

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ
по дисциплине
Современные малотоннажные и микроудобрения

Направление подготовки	18.04.01 Химическая технология
Направленность (профиль)	Технология минеральных удобрений
Форма обучения	Очная
Год начала обучения	2026
Реализуется	<u>2 семестре</u>

Ставрополь, 2026

ВВЕДЕНИЕ

Цель и задачи освоения дисциплины.

Целями освоения дисциплины «Современные малотоннажные и микроудобрения» являются:

- познакомить студентов с теоретическими основами типовых химико-технологических процессов;
- большое внимание уделяется математическому моделированию и анализу химико-технологических систем;
- на конкретных примерах отдельных производств рассматриваются общие научные принципы и закономерности химической технологии.

Задачи освоения дисциплины:

- развитие навыков расчета химико-технологических процессов;
- развитие навыков анализа и моделирования.

При подготовке к практическим занятиям необходимо руководствоваться следующими требованиями:

1. Необходимо ознакомиться с рекомендуемой литературой (основной и дополнительной), найти необходимую информацию в сети Интернет, выявить новые аспекты проблемы и уже поставленные и изученные способы ее решения. Помимо рекомендуемой литературы аспирант сам может дополнительно подобрать и изучить литературу по интересующей его проблеме.

2. Во время работы с выбранными источниками желательно делать записи. Записи (в различной форме, например, конспект, план, аннотация, резюме, тезисы, цитаты) не только способствуют пониманию и усвоению изучаемого материала, но и помогают вырабатывать навыки ясного изложения в письменной форме тех или иных теоретических вопросов.

Классификация неорганических веществ.

Простые вещества разбиваются на две большие группы: металлы и неметаллы.

Металлы – группа элементов, обладающая характерными металлическими свойствами: твёрдые вещества (исключение составляет ртуть) имеют металлический блеск, являются хорошими проводниками теплоты и электричества, ковкие (железо (Fe), медь (Cu), алюминий (Al), ртуть (Hg), золото (Au), серебро (Ag) и др.).

Неметаллы – группа элементов: твёрдые, жидкие (бром) и газообразные веществ, которые не обладают металлическим блеском, являются изоляторы, хрупкие.

Сложные неорганические вещества в свою очередь подразделяются на четыре группы, или класса: оксиды, основания, кислоты и соли.

Оксиды – это сложные вещества, в состав молекул которых входят атомы кислорода и какого-нибудь другого вещества.

Основания – это сложные вещества, в которых атомы металлов соединены с одной или несколькими гидроксильными группами.

С точки зрения теории электролитической диссоциации, основания – сложные вещества, при диссоциации которых в водном растворе образуются катионы металла (или NH_4^+) и гидроксид – анионы OH^- .

Кислоты – это сложные вещества, в состав молекул которых входят атомы водорода, способные замещаться или обмениваться на атомы металла.

Соли – это сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металлов и кислотных остатков. Соль представляет собой продукт частичного или полного замещения атомов водорода кислоты металлом.

Типы природных и синтетических катализаторов и сорбентов. К природным материалам, использующимся в процессах очистки загрязненных стоков (сорбентам), относят: кварцевый песок, мел, диатомит, антрацитовую крошку, опоку, трепела, цеолит, доломит, магнетит и др.

Свойства природных сорбентов во многом определяются их физическими показателями: объемный вес, истинный удельный вес, пористость.

Большие перспективы и широкое применение находят полусинтетические сорбенты и катализаторы для промышленных нужд. Сорбенты получают из минерального сырья, обработанного различными способами — органическими или неорганическими соединениями, осаждением на них простых или сложных оксидов и т.п.

Особенного внимания заслуживают области применения наноматериалов на основе углеродных и неорганических структур. Получаемые сорбенты имеют пористую структуру, отличающуюся от исходного минерала, и приобретают дополнительные полезные свойства синтетических сорбентов.

Синтетические сорбенты получают из сырья нефтехимической промышленности. Это может быть рулонный материал из полипропиленовых волокон, губчатый или гранулированный полиуретан, формованный полиэтилен или другие пластиковые материалы.

Катализаторы можно производить следующими способами:

- - химическим с применением реакции двойного обмена, окисления, гидрирования и др.;
- - сплавлением металлов;
- - золь-гель методом;
- - смешением оксидов и гидроксидов металлов;
- - сухим разложением солей;
- - нанесением одних фаз на другие фазы твердых тел;
- - синтезом коллоидных систем;
- - прививкой различных соединений на твердый носитель (прививка фермента на активированный уголь);
- - пропиткой носителей;
- - механическим перемешиванием твердых катализаторов;
- - ионным обменом, заменяя одни катионы в решетке катализатора на другие (например, цеолит NaX под воздействием CaCl_2 переводят в CaX - цеолит).

