlikuju u pojedinim zemljama. O tome najbolje svedoči primer normiranja sadržaja SO₂ u atmosferskom vazduhu, dat u tabeli (XV 1.):

Tabela XV 1. Efekat dejstva MDK SO₂

Zemlja	MDK (C) u mg/m ³	vreme dejstva t u min	efekat dejstva C t
Bivši SSSR	0,5	20	10
SR Nemačka	0,75	30	22,5
SAD	4,4	37	163

Razrađeni su i uređaji za kvantitativnu ocenu zagađenja okoline. Tako, na primer, koeficijent zagađenja sredine (Az) se određuje iz odnosa

$$Az = \frac{Sz}{m} \quad (XV 1.)$$

gde je Sz – ukupno zagađenje sredine; m – broj zagađivača.

Što se tiče hemijske tehnologije i industrije, razrađeno je nekoliko osnovnih pravaca očuvanja biosfere od industrijskih otpadaka, koji se sastoje u sledećem:

- 1) Izgradnji industrijskih kompleksa bez otpadaka, zasnovanih na potpuno kompleksnom iskorišćenju sirovina i na cikličnim procesima, putem korenitih izmena tehnologije;
- 2) Umanjenju zapremine industrijskih voda, putem uvođenja bezvodnih – "suvih" procesa, koji nemaju ispuštanje industrijske vode u prirodne vode;

- 3) Primeni mera predostrožnosti u cilju smanjenja zagađenja biosfere otpadnim gasovima sagorevanja goriva;
- 4) Razradi metoda korišćenja i detoksikacija proizvodnih otpadaka u odgovarajućim postrojenjima.

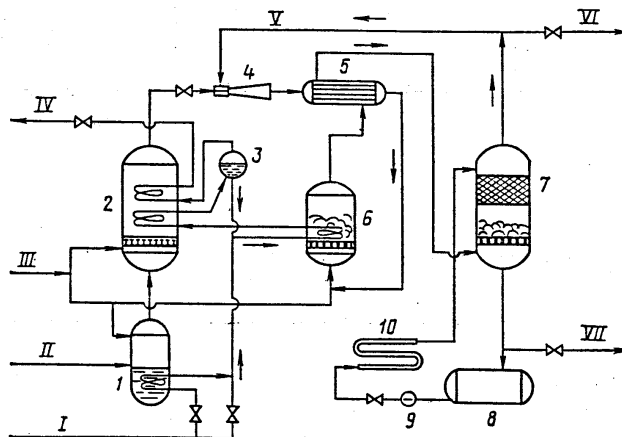
Imajući u vidu njihov značaj, ovi pravci zaslužuju da se o svakom ponaosob nešto više kaže, kako bi podsetili tehnologe na ono što oni mogu da preduzmu u određenom procesu, a u cilju očuvanja životne i radne sredine.

XV 2. CIKLIČNE TEHNOLOGIJE BEZ OTPADAKA ILI SA MALO OTPADAKA

Tehnologije, koje baziraju na kompleksnom iskorišćenju sirovina i energije i forsiraju preradu otpadaka, predstavljaju najradikalnije rešenje u pravcu očuvanja prirode. Zavisno od stepena preobražaja reaktanata u nekom procesu, odnosno od reverzibilnosti procesa, primarnom proizvodnjom se dobija određeni prinos željenog proizvoda. U mnogim procesima, mali je prinos u jednom ciklusu proizvodnje, pa je to razlog što je uveden ciklični sistem proizvodnje, čime se povećava prinos glavnog proizvoda i smanjuje otpadak i količina sporednih proizvoda. Trenutno industrijski otpaci nisu neizbežni, oni su samo posledica nesavršene organizacije celokupne proizvodnje, ili njenih određenih delova. Buduće fabrike bi trebalo da rade bez spoljašnjih otpadaka, zahvaljujući kompleksnom iskorišćenju svih komponenta sirovina, što se postiže korenitom promenom tehnologije – uvođenjem novih tehnoloških postupaka i šema, najčešće cikličnih šema proizvodnje. Takođe, neophodno je primeniti optimalni tehnološki režim, koji bi vodio ka maksimalnom prinosu glavnog produkta.

U hemijskoj industriji se već primenjuju ciklični sistemi proizvodnje, bez otpadaka, uz praktično potpuno iskorišćenje polaznih reaktanata. To su, pre svega, katalitički procesi u gasnoj fazi, sa malim prinosom produkta za jedan ciklus – sinteza amonijaka, sinteza etil- i metil-alkohola i dr. Na primer pri sintezi amonijaka $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, $\Delta H < 0$, stvarni stepen preobražaja nije veći od 14-20%. Potpuno iskorišćenje polaznih reaktanata i približno sistem bez otpadaka, ostvaruje se višestrukim povraćajem neproreagovane azotovodonične smeše, posle kondenzacije amonijaka, tj. primenom ciklične tehnološke šeme.

Princip tehnologije bez otpadaka se može primeniti i u tehnologijama, koje se, inače, odvijaju po otvorenim tehnološkim šemama, kao što je to kod proizvodnje sumporne kiseline (sl.XV-1.). Zahtevi za zaštitu atmosfere od otpadaka na bazi jedinjenja koja sadrže sumpor, mogu biti zadovoljeni pravilnim vođenjem osnovnih procesa (oksidacije SO_2 u SO_3 i apsorpcije SO_3) u nekoliko stupnjeva, kao višestadijumski proces, ili organizovanje proizvodnje sumporne kiseline od sumpora, koje se odvija pod pritiskom pri visokoj koncentraciji SO_2 u polaznom gasu.



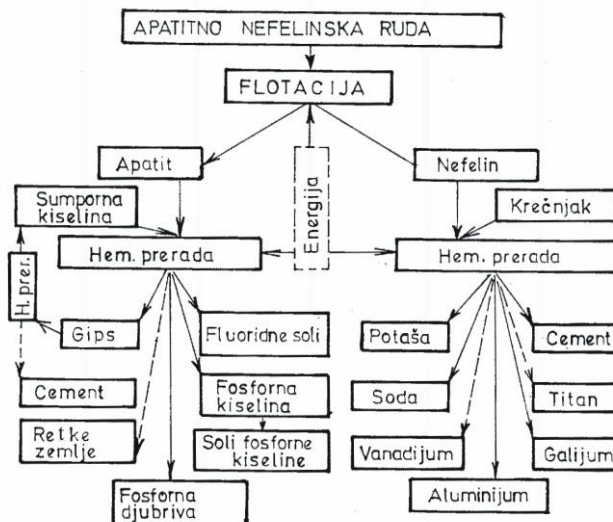
Slika XV-1. Ciklična energotehnološka šema proizvodnje sumporne kiseline:

- 1) isparivač sumpora, 2) reaktor za sagorevanje sumpornih para,
- 3) separator za odvajanje para, 4) injektor, 5) razmenjivač toplote,
- 6) kontaktni aparat – reaktor, 7) apsorber SO_3 gasa, 8) rezervoar za sumpornu kiselinu, 9) pumpa za kiselinu, 10) hladnjak, I) vodeni kondenzat, II) tečni sumpor iz pumpe, III) vazduh ili tehnički kiseonik, IV) pregrejana para, V) cirkulacioni gas, VI) gas za drugi sanitarni stepen kontaktiranja i apsorpcije, VII) produkciona sumporna kiselina.

Dakle, pare sumporne kiseline se oksiduju delimično u SO_2 u isparivaču (1), a potpuno u reaktoru (2). Sumpor-dioksid iz reaktora se uvodi u kontaktnu kolonu (6), zajedno sa cirkulacionim gasom, pomoću injektora (4). U kontaktnom aparatu, u višećem sloju vanadijumovog katalizatora (V_2O_5), proizilazi oksidacija SO_2 u SO_3 . Gasna smeša prolazi, potom, kroz razmenjivač toplote (5) i apsorber (7), gde se sumpor-trioksid apsorbuje koncentrovanom azotnom kiselinom, a gas, koji sadrži neproreagovani SO_2 , ponovo se vraća u kontaktni aparat na oksidaciju. Glavni aparati u ovoj šemi su reaktor za sagorevanje sumpornih para i kontaktni aparat, koji imaju dvojaku funkciju – hemijskog reaktora i kotla utilizatora. Rezultat toga je da se toplotna energija hemijske reakcije koristi za dobijanje pregrejane pare, a istovremeno se iz zone reakcije odvodi suvišna toplota egzotermne reakcije ($2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3, \Delta H < 0$) i tako povećava stepen preobražaja reverzibilne egzotermne reakcije.