Минеральные удобрения классифицируют по трем главным признакам: агрохимическому назначению, составу, свойствам и способам получения.

По агрохимическому назначению удобрения разделяют на прямые, являющиеся источником питательных элементов для растений, и косвенные, служащие для мобилизации питательных веществ почвы путем улучшения ее физических, химических и биологических свойств. К косвенным удобрениям принадлежат, например, известковые удобрения, применяемые для нейтрализации кислых почв, структурообразующие удобрения, способствующие агрегированию почвенных частиц тяжелых и суглинистых почв и др.

Прямые минеральные удобрения могут содержать один или несколько разных питательных элементов. По количеству питательных элементов

удобрения подразделяются на простые (односторонние, одинарные) и комплексные.

В простые удобрения входит только один из трех главных питательных элементов: азот, фосфор или калий. Соответственно, простые удобрения делят на азотные, фосфорные и калийные.

Комплексные удобрения содержат два или три главных питательных элементов. По числу главных питательных элементов комплексные удобрения называются двойными (например, типа NP или PK) и тройными (NPK); последние называют также полными. Удобрения, содержащие значительные количества питательных элементов и мало балластных веществ, называются концентрированными.

Комплексные удобрения, кроме того, разделяются на смешанные и сложные. Смешанными называются механические смеси удобрений, состоящие из разнородных частиц, получаемые простым тукосмешением. Если же удобрение, содержащее несколько питательных элементов, получается в результате химической реакции в заводской аппаратуре, оно называется сложным.

Удобрения, предназначенные для питания растений элементами, стимулирующими рост растений и требующимися в весьма малых количествах, называются микроудобрениями, а содержащиеся в них питательные элементы – микроэлементами. Такие удобрения вносят в почву в количествах, измеряемых долями килограмма или килограммами на гектар. К ним относятся соли, содержащие бор, марганец, медь, цинк и другие элементы. По агрегатному состоянию удобрения разделяются на твердые и жидкие (например, аммиак, водные растворы и суспензии).

Промышленные катализаторы и сорбенты

Поверхность единицы объема катализатора определяется размером частиц (глобул), из которых складывается зерно катализатора, и плотностью их расположения. При уменьшении размера глобул активность единицы объема катализатора растет только в области относительно крупных глобул. При дальнейшем уменьшении их размера на активность начинает влиять внутренняя диффузия, которая осуществляется вначале по молекулярному закону, а далее переходит в область Кнудсена.

Дальнейшее увеличение активности возможно при переходе к бидисперсным структурам, состоящим из мелких плотных частиц, соединенных в более крупные пористые частицы.

Переход к бидисперсным структурам позволяет увеличить активность в 5- 8 раз. Для нанесенных катализаторов, в которых пористая структура

образуется носителем, дисперсность активного компонента не влияет на скорость диффузии и его целесообразно располагать на поверхности носителя в форме, образующей максимальную поверхность.

Селективность реакции также зависит от пористой структуры. При параллельных реакциях диффузионное торможение может как снижать, так и повышать селективность. Так, например, если основная реакция имеет первый порядок, а вредная побочная реакция - второй, то в области внутренней диффузии наряду с уменьшением общей скорости будет возрастать селективность.

При последовательных реакциях, когда полезный продукт является промежуточным, диффузионное торможение всегда снижает селективность.

На степень использования катализатора может влиять градиент температуры между наружной и внутренней частями гранулы катализатора.

Механическая прочность определяется главным образом способом приготовления. Требования к прочности зависят от условий эксплуатации.

Нужно учитывать изменение прочности под воздействием реакционной среды и повышенной температуры.

Наличие макроструктурных неоднородностей (трещин и других дефектов) и больших внутренних напряжений снижает прочность. Поэтому механическая прочность существенно зависит от пористой структуры. Необходимо избегать образования очень крупных пор.

Недостаточная механическая прочность многих промышленных катализаторов приводит не только к потерям катализатора, но и к росту гидравлического сопротивления каталитического реактора и последующих аппаратов и к частым вынужденным остановкам. Многие активные катализаторы не могут быть применены в промышленности из-за недостаточной прочности.

Гидродинамические характеристики, определяемые размером и формой зерен катализатора, полностью зависят от способа приготовления. Методы формовки - таблетирование, экструзия или отверждение капель золя в жидкости.

Для катализаторов, используемых в псевдоожиженном слое, существенна способность к псевдоожижению (флюидизации), зависящему не только от размера, формы и массы зерен, но и от прочности их сцепления, определяемой химическим составом поверхности зерен. Для более точного вычисления оптимального размера зерен надо учитывать стоимость катализатора и контактного аппарата, а также расход энергии на проталкивание газа через слой катализатора. С увеличением размера зерен катализатора возрастают затраты на катализатор. Значительного эффекта

можно достигнуть изменением формы зерен. Выгодной является кольцеобразная форма зерен.

Применение регулярно уложенного катализатора. Все мероприятия по увеличению доли свободного объема слоя катализатора целесообразны для процессов, осуществляемых при давлениях, близких к атмосферному. Для процессов при высоких давлениях величина гидравлического сопротивления не оказывает существенного влияния на эксплуатационные расходы. Для контактных процессов при повышенных давлениях выгоднее поэтому более плотная упаковка катализатора.

Одной из главных характеристик катализаторов является устойчивость к длительной работе, которая зависит от очень большого числа факторов. Снижение каталитической активности может наступить в результате действия различных ядов, химических превращений активного компонента, уменьшения поверхности и изменения пористой структуры катализатора и многих других.

Устойчивость катализатора часто определяется протеканием процессов рекристаллизации активного компонента, приводящих к уменьшению его поверхности. Для повышения стабильности иногда в состав катализатора вводят добавки, предохраняющие активный компонент от рекристаллизации путем разделения его кристаллитов друг от друга. Этот способ используется, например, в случае приготовления катализаторов синтеза аммиака.

Применение устойчивого носителя не исключает возможности рекристаллизации активного компонента.

К наиболее типичным способам сохранения устойчивости катализатора в условиях длительной его эксплуатации относятся: предотвращение перегрева катализатора, предварительная очистка исходных реагентов, подбор достаточно инертных носителей, проведение периодической регенерации, предварительная стабилизирующая термообработка катализатора.

Методы приготовления катализаторов для различных процессов весьма разнообразны, однако наиболее употребительные можно разделить на следующие группы: а) включающее стадии гелеобразование и осаждения; б) основанные на нанесении активного компонента на носитель; в) основанные на смешении исходных веществ.

1. Получение основного компонента катализатора осаждением гидроксидов

При увеличении рН среды добавлением к раствору соли осадителя первой стадией процесса обычно является образование гидроксида, содержащего основные или кислые соли. Продукты гидролиза подвергаются

быстрой полимеризации и конденсации с образование относительно устойчивых полимолекул, которые можно рассматривать как первичные элементы осадка.

По способности к кристаллизации гидроксиды можно разбить на три группы. К первой группе относятся аморфные, практически не кристаллизующиеся гидроксиды, типичным представителем которых является силикагель. Гидроксиды магния, кадмия и двухвалентного олова, образующие вторую группу, кристаллизуются настолько быстро, что аморфную фазу удастся наблюдать лишь в особых условиях. В третью группу входят гидроксиды титана, циркония, железа, меди и алюминия, а также гидратированные оксиды пятивалентной сурьмы и четырехвалентного олова.

Рассмотрим подробнее процесс укрупнения на примере формирования структуры силикагеля. Первичные частицы золя размером около 4 нм обычно защищены ионно-сольватной оболочкой, препятствующей их слиянию в более крупные. Для образования концентрированного и стабильного золя достаточно наличия 1-4 ионов натрия на 1,0 нм² поверхности первичных глобул.

Защитное действие ионно-сольватной оболочки продолжается до конечной стадии сушки геля, когда в результате испарения воды под действием капиллярных сил происходит принудительное сближение глобул. Следует отметить двойственное влияние ионов натрия на поверхность силикагеля. В начальной стадии он повышает защитное действие гидратной оболочки и предотвращает слияние первичных глобул, в условиях же сушки после разрушения гидратных оболочек повышает растворимость кремниевой кислоты и ускоряет рост размеров глобул в результате их слияния.

Методы осаждения позволяют в широких пределах варьировать пористую структуру и внутреннюю поверхность получаемых катализаторов и носителей. В технологическом отношении они обладают, однако, серьезными недостатками, заключающимися в значительном расходе реактивов, большом количестве сточных вод. Поэтому для катализаторов и носителей, производимых в количестве нескольких тонн в год, целесообразно искать другие пути диспергирования - термические, механические или путем осуществления химических превращений в твердой фазе. Примером последнего может служить способ получения активного оксида алюминия

Конечную пористость можно менять, варьируя скорость сушки. На рисунке показано увеличение пористости силикагеля с возрастанием скорости сушки в случае гидрогеля, подвергнутого длительной выдержке для упрочнения контактов между глобулами.

2. Получение катализаторов нанесением активного компонента на носитель

Преимуществами методов приготовления катализаторов, основанных на нанесении активного компонента на носитель, являются эффективное использование активного компонента вследствие его высокой дисперсности, меньшее количество вредных отходов и др. В зависимости от механизма взаимодействия нанесенные катализаторы можно разделить на два больших класса, которые в дальнейшем будем называть "сорбционными" и "пропиточными". В случае сорбционных катализаторов в процессе приготовления имеет место взаимодействие между носителем и исходным веществом, адсорбирующимся на поверхности. В случае пропиточных катализаторов такое взаимодействие практически отсутствует и исходное соединение активного компонента находится в растворенном состоянии в порах носителя.