Princip kompleksno iskorišćenja sirovina, uz kombinaciju određenih mera zaštite okoline, ima velike ekonomske prednosti. On omogućuje proširenje sirovinske baze, povećanje produktivnosti i sniženje cene proizvoda. Objedinjavanje nekoliko tehnologija proizvodnje u jedinstveni kompleks olakšava preradu otpadnih gasova i industrijskih voda, dozvoljava da se formiraju zatvoreni ciklični procesi sa potpunim iskorišćenjem otpadaka i toplote. Klasičan primer tehnologije bez otpadaka, imamo u slučaju kompleksne prerade apatitno-nefelinske rude, gde se potpuno koriste sve komponente sirovine. Od apatita ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$) se, kao što je poznato, dobijaju fosforna kiselina, fosforna đubriva, gips, cement, fluoridne soli, neki elementi grupe retkih zemalja itd. (sl.XV-2.). Na drugoj strani, pri kompleksnoj preradi nefelina (spec. gline ($\text{Na,K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) u glinicu Al_2O_3 (polazni materijal za elektrolitičku proizvodnju

aluminijuma), usputno se dobija soda, natrijum-hidroksid, cement, titan, galijum i vanadijum (sl.XV-2).



Slika XV-2. Šema kompleksne prerade apatitno-nefelinske sirovine:

- procesi koji se odvijaju u industriji;
- procesi koji se ne odvijaju u industriji.

Kompleksno iskorišćenje polimetalnih sulfidnih ruda, omogućuje da se dobiju mnogi obojeni metali, sumpor, sumporna kiselina i oksidi gvožđa za dobijanje čelika. Primer kompleksnog korišćenja organskih sirovina je kod termičke prerade goriva – uglja, nafte, uljnih škriljaca itd. Tako, koksovanjem uglja, osim glavnog produkta – metalurškog koksa – dobija se kokсни gas i smola čijom se preradom izdvaja na stotine važnih materija: aromatični ugljovodonici, ugljovodonici, fenoli, piridin, amonijak, vodonik, etilen itd. Primena ovih materija, omogućila je sniženje cene koksa – važnog materijala u proizvodnji gvožđa i čelika.

Kompleksno-energotehičkim korišćenjem čvrstog goriva niže klase, može se znatno smanjiti zagađenje atmosfere otpacima termocentrala, koji sadrže pepeo, SO₂ i druge značajne primese. Kao primer kompleksne prerade goriva sa malo otpadaka, može poslužiti energetsko-tehnološki metod korišćenja pribaltičkih uljnih škriljaca, putem njihove termičke prerade sa pepelom. Po toj tehnologiji do 90% sumpora se vezuje sa ostacima pepela, transformišući MgO i CaO u MgSO₄ i CaSO₄. Elektrocentrale tako dobijaju, kao gorivo, visoko kaloričan gas, koji praktično ne sadrži sumpor, smolu od uljnih škriljaca, uz neznatan sadržaj pepela i malo sumpor-dioksida. Ostatak pepela, nakon preradu uljnih škriljaca, može se iskoristiti za proizvodnju konstrukcionih materijala, za raskišeljavanje kiselih zemljišta. Imajući u vidu da se radi o dosta velikoj količini upotrebljivog pepela (na desetine miliona tona), ne treba naglašavati koliko je to značajno za kultivisanje neplodnih zemljišta.

Hemijskom preradom gasa i smole uljnih škrljaca, neposredno pred sagorevanje u pećima elektrocentrala, može se dobiti čitav niz veoma važnih materija: sumpor, hiposulfit, benzol, toluol, ksilol, fenol, flotacioni reagensi, elektrodni koks i dr.

XV 3. SMANJENJE ILI POTPUNA LIKVIDACIJA INDUSTRIJSKIH VODA I ZNATNO SNIŽENJE POTROŠNJE SLATKE VODE

Ovaj način očuvanja biosfere je veoma važan. Problem se rešava stvaranjem "suvih" tehnologija bez otpadnih voda i masovnim uvođenjem sistema sa cirkulacijom vode. Potrebe za vodom u industriji se smanjuju, takođe, putem usavršavanja tehnologije i zamene vodenog hlađenja sa vazдушnim. Sistemi sa cirkulacijom vode su posebno značajni u regionima sa malo vode, mada se takvi sistemi projektuju za bilo koji region. Takvi sistemi su veoma progresivni i radikalno trasiraju puteve očuvanja prirodnih vodotokova i izvora od zagađenja.

Osnovna rešenja, uzeta u varijantama kompleksnih šema čišćenja i ponovnog korišćenja otpadnih voda, prilično su slična i razlikuju se samo u postupku čišćenja i postrojenjima, u skladu sa sastavom otpadnih voda. Ta rešenja su sledeća:

a) U svim sistemima su predviđeni recikli industrijskih voda u glavna postrojenja za proizvodnu vodu, uz prisustvo posebnih postrojenja za čišćenje recikla na određeni stepen,

b) U industrijsku kanalizaciju je ispuštena otpadna voda, koju je praktično nemoguće ponovo iskoristiti u datoj proizvodnji, ali koja se može očistiti u centralnom postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda i kao takva ispustiti u vodotokove,

c) Sve industrijske vode treba podeliti po poreklu, u nezavisne tokove: jako mineralizovane, vode sa organskim zagađenjima, slabo mineralizovane, slivne vode u okviru određenih fabrika, kao i vode iz poljoprivrednih kombinata i seoskih domaćinstava.

Vode iz poljoprivrednih kompleksa i seoskih domaćinstava i vode sa organskim zagađenjima, dolaze na biološko prečišćavanje, slabo mineralizovane vode se podvrgavaju fizičko-hemijskom čišćenju, zatim termičkoj desalinizaciji. Demineralizovana para – destilat se koristi u postrojenjima termocentrala – kotlovima, a ostatak kao sirovina za elektrolizu ili se zakopava. Za otpadne vode, zagađene naročito toksičnim materijama, na primer, površinsko-aktivnim materijama (PAM), ili je pak, potrebna stroga korektura sastava povratne vode (flotacija, elektrohemijske tehnologije). Primenjuju se posebna postrojenja za fino prečišćavanje otpadne vode. U tom smislu razrađeni su novi postupci prečišćavanja otpadnih voda: radijacioni, foto-hemijski, revers osmoza, ozoniranje, i dr.

Rečeno je da je jedan od važnijih pravaca za smanjenje potrošnje vode, a takođe za smanjenje opterećenja za sistem cirkulacije voda, zamene vodenog hlađenja sa vazдушnim, naravno gde je to tehnički moguće. Naročito važnu primenu, dobilo je vazdušno hlađenje u petrohemijskoj industriji.

XV 4. ČIŠĆENJE GORIVA OD SUMPORNIH JEDINJENJA I DRUGIH TOKSIČNIH JEDINJENJA

Čišćenje goriva, pre upotrebe, predstavlja veoma važan pravac očuvanja biosfere, bilo da se radi o gorivu za razna energetska postrojenja (toplane, termocentrale i dr.), ili o gorivu za automobile. Prva mera obezbeđenja, za smanjenje sadržaja sumpor-dioksida i drugih toksičnih materija, sastoji se u smanjenju sadržaja sumpora u polaznom gorivu – tečnom ili čvrstom. U nekim derivatima nafte, sadržaj sumpora je prilično veliki, imajući u vidu da kotlovski mazut sadrži do 6% sumpora. Najlakši metod desumporisanja je hidriranje, uz obrazovanje sumpor-vodonika na česticama katalizatora. Istovremeno sa hidriranjem sumpora, dolazi i do oplemenjivanja nezasićenih ugljovodonika vodonikom, a takođe do uklanjanja azota i kiseonika u vidu NH_3 i H_2O , koji se, kao i H_2S , lako odvajaju od goriva. Na ovaj način se sprečava da se, nakon sagorevanja, u dimnim gasovima javlja sumpor-dioksid i azotovi oksidi.

Snizjenje sadržaja sumpora u čvrstom gorivu se, pre svega, postiže različitim postrojenjima prilikom obogaćivanja, kada se postiže potpuno odvajanje mineralnih materija, koje sadrže sumpor.