При небольшом содержании активного компонента пористая структура нанесенного катализатора очень мало отличается от структуры носителя, поэтому для создания активных катализаторов очень важным является подбор носителя с оптимальной текстурой.

Характерным свойством нанесенных катализаторов является неравномерность распределения активного компонента по сечению гранулы. Рядом исследователей принято деление нанесенных катализаторов на четыре основные типа: I - с равномерным распределением; II - "корочковый", у которых активный компонент сосредоточен у периферии гранул; III - активный компонент сосредоточен в центре гранулы (так называемый "яичный желток").

IV - активный компонент расположен в средней области, удаленной как от центра, так и от внешней поверхности зерна катализатора.

Оптимальная глубина нанесения платины зависит в основном от значения критерия Ψ_i , определяющего соотношение между скоростью реакции и скоростью диффузии. При малых значениях Ψ_i ($< 0,5$), когда реакция протекает в кинетической области, целесообразно наносить платину равномерно по всей внутренней поверхности зерна (тип I). Эффект от увеличения концентрации платины в наружных слоях зерна начинает сказываться при $\Psi_i > 10$. Приготовление так называемых корочковых катализаторов, содержащих активный компонент вблизи наружной поверхности зерна, целесообразно только в условиях высокой скорости реакции.

Для реакций, протекающих в кинетической области (малые значения Ψ_i), в ряде случаев целесообразно располагать активный компонент в

центральной части зерна (см. тип III). При этом внешняя, лишенная активного компонента зона носителя может защищать активный компонент от ядов, кокса и т.д., снижать потери активного компонента при истирании катализатора.

Число вариантов распределения существенно увеличивается при переходе к катализаторам с бидисперсной структурой. Направленное чередование зон с разными активными компонентами может являться дополнительным резервом для управления селективностью реакций. Пример такого сложного многокомпонентного катализатора описан сотрудниками фирмы "Дженерал моторс", предложившими катализатор дожигания автомобильных выбросов, в котором у внешней поверхности размещена платина (II тип распределения), далее по глубине зерна последовательно размещены зоны, содержащие рутений и палладий (распределение IV типа), и, наконец, равномерно по зерну размещен церий (I тип распределения).

Метод нанесения используется и для получения катализаторов более сложного состава, активный компонент которых включает два или более элементов.

Несмотря на разнообразие химического состава, для нанесенных металлооксидных катализаторов можно выделить основные особенности, обусловленные методом нанесения активного компонента: для сорбционного способа характерны высокая, близкая к атомарным, дисперсность частиц активного компонента, сохраняющаяся в широком диапазоне его содержания, и повышенная термостойкость, в случае биеlementных катализаторов.

Катализаторы, полученные способом пропитки, высокодисперсны только при малом содержании активного компонента. К достоинствам пропиточного метода следует отнести его простоту и доступность исходных веществ, в основном нитратов и карбонатов. Однако следует указать и ряд недостатков: ограничения по концентрации активного компонента, обусловленные растворимостью исходного вещества и объемом пор носителя; возможность неравномерного распределения активного компонента по сечению гранулы вследствие выноса в процессе сушки части раствора на периферию зерна и т.д.

От указанных недостатков свободны сорбционные методы благодаря образованию химической связи между адсорбируемым веществом и функциональными группами носителя. Ограничения метода связаны прежде всего с недостаточным ассортиментом соединений, обладающих необходимой растворимостью и способных осаждаться на поверхности носителей.

Производство носителей катализаторов

Под каталитическим процессом мы будем подразумевать процессы, в которых для повышения скорости химической реакции и улучшения селективности процесса применяются катализаторы.

Катализаторы – это вещества, которые участвуют в химической реакции, но не расходуются. Катализаторы нефтепереработки применяются в твердом и жидком состояниях. Нефтепродукты в условиях их применения реально находятся в паровой, жидкой и твердой фазе, в этом случае имеет место гетерогенный катализ. Есть случаи гомогенного катализа.

Основной смысл применения катализатора - в стремлении увеличить пропускную способность реакционных устройств и увеличить выход целевого продукта.

- Уменьшаются ли затраты энергии при использовании катализатора?

- С теоретической точки зрения затраты энергии на процесс при равной глубине реакции как термических, так и каталитических процессов одинаковы. Отсюда следует, что катализаторы, вступая в реакцию, лишь увеличивают скорость химической реакции, но не отдают системе свою энергию. Фактически при использовании катализаторов расход энергии на процесс ниже за счет снижения тепловых потерь (в окружающую среду). При малых глубинах превращения катализатор снижает температуру процесса и таким образом, поднимает общий к.п.д. процесса.