Veoma perspektivni metod zaštite okoline od otpadaka termocentrala, sastoji se u organizovanju kompleksnog energo-tehnološkog iskorišćenja nisko kaloričnih goriva, koja sadrže dosta sumpora i pepela. Za ovakva goriva treba organizovati visoko temperaturnu preradu goriva – gasifikaciju, kojom se dobija gasovito gorivo (generatorski gas) i sirovine za proizvodnju različitih materija i materijala.

Problem likvidacije zagađenja biosfere otpacima termocentrala, transporta, topionica itd, može se rešiti prelazom na principijelno nove vrste goriva, koje pri sagorevanju ne obrazuju toksična jedinjenja, na primer, metanol, etanol i vodonik. Idealno gorivo budućnosti, sa ekološke tačke gledišta, je vodonik, čijim se sagorevanjem dobija voda.

XV 5. RAZRADA METODA KORIŠĆENJA I UNIŠTAVANJA OTPADAKA

Naučno-istraživačke i projektantske organizacije preduzimaju određene mere, koje vode smanjenju otpadaka ili njihovom temeljnom prečišćavanju. U cilju smanjenja količine otpadaka, na određenim postrojenjima se vrši potpuna ili delimična prerada otpadaka hemijskom preradom. Ponekad se otpaci uništavaju, a u nekim slučajevima podvrgavaju biološkoj preradi, u uslovima koji su slični prirodnim.

Na primer, kod tehnologija fosfornih đubriva i fosforne kiseline, sakuplja se velika količina fosfornog gipsa koji sadrži izvesne količine fosforne kiseline. Skladištenje ovog gipsa bi zahtevalo izgradnju specijalnih bazena. Međutim, danas je razrađena tehnologija prerade fosfornog gipsa u cement ili kreč, uz istovremeno dobijanje sumporne kiseline. Takođe, predložen je metod dobijanja složenog đubriva, putem razlaganja fosfornog gipsa sa amonijum-karbonatom (uz naknadnu sukcesivnu konverziju rastvora sa kalijum-hloridom). Tako se dobijaju dvojne soli kalijum i amonijum sulfata.

Amonijačni postupak, koji dominira u proizvodnji sode, daje ogromne količine tečnih otpadaka, koji sadrže kalcijum-hlorid, natrijumove i amonijačne soli. Dalja sudbina amonijačnog postupka (Solvejevog postupka) zavisi od korišćenja ovih otpadnih rastvora.

Poznato je da kada se ovi rastvori razliju po krugu fabrike uništavaju sav biljni svet i taj "mrtav" prostor koji liči na belo more, izvor je zagađenja vodotokova, prirodnom cirkulacijom kišnice. Ekološki nedostatak amonijačnog postupka proizvodnje sode, u vezi je sa malim koeficijentom iskorišćenja osnovne sirovine – natrijum-hlorida. U ovom procesu se iskoristi oko 70% natrijuma, a hlor potpuno odlazi u otpad. Zbog svih navedenih činjenica predloženo je nekoliko načina za korišćenje otpadne destilacione tečnosti – rastvora. Najefektivnija je njegova prerada u kalcijum-hlorid, amonijum-hlorid i kuhinjsku so. Danas već postoje kombinati, koji ove proizvode lansiraju na tržište.

Pored tehnoloških mera, koje baziraju na smanjenju otpadaka i njihovom korišćenju, primenjuju se i druge metode – zakopavanje otpadaka pod zemljom, uništavanje spaljivanjem, termo-hemijske metode i biološki metod zasnovan na dovođenju otpadaka do takve forme koja je pogodna za dejstvo mikroorganizama ili spontani raspad. Metod zatrpavanja otpadaka predstavlja samo privremeno rešenje, jer uvek postoji potencijalna opasnost da otrovne materije dospeju u podzemne vode. Nažalost, takav način odlaganja otpadaka je veoma zastupljen. Tako se odlažu rudničke jalovine posle flotacije, crveni mulj posle zaalkaljivanja boksita, šljaka i pepela raznih energetskih postrojenja itd. Gde je to tehnički izvodljivo, čvrsti ili tečni industrijski otpadak se podvrgava termo-hemijskoj preradi. Jedan deo otpadaka sagori, a toplota se koristi za odgovarajuće procese, ili za proizvodnju električne energije.

XV 6. RAZLIČITI POSTUPCI PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH INDUSTRIJSKIH GASOVA I VODA

Prečišćavanje gasova i otpadnih voda, spada tradicionalno u najrasprostranjenije metode zaštite okoline. Čišćenje se izvodi u odgovarajućim aparatima i reaktorima, uz primenu odgovarajućih principa prečišćavanja i već razrađenih metoda.

Treba naglasiti da nema radikalnih rešenja koja bi obezbedila da proizvodna delatnost čovečanstva ne narušava ravnotežu u prirodi. Radikalno rešenje bi bilo delimično ostvarljivo, ukoliko bi se, navedeni pravci, pre svega tehnologije bez otpadaka, tehnologije sa cikličnim šemama i tehnologije bez utroška sveže vode, mogli u potpunosti primeniti. Svi ostali putevi očuvanja biosfere čine samo prelazne mere, ili mere koje su vremenski ograničene.

XV 6.1. Prečišćavanje otpadnih industrijskih gasova

U poslednje vreme bitno se promenio pristup problemu prečišćavanja otpadnih industrijskih gasova. Ranije se prečišćavanje gasa posmatralo sa stanovišta smanjenja sadržaja toksičnih primesa u izlaznim gasovima, pred njihovo ispuštanje u atmosferu. Nešto slično se odnosi i na otpadne industrijske vode - važno je bilo da ne sadrže toksične materije, iako su iste bile zagađene raznim materijama. Danas se, međutim, teži ne samo prečišćavanju izlaznih gasova i otpadnih voda, nego uz to postoji težnja prema tehnologiji bez otpadaka, koja se odvija u cikličnom sistemu.

U ispuštenim industrijskim gasovima, važne primese se mogu razvrstati u dve grupe:

- a) na lebdeće čvrste čestice (aerosoli) - prašina, dim;
na lebdeće čestice tečnosti - magla i
- b) materije u gasnoj i parnoj fazi.

U aerosoli spadaju čvrste čestice neorganskog i organskog porekla, a takođe i lebdeće čestice tečnosti (magla). Prašina - to je disperzni nestabilni sistem, koji sadrži krupnije čestice nego dim i magla. Koncentracija čestica prašine (broj čestica u 1 cm³) je znatno manja u poređenju sa dimom i maglom. Neorganska industrijska prašina se obrazuje pri toplim preradama, pri preradi rude, mineralnih soli, đubriva, kreča, cementa, konstrukcionih materijala, karbida i drugih neorganskih materija. Industrijska prašina organskog porekla, može biti ugljena, drvena, čađ i dr. Pod dimom se podrazumeva aero-disperzni sistem sa malom brzinom sedimentacije pod dejstvom sile Zemljine teže. Dim se obrazuje pri sagorevanju goriva i njegovoj destruktivnoj preradi, a takođe kao rezultat hemijske reakcije, na primer, pri interakciji amonijaka i hlorovodonika, pri oksidaciji metalnih para u električnom luku itd. Dimenzije čestica u dimu su znatno manje, nego u prašini i magli i iznosi od 5 µm do 0,1 µm. Magla se sastoji iz sitnih kapi tečnosti. U ispuštenim industrijskim maglama, najčešći sastojci su sumporna, fosforna kiselina i dr.

Druga grupa - gasovite i parne materije, obuhvata razne supstance: kiseline, halogeni, halogena jedinjenja, gasoviti oksidi, aldehidi, ketoni, alkoholi, ugljovodonici, amini, nitro-jedinjenja, metalne pare, piridin, merkaptani itd.

U današnje vreme, kada se tehnologije bez otpadaka nalaze u periodu uspostavljanja i organizovanja, a tehnologija potpuno bez otpadaka nema, osnovni zadatak prečišćavanja gasova je dovođenje sadržaja toksičnih primesa do maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK), koja je normirana sanitarnim normama. U tabeli XV 2., data je MDK atmosferskih zagađenja.

Tabela XV 2. Maksimalna dozvoljena koncentracija (MDK) nekih toksičnih materija u vazduhu.