Катализатор при равной глубине реакции, равной скорости позволяет снизить температуру, или наоборот, при равной температуре повысить выход продуктов.

Существует много теорий катализа, основных две:

- электронная;
- карбоний-ионная.

1) По электронной теории катализа катализатор и реагирующие молекулы

взаимно обмениваются электронами, в результате чего углеводородная молекула становится более реакционноспособной, а катализатор должен обладать способностью передать свой электрон.

Мультиплетная теория - одна из частных форм электронной теории.

Теория активных центров- это тоже частный случай электронной теории, то же теория полупроводников.

2) Согласно второй теории углеводороды при взаимодействии с катализатором образуют карбоний-ионы, т.е. молекулы углеводородов представляют собой положительно заряженный ион. Такие ионы в состоянии

образовывать только олефиновые углеводороды и другие с ненасыщенной связью. А катализатор должен быть способным передавать протон водорода. Следовательно, катализатор в зоне реакции должен как бы диссоциировать. А такими свойствами обладают кислоты и щелочи. Кислоты могут быть твердые и жидкие.

Катализаторы обладают многими свойствами, имеющими практическое значение. Эти свойства делят на три части:

- 1) Химические свойства;
- 2) Физические свойства;
- 3) Эксплуатационные свойства (каталитические).

Физические и эксплуатационные свойства определяются химическим составом.

Химические свойства:

- 1) Элементный состав;
- 2) Молекулярная структура;
- 3) Кислотность;

Щелочность или нейтральность катализатора.

Катализаторы современных крупнотоннажных процессов каталитического крекинга, осуществляемых при высоких температурах (500-800 °С) в режиме интенсивного массо- и теплообмена в аппаратах с движущимся или псевдоожиженным слоем катализатора, должны обладать не только высокими активностью, селективностью и термостабильностью, но и удовлетворять повышенным требованиям к ним по регенерационным, механическим и некоторым другим эксплуатационным свойствам. Промышленные катализаторы крекинга представляют собой в этой связи сложные многокомпонентные системы, состоящие:

- 1) из матрицы (носителя);
- 2) активного компонента — цеолита;
- 3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

Матрица катализаторов крекинга выполняет функции как носителя — поверхности, на которой затем диспергируют основной активный компонент — цеолит и вспомогательные добавки, так и слабого кислотного катализатора предварительного (первичного) крекирования высокомолекулярного исходного нефтяного сырья. В качестве материала матрицы современных катализаторов крекинга преимущественно применяют синтетический аморфный алюмосиликат с высокой удельной поверхностью и оптимальной поровой структурой, обеспечивающей доступ для крупных молекул крекируемого сырья.

Аморфные алюмосиликаты являлись основными промышленными катализаторами крекинга до разработки цеолитсодержащих катализаторов.

Синтезируются они при взаимодействии растворов, содержащих оксиды алюминия и кремния, например жидкого стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и сернокислого алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Химический состав аморфного алюмосиликата может быть выражен формулой $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2)$ где x — число молей SiO_2 на 1 моль Al_2O_3 . Обычно в промышленных аморфных алюмосиликатах содержание оксида алюминия находится в пределах 6...30 % масс.

Аморфные алюмосиликаты обладают ионообменными свойствами, а для придания каталитической активности обрабатывают их раствором сернокислого алюминия для замещения катионов Na^+ на Al^{3+} . Высушенные и прокаленные аморфные алюмосиликаты проявляют протонную и апротонную кислотности. При этом по мере повышения температуры прокаливания происходит превращение протонных кислотных центров в апротонные.

Активным компонентом катализаторов крекинга является цеолит, который позволяет осуществлять вторичные каталитические превращения углеводородов сырья с образованием конечных целевых продуктов.

Цеолиты (от греч. цео — кипящий, литос — камень) представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой.

Французский ученый Поль Сабатье, о котором упоминалось выше, показал, что металлические катализаторы в мелкодисперсном состоянии проявляют высокую активность. Для повышения устойчивости мелкодисперсных металлов он первым начал использовать так называемые носители катализаторов («подложку»). В 1912 г. П. Сабатье была присуждена Нобелевская премия по химии «за предложенный им метод гидрогенизации органических соединений в присутствии мелкодисперсных металлов», который резко стимулировал развитие органической химии», включая открытие так называемой реакции Сабатье; премию поделил с ним Виктор Гриньяр. В настоящее время в промышленности «металл /носитель» — самый распространенный тип катализаторов.

Использование носителей для закрепления активной фазы позволяет:

- увеличить дисперсность активной фазы (чаще всего — металла), что повышает степень использования последней.
- стабилизировать малые частицы, т.е. предотвратить спекание их. — экономить активное вещество.

Требования, предъявляемые к веществам, используемым в качестве носителей активной фазы:

- химическая инертность;
- механическая прочность (устойчивость к гидродинамическим нагрузкам, к истиранию);
- стабильность в условиях реакции (он должен выдерживать перегревы до 100 °С);
- удельная поверхность – обычно желательна большая, но не всегда (гидрирование ацетилена, окисление этилена в этиленоксид);
- пористость, определяемая средним размером пор и распределением объемов пор по радиусам;
- высокая теплопроводность (во избежание локальных перегревов катализатора и для обеспечения быстрого подвода или отвода тепла для экзо- и эндотермических реакций);
- доступность и дешевизна.

Аналитические методы исследования катализаторов, носителей и сорбентов

Спектральные методы анализа структуры. Современная наука и техника немыслимы без знания химического состава веществ, которые являются объектами деятельности человека. Минералы, найденные геологами, и новые вещества и материалы, полученные химиками, прежде всего характеризуются по химическому составу. Для правильного ведения технологических процессов в самых различных отраслях народного хозяйства необходимо точное знание химического состава исходного сырья, промежуточных и готовых продуктов.

Бурное развитие техники предъявляет все новые требования к методам анализа вещества. Еще сравнительно недавно можно было ограничиться определением примесей, присутствующих в концентрации до 10^{-2} – 10^{-3} %. Появление и быстрое развитие в послевоенные годы промышленности атомных материалов, а также производства твердых, жаропрочных и других специальных сталей и сплавов потребовало повышения чувствительности аналитических методов до 10^{-4} – 10^{-6} %, так как было установлено, что присутствие примесей даже в таких малых концентрациях существенно влияет на свойства материалов и ход некоторых технологических процессов.

В последнее время в связи с развитием промышленности полупроводниковых материалов к чистоте веществ, а следовательно, и к чувствительности аналитических методов предъявляются еще более высокие требования – необходимо определять примеси, содержание которых совершенно ничтожно (10^{-7} – 10^{-9} %). Конечно, подобная сверхвысокая чистота веществ нужна только в отдельных случаях, но в той или иной степени

повышение чувствительности анализа стало необходимым требованием почти во всех областях науки и техники.

При производстве полимерных материалов концентрация примесей в исходных веществах (мономерах) была весьма большой – часто десятые доли и даже целое число процентов. Недавно обнаружено, что качество многих готовых полимеров очень сильно зависит от их чистоты. Поэтому в настоящее время исходные непредельные соединения и некоторые другие мономеры проверяют на присутствие примесей, содержание которых не должно превышать 10^{-2} – 10^{-4} %. В геологии все шире используются гидрохимические методы разведки рудных месторождений. Для их успешного применения необходимо определять соли металлов в природных водах при концентрации 10^{-4} – 10^{-8} г/л и даже меньше.

Повышенные требования предъявляются в настоящее время не только к чувствительности анализа. Внедрение в производство новых технологических процессов обычно тесно связано с разработкой методов, обеспечивающих достаточно высокую скорость и точность анализа. Наряду с этим от аналитических методов требуется высокая производительность и возможность автоматизации отдельных операций или всего анализа. Химические методы анализа далеко не всегда отвечают требованиям современной науки и техники. Поэтому все шире внедряются в практику физикохимические и физические методы определения химического состава, которые обладают рядом ценных характеристик. Среди этих методов одно из главных мест по праву занимает спектральный анализ.

Благодаря высокой избирательности спектрального анализа можно с помощью одной и той же принципиальной схемы, на одних и тех же приборах анализировать самые различные вещества, выбирая в каждом отдельном случае только наиболее благоприятные условия для получения максимальной скорости, чувствительности и точности анализа. Поэтому несмотря на громадное число аналитических методик, предназначенных для анализа различных объектов, все они основаны на общей принципиальной схеме.

В основе спектрального анализа лежит изучение строения света, который излучается или поглощается анализируемым веществом. Методы спектрального анализа делятся на эмиссионные (эмиссия – испускание) и абсорбционные (абсорбция – поглощение).

Методы исследования свойств катализаторов.

Исследование катализаторов должно носить комплексный характер, обеспечивающий выявление их основных потребительских характеристик. К

таковым, прежде всего, относятся активность, механическая прочность и стабильность в работе.

Результирующей и «главной» характеристикой является активность, показателем которой в зависимости от используемой методики могут быть степень превращения вещества, константа скорости реакции и просто скорость.