Komponenta	MDK (mg/m ³)		
	maksimalna jednokratna	srednja dnevna	u proizvodnim uslovima
Amonijak	0,2	0,2	20
Acetaldehid	0,1	0,1	5,0
Aceton	0,35	0,35	200,0
Benzol	1,5	0,8	5,0
Ksilol	0,2	0,2	50
Metanol	1,0	0,5	5,0
Ugljen-dioksid	3,0	1,0	20,0
Oksidi azota	0,085	0,085	5,0
Živine pare	0,0003	0,0003	0,01
Sumpor-vodonik	0,008	0,008	10
Ugljen-disulfid	0,03	0,005	10
Sumpor-dioksid	0,03	0,005	10
Fenol	0,01	0,01	50
Formaldehid	0,035	0,012	0,15
Fluorovodonik	0,05	0,005	0,5
Hlorovodonik	0,2	0,2	50
Ugljentetrahlorid	4,0	2,0	20

U slučajevima kada čišćenjem nije moguće da se postigne MDK, primenjuje se višestruko razblaživanje toksičnih materija, ili se ispuštanje gasova izvodi pomoću visokih dimnjaka u gornje slojeve atmosfere. Teorijsko određivanje koncentracije primesa u donjim slojevima atmosfere, u zavisnosti od visine dimnjaka i drugih faktora u vezi sa zakonom turbulentne difuzije, skoro da nije potpuno razrađeno. Neophodna visina dimnjaka, koja obezbeđuje MDK u prizemnim slojevima atmosfere, na nivou na kome dišu ljudi (1,8 m), određuje se po empirijskoj formuli XV 2.:

$$C_M = \frac{235 \cdot G_M}{2,5 \cdot \omega_0 \cdot H^2} \quad (\text{XV 2.})$$

gde je C_M – maksimalna koncentracija toksičnih primesa na nivou disanja (mg/m^3); G_M – količina primesa ispuštenih u atmosferu (g/s); H – efektivna visina dimnjaka (m); ω_0 – brzina vetra na visini 10 m (m/s).

Po istoj formuli može se, takođe, odrediti dozvoljena količina ispusnih gasova pri datoj visini dimnjaka. Tako, ako je $H = 100$ m, da bi se postigla MDK, na primer SO_2 u iznosu od $0,5 \text{ mg/m}^3$, dozvoljena količina ispusnih gasova (G_M) iznosi 15 t/dan SO_2 . Kod savremenih snažnih termocentrala (G_M) iznosi čak 1500 t/dan SO_2 . U cilju obezbeđenja sanitarnih normi, stepen prečišćavanja otpadnih gasova od SO_2 mora biti oko 99%, što predstavlja gornju granicu savršenstva savremenih postrojenja za prečišćavanje. Gore navedeni računski primer, pokazuje da se radi o ogromnim količinama SO_2 gasa, koji se ispusti u atmosferu u toku jednog dana. Štaviše, kao što pokazuje sledeća tabela, gubitak sumpora, kod većine zemalja, prevazilazi potrebe sumpora za proizvodnju sumporne kiseline. Podaci potiču iz 1965. godine (tabela XV 3).:

Tabela XV 3. Gubitak / potrebe sumpora u milionima tona (1965.godina).

	Gubitak sumpora u milionima tona	Potrebe sumpora u milionima tona
SSSR	8,9	6
SAD	12,2	9
V. Britanija	3,2	2,5
SR Nemačka	1,7	1,2

Metod obezbeđenja MDK pomoću visokih dimnjaka čini jedno formalno - trivijalno rešenje, kojim se, praktično, ne štiti atmosfera, već se samo prenosi zagađenje iz jednog regiona u drugi. Znatno ispravniji put je korišćenje raznih metoda prečišćavanja gasova od aerosola i od gasova i para štetnih primesa. Svi postupci prečišćavanja gasova su uslovljeni, pre svega, fizičko-hemijskim osobinama primesa, njihovim agregatnim stanjem, dispreznošću, hemijskim sastavom i dr. Različite primese u ispusnim industrijskim gasovima, uslovile su primenu raznih metoda prečišćavanja, kao i primenu odgovarajućih hemijskih reaktora i hemijskih reagenasa.

Najrasprostranjeniji metodi prečišćavanja gasova mogu se klasirati na sledeće dve grupe:

1. Čišćenje gasova od aerosola,
2. Čišćenje gasova od gasovitih primesa i para.

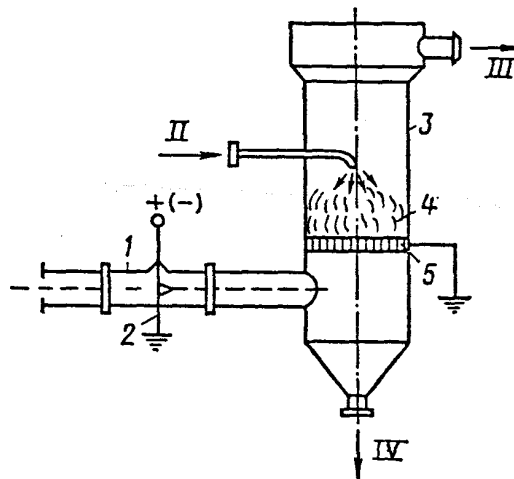
Čišćenje gasova od aerosola se principijelno može podeliti na:

- mehaničko,
- elektrostatičko,
- zvučno i ultrazvučno.

Kod mehaničkog prečišćavanja se primenjuju suvi postupci: gravitaciono taloženje, inerciono taloženje i filtracija; kao i mokri postupci, koji baziraju na pranju gasova tečnostima (običnom vodom), što je moguće više, razvijenoj površini kontakta tečnosti sa česticama aerosola. U tu svrhu se koriste brojni aparati: kolone sa uloškom, cikloni sa orošavanjem, reaktori sa penećim slojem tečnosti, mokri skruberi (Venturi Skruberi), itd.

Elektrostatičko čišćenje gasova je postalo univerzalno sredstvo, pogodno za bilo koji aerosol, uključujući smog od kiselina, kao i bilo koje dimenzije čestica. Metod se zasniva na jonizaciji i naelektrisanju čestica aerosola, pri prolazanju gasa kroz električno polje visokog napona, koje se ostvaruje koronarnim elektrodama. Taloženje čestica proizilazi na uzemljenim taložnim elektrodama. Između elektroda se ostvaruje napon od 10-25 kV (obično negativan). Elektrofiltri mogu da rade u širokom intervalu temperature (253-773 K) i pritiska.

U poslednje vreme za otprašivanje gasova se primenjuju kombinovani metodi – elektrostatičko i mokro otprašivanje sa razbrizgavanjem tečnosti (sl.XV-3.):



Sl. XV-3. Šema mokrog otprašivanja sa prethodnom elektrizacijom:

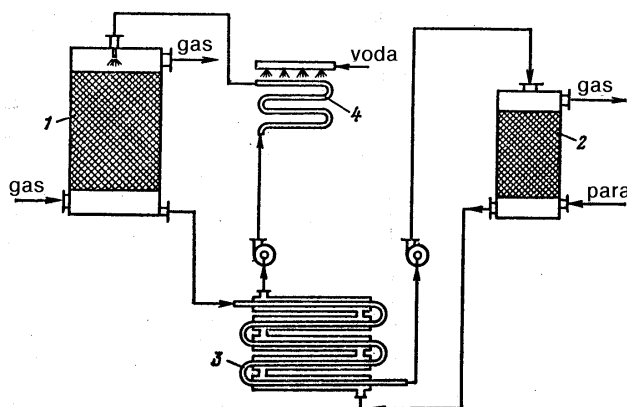
1) komora za elektrizaciju, 2) koronarna elektroda, 3) aparat sa kipećim slojem tečnosti, 4) peneći sloj gas-tečnost, 5) uzemljena rešetka, I) gas koji se čisti, II) voda, III) očišćeni gas, IV) ispuštajma.

Čišćenje gasova od štetnih para i gasova se može podeliti na tri osnovne metode:

- 1) apsorpcija tečnostima,
- 2) adsorpcija čvrstim adsorbentom,
- 3) katalitičko prečišćavanje.

U manjim razmerama, primenjuju se termički metodi spaljivanja gorivih primesa, postupak hemijske interakcije primesa sa suvim apsorbensima i oksidacija primesa ozonom.