Существует большой набор методов, позволяющих фиксировать свойства катализаторов. Это определение химического и фазового составов. При их изучении могут быть использованы приемы «мокрой» химии, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная и месс - бауэровская спектроскопия, а также методы ЭПР и ЯМР.

Так как при ведении гетерогенных процессов чрезвычайно важны такие характеристики, как доступность и площадь поверхности катализаторов, то определения их представлены широким спектром методов исследования. Это измерение суммарной площади поверхности контактной массы, поверхности нанесенного металла и объема пор по адсорбции газов; определение распределения пор по размерам методом ртутной порометрии и др.

Изучение механической прочности контактных масс также многообразно и определяется гидродинамическими реакционными условиями. Если имеет место фильтрующий слой, то замеряется прочность материала на раздавливание, если кипящий слой, то определяется индекс истирания.

Этот перечень мог бы быть продолжен, так как разработка методов исследования катализаторов в настоящее время опережает их разработку. Особенно интенсивно идет развитие изучения работающего катализатора.

Наименее разработанными методами исследования катализаторов являются те, которые позволяют оценить стабильность, а следовательно, и срок службы контактных масс. В настоящее время пользуются либо экстраполяцией данных по прямой падения активности, либо проводят ускоренную высокотемпературную дезактивацию катализаторов.

Минеральные удобрения

Сущность производства простого суперфосфата состоит в превращении природного фтор-апатита, нерастворимого в воде и почвенных растворах, в растворимые соединения, преимущественно в монокальцийфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Процесс разложения может быть представлен следующим суммарным уравнением:

Практически в процессе производства простого суперфосфата разложение протекает в две стадии. На первой стадии около 70% апатита реагирует с серной кислотой. При этом образуются фосфорная кислота и полугидрат сульфата кальция:

Выкристаллизовавшиеся микрокристаллы сульфата кальция образуют структурную сетку, удерживающую большое количество жидкой фазы, и суперфосфатная масса затвердевает. Первая стадия процесса разложения начинается сразу после смешения реагентов и заканчивается в течение 20 – 40 мин в суперфосфатных камерах.

После полного израсходования серной кислоты начинается вторая стадия разложения, в которой оставшийся апатит (30%) разлагается фосфорной кислотой:

Основные процессы проходят на первых трех стадиях: смешение сырья, образование и затвердевания суперфосфатной пульпы, дозревания суперфосфата на складе.

Простой гранулированный суперфосфат – дешевое фосфорное удобрение. Однако он имеет существенный недостаток – низкое содержание основного компонента (19 – 21% усвояемого) и высокую долю балласта – сульфата кальция. Его производят, как правило, в районах потребления удобрений, так как экономичнее доставлять концентрированное фосфатное сырье к суперфосфатным заводам, чем перевозить на дальние расстояния низкоконцентрированный простой суперфосфат.

Получить концентрированное фосфорное удобрение можно, заменив серную кислоту при разложении фосфатного сырья на фосфорную. На этом принципе основано производство двойного суперфосфата.

Двойного суперфосфата – концентрированное фосфорное удобрение, получаемое разложением природных фосфатов фосфорной кислотой. Он содержит 42 – 50% усвояемого, в том числе в водорастворимой форме 27 – 42%, т. е. в 2 – 3 раза больше, чем простой. По внешнему виду и фазовому составу двойной суперфосфат похож на простой суперфосфат. Однако он почти не содержит балласта – сульфата кальция.

Двойной суперфосфат можно получать по технологической схеме, аналогичной схеме получения простого суперфосфата. Такой метод получения двойного суперфосфата носит название камерного. Его недостатками являются длительное складное дозревание продукта, сопровождающееся неорганизованными выделениями вредных фтористых соединений в атмосферу, и необходимость применения концентрированной фосфорной кислоты.

Более прогрессивным является поточный метод производства двойного суперфосфата. В нем используют более дешевую неупаренную фосфорную кислоту. Метод является полностью непрерывным (отсутствует стадия длительного складского дозревания продукта).

Простой и двойной суперфосфаты содержат в легко усваиваемой растениями форме. Однако в последние годы больше внимания стало уделяться выпуску удобрений с регулируемым сроком действия, в частности долговременно действующих. Для получения таких удобрений можно покрыть гранулы суперфосфата оболочкой, регулирующей высвобождение питательных веществ. Другой путь – смешение двойного суперфосфата с фосфоритной мукой. Это удобрение содержит 37 – 38% , в том числе около половины – в быстродействующей водорастворимой форме и около половины – в медленнодействующей. Применение такого удобрения удлиняет срок его эффективного действия в почве.

В основе процесса производства аммиачной селитры лежит гетерогенная реакция взаимодействия газообразного аммиака с раствором азотной кислоты:

Химическая реакция протекает с большой скоростью; в промышленном реакторе она лимитируется растворением газа в жидкости. Для уменьшения диффузионного торможения процесса большое значение имеет перемешивание реагентов.