Apsorpcija tečnostima primenjuje se u industriji za izvlačenje iz gasova sumpor-dioksida, sumpor-vodonika, azotovih oksida, para kiselina (HCl, HF, H₂SO₄), ugljen-monoksida i ugljen-dioksida, raznih organskih jedinjenja (fenol, formaldehid, isparljivi rastvarači itd.). Apsorpcione metode služe za tehnološko i sanitarno prečišćavanje gasova. One baziraju na selektivnoj rastvorljivosti gasova i para u tečnostima (fizička apsorpcija) ili na selektivnom izvlačenju primesa hemijskim reakcijama sa aktivnom komponentom apsorbensa (hemisorpcija). Apsorpciono prečišćavanje gasova je, po pravilu, kontinuirani ciklični proces, pa se apsorbens posle regeneracije vraća u proces. Pri fizičkoj apsorpciji (i u nekim hemisorpcionim procesima) regeneracija apsorbenta se vrši zagrevanjem i smanjenjem pritiska. Tipična šema prikazana je na sl.XV-4.:



Sl. XV-4. Šema postrojenja za apsorpciono – desorpciono razdvajanje gasova:

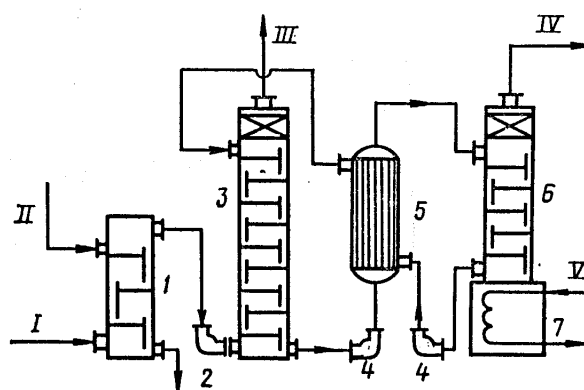
- 1) apsorber, 2) desorber, 3) razmenjivač toplote, 4) spiralni hladnjak.

Apsorbensi, koji se primenjuju u industriji, ocenjuju se prema sledećim kriterijumima: a) apsorpcionom kapacitetu, tj. rastvorljivosti komponente koja se izvlači u apsorbensu, u zavisnosti od temperature i pritiska; b) selektivnosti, koja se karakteriše odnosom rastvorljivosti gasova koji se odvajaju i brzine njihove apsorpcije; c) minimalnom naponu pare apsorbensa; d) jeftinoći; e) odsustvu korozionog dejstva na aparaturu. Kao apsorbensi, primenjuju se voda, rastvori amonijaka, natrijum-karbonat i natrijum-hidroksid, soli mangana, etanolamin, mangan-dioksid, magnezijum, magnezijum-sulfat i dr.

Postrojenja za prečišćavanje su snabdevena specijalnim reaktorima. Najrasprostranjeniji su skruberi sa uloškom. U ovakvim skruberima brzina procesa razmene mase je mala, jer rade u režimu klipnog proticanja, pri maloj brzini strujanja gasa ($\omega_g=0,02-0,7$ m/s). Međutim, zapremina aparata je velika i postrojenja su glomazna.

Intenzivnije prečišćavanje gasova se izvodi u reaktorima sa kipećim ili penećim slojem tečnosti. U ovim aparatima je veća brzina strujanja gasova ($\omega_g=1-3$ m/s) i obezbeđuje se srazmerno veća brzina apsorpciono-desorpcionih procesa, uz znatno smanjenje gabarita postrojenja.

Kao primer apsorpciono-desorpcione ciklične šeme bez otpadaka, može da posluži apsorpcija ugljen-dioksida iz ispusnih gasova rastvorima monoetanolamina, uz narednu regeneraciju apsorbensa pri desorpciji CO_2 . Na sl.XV-5., data je šema apsorpcije CO_2 u apsorberima sa penećom tečnošću; desorpcija CO_2 se, takođe, izvodi u kipećem režimu. Postrojenje radi bez otpadaka, tako što se čist ugljen-dioksid, posle komprimovanja upotrebljava kao industrijski proizvod.



Sl. XV-5. Šema apsorpcionog prečišćavanja gasova od CO_2 , uz dobijanje CO_2 :

- 1) hladnjak, 2) duvnice vazduha, 3) apsorber sa penećim slojem tečnosti, 4) pumpe, 5) razmenjivač toplote, 6) peneći desorber, 7) kipeći kazan desorbera, I) gas koji se čisti, II) voda, III) očišćeni gas, IV) ugljendioksid, V) vodena para.

Apsorpcioni metodi se primenjuju za različite tehnološke celine – razdvajanje para – gasnih smeša na komponente, sušenje gasova i za sanitarno prečišćavanje ispusnih gasova. U poslednje vreme se sve veća pažnja posvećuje zaštiti atmosfere od toksičnih gasova, a uz to se takvi gasovi koncentrišu i koriste u druge svrhe. Adsorpciono prečišćavanje gasova se zasniva na selektivnom izvlačenju određenih komponenata pomoću adsorbensa – čvrstih poroznih materijala sa veoma razvijenom specifičnom površinom. Kao industrijski adsorbensi primenjuju se aktivni ugalj, silikagel, alumogel, prirodni i sintetički zeoliti (molekulska sita).

Adsorpcija gasova se obično izvodi u reaktorima sa policama, koji rade periodično, bez razmenjivača toplote. Adsorbens je postavljen na policama reaktora. Kad je neophodna razmena toplote, koriste se adsorberi sa ugrađenim razmenjivačima toplote

ili se koristi cevni reaktor sa adsorbensom u cevima, a u međucevnom prostoru cirkuliše fluid za razmenu toplote. Adsorpciona postrojenja se obično sastoje od nekoliko reaktora, koji rade kontinualno, tako što se istovremeno neki od reaktora nalaze u stadijumu prečišćavanja, a drugi u stadijumu regeneracije. Regeneracija se, takođe, izvodi zagrevanjem, na primer, spaljivanje organskih materija, propuštanjem pregrejane pare, vazduha, inertnog gasa (azota). Ponekad se vrši potpuna zamena adsorbensa, naročito kada adsorbens gubi aktivnost, ekranizacijom, prašinom, smolom, itd.

Najperspektivniji su kontinualni ciklični procesi adsorpcionog prečišćavanja gasova u reaktorima sa pokretnim ili fluidnim slojem adsorbenta, koga karakteriše velika brzina strujanja gasa i intenzivnost rada. Adsorpcioni metod je nezamenljiv kada je u pitanju uklanjanje toksičnih primesa u malim koncentracijama, tj. za fino prečišćavanje od organskih materija, živinih para i dr. Drugim rečima, to je savršen metod za sanitarno prečišćavanje gasova.

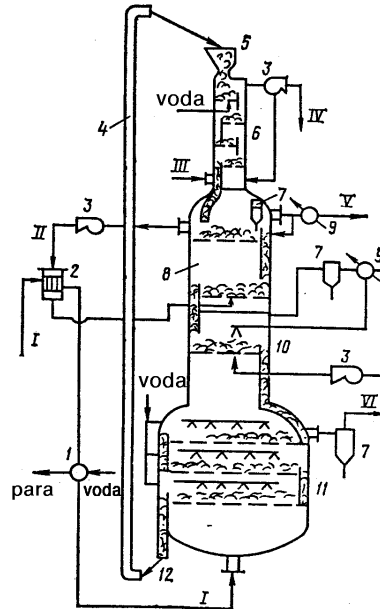
Katalitički metodi prečišćavanja gasova baziraju na reakcijama u prisustvu čvrstih katalizatora, tj. na zakonitostima heterogene katalize. Krajnji rezultat katalitičke reakcije neke primese je njen preobražaj u drugo jedinjenje. Ako obrazovano jedinjenje podleže uklanjanju, onda treba da se primene dodatne operacije, na primer, izvlačenje tečnostima ili čvrstim adsorbensima.

Inače, teško je podvući granicu između adsorpcione i katalitičke metode prečišćavanja, jer tradicionalni adsorbenti, kao što su aktivni ugalj, zeoliti, itd., služe kao aktivni katalizatori u mnogim metodama. Čišćenje gasa na adsorbentima – katalizatorima, naziva se adsorpciono-katalitička.

Adsorpciono-katalitički metodi primenjuju se za čišćenje gasova od sumpordioksida i sumpor-vodonika. Kao katalizator za oksidaciju SO_2 u SO_3 , primenjuje se aktivni ugalj, modifikovan određenim dodacima. U prisustvu vodene pare, na površini uglja se obrazuje sumporna kiselina, čija koncentracija u adsorbentu zavisi od količine vode za pranje uglja pri njegovoj regeneraciji, i iznosi 15-70%.

Najveći interes za ovakvim načinom prečišćavanja treba da pokažu termoelektrične centrale, koje mogu da organizuju proizvodnju sumporne kiseline, jer se u dimnom gasu nalazi 1-2% SO_2 . Čišćenje ovakvih gasova treba izvoditi u fluidnom sloju katalizatora, a šema jednog takvog postrojenja je prikazana na sl.XV-6. Dakle, gas koga treba očistiti se kreće u susret adsorbensu, koji se regeneriše u gornjim sekcijama višesekcionog reaktora sa kipećim slojem adsorbensa. U donjem delu adsorpcione sekcije dolazi do adsorpcije SO_2 i njegove katalitičke oksidacije do SO_3 i sumporne kiseline (vlažan adsorbent). Adsorbent, zasićen sumpornom kiselinom se ponovo vraća u gornju sekciju, u generator sumpora, a gas se odvodi kroz adsorpcionu sekciju.

Na kraju, svaki od razmatranih postupaka prečišćavanja gasova podrazumevai određene troškove. Što je veći zahtev u pogledu čistoće prema sanitarnim normama, to su glomaznija postrojenja. Na primer, kod proizvodnje azotne kiseline, da bi se smanjio sadržaj azotovih oksida od 0,25 do 0,05 zap.%, apsorpcijom vodom u koloni sa uloškom (pri $P=0,35-0,4$ MPa), tj. povećao stepen apsorpcije od 97,5 do 99,5%, neophodno je udvostručiti zapreminu apsorbera. Isto tako, ako ne dopustimo da koncentracija NO u vazduhu bude veća od $0,1 \text{ mg/m}^3$, neophodno je primeniti katalitičko prečišćavanje. Katalitičko hidriranje azotovih oksida omogućuje da se gas očisti od istih do koncentracija reda 0,001 zap.%, što je već blisko MDK ($0,085 \text{ mg/m}^3$). Međutim, primena postrojenja za katalitičko hidriranje za 10-20% povećava cenu azotnoj kiselini (povećanje zapremine apsorpcionih kolona).



Sl. XV-6. Šema adsorpciono-katalitičkog prečišćavanja ispusnih gasova od SO_2 u kipećem sloju adsorbenta:

- 1) kotao utilizator, 2) razmenjivač toplote, 3) duvnice vazduha,
 - 4) transporter aktivnog uglja, 5) bunker za adsorbent, 6) generator sumpora, 7) separator, 8) sekcija za otparavanje, 9) kondenzator,
 - 10) sekcija za hlađenje, 11) adsorpciona sekcija, 12) pretočni slivnik,
- I) gas koji se čisti, sadrži 1,3-1,6% SO_2 , 500-550°C, II) cirkulacioni gas, III) gas koji sadrži 85% H_2S , IV) gas koji sadrži 1,5% H_2S , V) gas koji sadrži 88% SO_2 , na postrojenju za dobijanje sumpora, VI) očišćeni gas.

XV 6.2. Otpadne industrijske vode i metode njihovog prečišćavanja

Pošto tehnologije prerade otpadnih industrijskih voda, po obimu i značaju, prevazilaze okvire ovog pregleda, prikazaće se samo kratke informacije o ovoj važnoj problematici. Inače, industrijske vode se mogu klasifikovati po poreklu, po karakteru tehnoloških procesa, po fazno-disperznom karakteru i po sastavu. Tako, iz petrohemijske industrije, vode poreklo derivati nafte, fenoli, sulfidi, hloridi, sulfati, površinsko-aktivne materije (PAM), organske čestice.

Koksno-hemijska industrija ispušta fenole, sumpor-vodonik, smole, ugljovodonike, rodanide, amonijak, cijanide, organske čestice.

Industrija celuloze i papira izvor je zagađenja vode merkaptanima, sulfitima, alkoholima, aldehidima, ketonima, i dr.

Proizvodnja sintetičkih polimera i plastičnih masa zagađuje vode sledećim materijama: stirolom, akrilonitrilom, akrilatima, sulfatima, fenolima, aromatičnim ugljovodonicima, aldehidima, alkoholima, organskim kiselinama i dr.

Iz pogona sintetičkog kaučuka ispuštaju se: butilen, butadien, aceton, organske kiseline i njihove soli, acetonitril, amonijak, aldehidi, alkoholi, ugljovodonici i dr.

Proizvodnja ekstrakcione fosforne kiseline i fosfornih đubriva zagađuje vode sumpornom, fosfornom i silicijum-fluorovodoničnom kiselinom, jedinjenjima fluora, hlorovodonikom i dr. Hlorna industrija je zagađena živom, hlorom i hlorldima.

Dozvoljena sanitarnim normama koncentracija toksičnih materija u otpadnim vodama (MDK) u (mg/m^3) iznosi: neorganskih kiselina (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) oko 30; fenola 0,002; smole 20-50; merkaptana 2-5; sumpor-vodonika 1-3; žive 0,005; arsena i njegovih jedinjenja 0,05; fluora i njegovih jedinjenja 1,5; cijanida 0,1; formaldehida 0,5; sulfida 0,1 itd.

Međutim, i u ovim količinama, koje su dozvoljene sanitarnim normama, toksične materije se nagomilavaju i truju hidrosferu. Pojedine toksične materije se koncentrišu u biljkama ili životinjama, pa tako postaju trajan izvor opasnosti i po čoveka (takva je, na primer, živa, koja se koncentriše u nekim ribama). Sve otpadne vode se dele na dve grupe: a) vode koje sadrže neorganske primese i b) vode koje sadrže organske primese.

Neorganske primese menjaju sastav vode, utiču na žive organizme i obrazuju nerastvorne taloge. Organske primese utiču na biosferu, a njihovo dejstvo je različito i ocenjuje se prema hemijskoj i biohemijskoj potrošnji kiseonika. Naime, organske primese koje se nalaze u vodi smanjuju rastvorljivost kiseonika u vodi, a preostali kiseonik se troši, u prvom redu na aerobno-biološko razlaganje primesa. Na taj način se pojavljuje deficit u kiseoniku u vodotocima i posledice u vezi s tim.

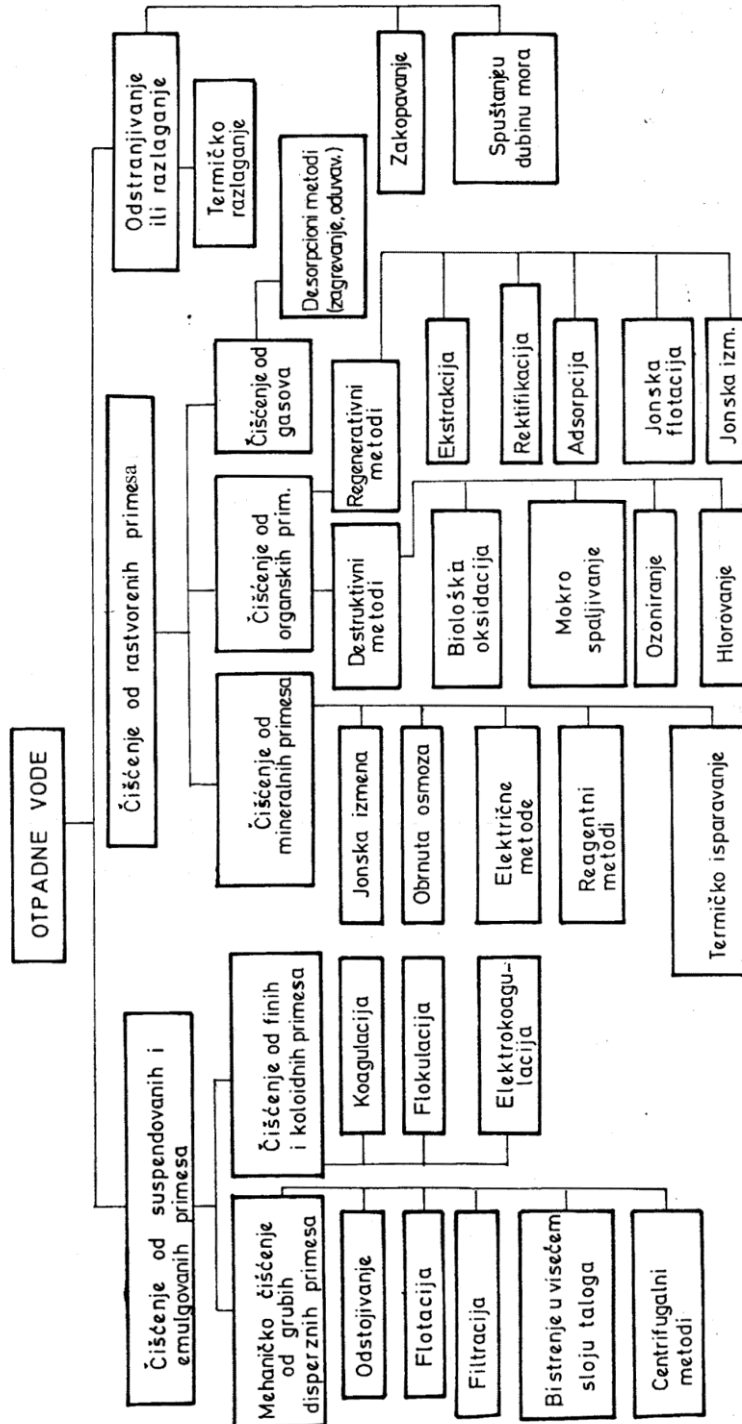
Suština metoda prečišćavanja industrijskih voda, po njihovom osnovnom principu, deli se na:

- mehaničke,
- fizičko-hemijske,
- biološke i
- termičke.

Na sl.XV-7., data je klasifikacija metoda prečišćavanja otpadnih voda po fazno-disperznoj karakteristici i hemijskom sastavu primesa.

Kao što se sa sl.XV-7., može videti, radi se o veoma kompleksnoj tehnologiji. Sve to nas navodi na zaključak da proizvodni rad čoveka mora da narušava ravnotežu u prirodi, i to tim više što je veća ukupna proizvodnja. Zemlje u razvoju imaju još veći problem – kako da jeftino proizvode, a da zadovolje sanitarne norme u pogledu zagađenja biosfere. Iz izloženog se moglo videti da su te dve stvari u koliziji. Zaštita okoline poskupljuje troškove proizvodnje, koji opterećuju srazmerno malu proizvodnju, te je konačni proizvod znatno skuplji. Razvijene zemlje, međutim, imaju gigantsku proizvodnju, koja sebi može da dozvoli primenu znatno skupljih postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda i gasova, uz neznatno opterećenje troškovima po jedinici proizvoda. Pored toga, razvijene zemlje brže dolaze do sopstvenih tehnologija na ovom području, te svoje troškove naplaćuju izvozom skupih tehnologija i opreme.

Za naše uslove je preporučljivo raditi na sopstvenoj tehnologiji i procesnoj opremi za prečišćavanje otpadnih voda i gasova i sopstvenim znanjima može se doći do konkurentnih rešenja.



Sl. XV-7. Klasifikacija osnovnih metoda prečišćavanja otpadnih voda hemijske industrije.

LITERATURA

1. I.P. Muhlenov, *Osnovi himičeskoj tehnologii*, Moskva, «Visšaja škola» (1983)
2. I.P. Muhlenov, *Praktikum po obščej himičeskoj tehnologii*, Moskva, «Visšaja škola» (1973)
3. D.A. Epštein, *Obščaja himičeskaja tehnologija*, Moskva, Izdatelstvo «Himia» (1979)
4. M.E. Pozina, *Rasčeti po tehnologii neorganičeskihviščestv*, Leningradskoe otdelenie, Izdatelstvo «Himia» (1977)
5. A.M. Gimberga, B.A. Hohlova, *Tehnologija važnejših otraslei promišlenosti*, Moskva, «Visšaja škola» (1985)
6. R. Dimitrov, *Neorganična himična tehnologija*, Plovdiv, Izdatelstvo «Pigmalion» (1995)
7. T.G. Ahmetov, *Himičeskaja tehnologija neorganičeskih viščestv*, kniga I
Moskva, «Visšaja škola» (2002)
8. T.G. Ahmetov, *Himičeskaja tehnologija neorganičeskih viščestv*, kniga II
Moskva, «Visšaja škola» (2002)
9. Dr Dragomir Vitorović, *Hemijska tehnologija*, Beograd, «Naučna knjiga» (1980)
10. Veljko Kostić, dr Ljiljana Kostić, *Hemijsko-tehnološki leksikon*, Beograd, «Privredni pregled» (1989)

SADRŽAJ

I TEHNOLOGIJA SUMPORNE KISELINE	1
I 1. Osobine, primena i postupci dobijanja sumporne kiseline	1
I 1.1. Osobine	1
I 1.2. Primena	2
I 1.3. Postupci dobijanja H ₂ SO ₄	3
I.2. Proizvodnja SO ₂ gasa	5
I 2.1. Osobine SO ₂ gasa	5
I 2.2. Prženje koncentrata piritita	5
I 2.3. Oksidacija drugih sirovina koje sadrže sumpor	7
I 3. Reaktori - peći za oksidaciju sirovina koje sadrže sumpor	8
I 4. Čišćenje gasova od prašine i primesa	10
I 5. Kontaktna oksidacija SO ₂ u SO ₃	11
I 5.1. Ravnotežna reakcija oksidacije SO ₂	11
I 5.2. Brzina procesa oksidacije	13
I.5.3. Kontaktni aparati za oksidaciju SO ₂ u SO ₃	15
I.5.4. Apsorpcija SO ₃	16
I.5.5. Sumarna šema proizvodnje sumporne kiseline kontaktnim postupkom	17
II TEHNOLOGIJA VEZANOG AZOTA - SINTEZA AMONIJAKA	24
II 1. Vezani azot i njegov značaj, metode fiksacije atmosferskog azota	24
II 2. Razdvajanje vazduha dubokim hlađenjem	25
II 2.1. Razdvajanje tečnog vazduha rektifikacijom	26
II 3. Čuvanje i transport komprimovanih i tečnih gasova	28
II 4. Dobijanje vodonika i smeše N ₂ + H ₂ za sintezu amonijaka	28
II 4.1. Dobijanje vodonika konverzijom ugljovodoničnih gasova	28
II 4.1.1. Konverzija metana vodenom parom	29
II 4.1.2. Konverzija ugljen-monoksida	31
II 5. Čišćenje gasa - gasne smeše za sintezu amonijaka	31
II 5.1. Čišćenje gasa od CO ₂	32
II.5.2. Čišćenje gasa od CO	32
II.5.3. Čišćenje gasa od jedinjenja sumpora	33
II 6. Sintaza amonijaka	34

II 6.1. Osobine amonijaka i primena	34
II 6.2. Teorijski osnovi procesa sinteze amonijaka	34
II 6.3. Mehanizam reakcije sinteze amonijaka	38
II 6.4. Postupci proizvodnje amonijaka	41
II 6.5. Šema proizvodnje amonijaka	43
II 6.6. Čuvanje i transport amonijaka	45
II 6.7. Tehnika zaštite u proizvodnji NH_3	46
III TEHNOLOGIJA AZOTNE KISELINE	51
III.1. Uopštena razmatranja o HNO_3	51
III.2. Osobine azotne kiseline	51
III 3. Sirovine i postupci proizvodnje HNO_3	53
III 4. Teorijski osnovi proizvodnje HNO_3	53
III 4.1. Kontaktna oksidacija amonijaka	53
III 4.2. Oksidacija NO do NO_2	58
III 4.3. Apsorpcija NO_2 sa vodom	60
III 5. Dobijanje razblažene azotne kiseline	60
III 6. Dobijanje koncentrovane azotne kiseline	63
III 6.1. Dobijanje koncentrovane HNO_3 pomoću 92-94%-tne sumporne kiseline	63
III 6.2. Direktna sinteza koncentrovane HNO_3 iz oksida azota	66
III 6.3. Zaštita sredine pri proizvodnji HNO_3	67
IV TEHNOLOGIJA AZOTNIH ĐUBRIVA	73
IV 1. Uopštena razmatranja o azotnim đubrivima	73
IV 2. Proizvodnja amonijačne šalitre - NH_4NO_3	73
IV 2.1. Osobine i primena NH_4NO_3	73
IV 2.2. Tehnološki postupak proizvodnje NH_4NO_3	74
IV 3. Proizvodnja karbamida - $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}$	77
IV 3.1. Osobine i primena karbamida	77
IV 3.1. Teorijski principi proizvodnje karbamida	78
IV 3.2. Tehnološka šema proizvodnje	80
IV 4. Proizvodnja amonijum-sulfata $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	82
IV 4.1. Osobine i primena $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	82
IV 4.2. Postupak proizvodnje $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	82
V TEHNOLOGIJE FOSFORNIH ĐUBRIVA	90

V 1. Sirovine, osobine i primena fosfornih đubriva	90
V 1.1. Osobine	90
V 1.2. Sirovine	90
V 2.2. Proizvodnja prostog superfosfata	91
V 2.1. Tehnološka šema proizvodnje superfosfata	92
V 3. Proizvodnja dvojnog superfosfata	94
V 3.1. Osobine i primena	94
V 3.2. Teorijski osnovi procesa dobijanja dvojnog superfosfata	94
VI TEHNOLOGIJA FOSFORNE KISELINE	100
VI 1. Postupci proizvodnje i primene H_3PO_4	100
VI 2. Osobine fosforne kiseline	100
VI 3. Proizvodnja ekstrakcione fosforne kiseline	100
VI 3.1. Teorijski osnovi procesa	101
VI 3.2. Tehnološka šema proizvodnje	102
VI 4. Proizvodnja termičke fosforne kiseline	103
VII TEHNOLOGIJA KALCINISANE SODE PO SOLVEJEVOM AMONIJAČNOM POSTUPKU	109
VII 1. Uvodna razmatranja o proizvodnji i primeni Na_2CO_3	109
VII 2. Proizvodnja sode amonijačnim postupkom	109
VII 2.1. Sirovine	109
VII 2.2. Teorijske osnove procesa dobijanja sode (Na_2CO_3)	109
VII 3. Fizičko-hemijske osnove karbonizacije amonijačno-slanog rastvora	111
VII 4. Tehnološka šema proizvodnje	112
VIII ELEKTROHEMIJSKI POSTUPCI PROIZVODNJE KAUSTIČNE SODE I HLORA	120
VIII 1. Postupci proizvodnje, osobine i primena hlora i kaustične sode	120
VIII 2. Teorijski osnovi procesa elektrolize rastvora natrijumhlorida	121
VIII 3. Vrste ćelija i postupak elektrolize rastvora alkalnih hlorida	123
VIII 3.1. Elektroдни materijal	123
VIII 3.2. Dijafragma	124
VIII 3.3. Ćelije za proizvodnju hlora i alkalija i režim elektrolize	124
IX ELEKTROHEMIJSKI POSTUPAK DOBIJANJA VODONIKA	136
IX 1. Osobine i primena vodonika	136
IX 2. Osnovni elektrođni procesi kod dobijanja vodonika	136
IX 2.1. Procesi na katodi	136

IX 2.2. Procesi na anodi	137
IX 3. Radni napon elektrolize	137
IX 4. Tipovi elektrolizera	138
X PROIZVODNJA HLOROVODONIČNE KISELINE	145
X 1. Osobine, primena i metodi proizvodnje hlorovodonične kiseline	145
X 2. Teorijski osnovi procesa dobijanja hlorovodonika	145
X 2.1. Sinteza hlorovodonika	145
X 2.2. Apsorpcija hlorovodonika sa vodom	146
X 3. Tehnološka šema dobijanja sintetičke hlorovodonične kiseline	147
XI TEHNOLOGIJA PEROKSO-SULFATA I VODONIK- PEROKSIDA	154
XI 1. Osobine i primena vodonik-peroksida	154
XI 2. Teorijski osnovi procesa dobijanja vodonik-peroksida – hemija peroksosulfata	154
XI 2.1. Razlaganje peroksodisumporne kiseline	157
XI 2.2. Dobijanje amonijum peroksodisulfata $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	157
XI 3. Elektrolizeri – kupatila za proizvodnju peroksosulfata	158
XI 4. Destilacioni postupak dobijanja vodonik-peroksida	159
XII HEMIJSKA TEHNOLOGIJA GORIVA	164
XII 1. Uopštena razmatranja tehnologije	164
XII 1.1. Uvod	164
XII 1.2. Sastav i osobine čvrstih goriva	164
XII 1.3. Sastav i osobine nafte	165
XII 1.4. Postupci prerade raznih goriva	166
XII 2. Koksovanje kamenog uglja	167
XII 2.1. Uvod	167
XII 2.2. Produkti koksovanja i njihovo korišćenje	167
XII 2.3. Reaktor za koksovanje	168
XII 2.4. Razdvajanje produkata koksovanja	170
XII 3. Gasifikacija čvrstih goriva - uglja	173
XII 4. Hidriranje uglja	175
XII 5. Prerada nafte i naftnih produkata - derivata	176
XII 5.1. Prethodna priprema nafte za preradu	176
XII 5.2. Glavni postupci prerade nafte i aparatura	177
XII 5.2.1. Fizički metodi prerade nafte	178

XII 5.2.2. Hemijski visokotemperaturni metodi prerade nafte i njenih derivata	179
XII 5.2.3. Prečišćavanje naftnih proizvoda	183
XIII TEHNOLOGIJA DOBIJANJA – SINTEZA VAŽNIJIH ORGANSKIH JEDINJENJA	191
XIII 1. Sirovine i osnovni procesi industrijske organske sinteze	191
XIII 2. Sinteza metil-alkohola	192
XIII 2.1. Osobine i primena metanola	192
XIII 2.2. Teorijski osnovi procesa sinteze metanola	192
XIII 3. Hemijska prerada ugljovodonika na bazi etena	196
XIII 3.1. Osobine i primena etena	196
XIII 3.2. Hidratacija etena	197
XIII 3.3. Oksidacija etena	200
XIII 4. Sinteza formaldehida	202
XIII 4.1. Primena formaldehida	202
XIII 4.2. Teorijski osnovi procesa sinteze formaldehida	202
XIII 5. Proizvodnja 1,3-butadiena (divinila)	204
XIII 5.1. Osobine i primena butadiena	204
XIII 5.2. Teorijski osnovi procesa sinteze butadiena	204
XIII 6. Proizvodnja acetilena i njegova prerada	207
XIII 6.1. Osobine i primena acetilena	207
XIII 6.2. Teorijski osnovi procesa dobijanja acetilena	207
XIII 6.3. Hidratacija acetilena	210
XIII 6.4. Prerada acetaldehida u sirćetnu kiselinu	212
XIII 6.5. Dobijanje vinilhlorida	214
XIV UVOD U TEHNOLOGIJE MAKROMOLEKULARNIH JEDINJENJA	223
XIV 1. Uvod	223
XIV 2. Osobine, klasifikacija i metodi dobijanja makromolekularnih jedinjenja	223
XIV 2.1. Opšta zapažanja o makromolekularnim jedinjenjima	223
XIV 2.2. Klasifikacija makromolekularnih jedinjenja	225
XIV 2.3. Metodi dobijanja raznih polimera	227
XIV 3. Proizvodnja celuloze i njena primena	231
XIV 3.1. Sirovine za proizvodnju celuloze	231
XIV 3.2. Postupci dobijanja celuloze	232
XIV 4. Proizvodnja plastičnih masa	237

XIV 4.1. Plastične mase kao kompozicioni materijali	237
XIV 4.2. Postupci dobijanja plastičnih masa	238
XIV 5. Proizvodnja kaučuka i gume	253
XIV 5.1. Prirodni kaučuk	253
XIV 5.2. Sintetički kaučuk	254
XIV 5.3. Proizvodnja gume	257
EKOLOŠKI PROBLEMI HEMIJSKE INDUSTRIJE	264
Osnovni pravci zaštite biosfere od industrijskih otpadaka	264
2. CIKLIČNE TEHNOLOGIJE BEZ OTPADAKA ILI SA MALO OTPADAKA	267
3. SMANJENJE ILI POTPUNA LIKVIDACIJA INDUSTRIJSKIH VODA I ZNATNO SNIŽENJE POTROŠNJE SLATKE VODE	270
4. ČIŠĆENJE GORIVA OD SUMPORNIH JEDINJENJA I DRUGIH TOKSIČNIH JEDINJENJA	271
5. RAZRADA METODA KORIŠĆENJA I UNIŠTAVANJA OTPADAKA	271
6. RAZLIČITI POSTUPCI PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH INDUSTRIJSKIH GASOVA I VODA	272
6.1. Prečišćavanje otpadnih industrijskih gasova	272
Čišćenje gasova od aerosola se principijelno može podeliti na:	275
Otpadne industrijske vode i metode njihovog prečišćavanja	279