Реакцию проводят в непрерывно действующем аппарате ИТН (использование теплоты нейтрализации). Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, состоящий из реакционной и сепарационной зон. В реакционной зоне имеется стакан 1, в нижней части которого находятся отверстия для циркуляции раствора. Несколько выше отверстий внутри стакана размещен барботер 2 для подачи газообразного аммиака, над ним барботер 3 для подачи азотной кислоты. Реакционная парожидкостная смесь выходит из верхней части реакционного стакана. Часть раствора выводится из аппарата ИТН и поступает в донейтрализатор, а остальная часть (циркуляционная) вновь идет вниз. Выделившийся из парожидкостной смеси соковый пар отмывается на колпачковых тарелках 6 от брызг раствора аммиачной селитры и паров азотной кислоты 20%-ным раствором селитры, а затем конденсатом сокового пара. Теплота реакции используется для частичного испарения воды из реакционной смеси (отсюда и название аппарата ИТН). Разница в температурах в различных частях аппарата приводит к более интенсивной циркуляции реакционной смеси.

Технологический процесс производства аммиачной селитры включает кроме стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком также стадии

упаривания раствора селитры, гранулирования сплава селитры, охлаждения гранул, обработки гранул поверхностно-активными веществами, упаковки, хранения и погрузки селитры, очистки газовых выбросов и сточных вод.

Карбамид (мочевина) среди азотных удобрений занимает второе место по объему производства после аммиачной селитры. Рост производства карбамида обусловлен широкой сферой его применения в сельском хозяйстве. Он обладает большей устойчивостью к выщелачиванию по сравнению с другими азотными удобрениями, т. е. менее подвержен вымыванию из почвы, менее гигроскопичен, может применяться не только как удобрение, но и в качестве добавки к корму крупного рогатого скота. Карбамид, кроме того, широко используется для получения сложных удобрений, удобрений с регулируемым сроком действия, а также для получения пластмасс, клеев, лаков и покрытий.

Карбамид - белое кристаллическое вещество, содержащее 46,6 мас. % азота. Его получение основано на реакции взаимодействия аммиака с диоксидом углерода:

Таким образом, сырьем для производства карбамида служит аммиак и диоксид углерода, получаемый в качестве побочного продукта при производстве технологического газа для синтеза аммиака. Поэтому производство карбамида на химических заводах обычно комбинируют с производством аммиака.

Реакция – суммарная; она протекает в две стадии. На первой стадии протекает синтез карбамида:

На второй стадии происходит эндотермический процесс отщепления воды от молекулы карбамида, в результате которого и происходит образование карбамида:

Реакция образования карбамата аммония – обратимая экзотермическая реакция, протекает с уменьшением объема. Для смещения равновесия в сторону продукта ее необходимо проводить при повышенном давлении. Для того чтобы процесс протекает с достаточно высокой скоростью, необходимо повышенные температуры. Повышение давления компенсирует отрицательное влияние высоких температур на смещение равновесия реакции в обратную сторону. На практике синтез карбамида протекает при температурах 150 – 190⁰С и давлении 15 – 20 МПа. В этих условиях реакция протекает с высокой скоростью и практически до конца.

Разложение карбамата аммония – обратимая эндотермическая реакция, интенсивно протекающая в жидкой фазе. Для того чтобы в реакторе не происходило кристаллизации твердых продуктов, процесс необходимо вести при температурах не ниже 98⁰С. Более высокие температуры смещают

равновесие реакции вправо и повышают ее скорость. Максимальная степень превращения карбамада в карбамид достигается при температуре 220⁰С. Для смещения равновесия этой реакции применяют также введение избытка аммиака, который, связывая реакционную воду, удаляет ее из сферы реакции. Однако добавить полного превращения карбамада в карбамид все же не удастся. Реакционная смесь помимо продуктов реакции (карбамида и воды) содержит также карбонат аммония и продукты его разложения – аммиак и CO₂.

Технология производства кислот, щелочей и солей

Сернокислотная очистка – один из первых методов очистки нефтепродуктов, получивший распространение еще в конце XIX в. При обработке нефтепродукта серной кислотой удаляются смолистые примеси; разрушаются сероводород и меркаптаны; сульфиды (RSR') и дисульфиды (RSSR') растворяются в серной кислоте; непредельные соединения тоже образуют растворимые в кислоте алкилсерные кислоты (RSO₂OH).

В качестве отхода сернокислотной очистки получается кислый гудрон, в который переходят удаляемые примеси. После отделения кислого гудрона нефтепродукт промывают водой и нейтрализуют щелочью.

В зависимости от условий очистки применяется кислота различной концентрации (до 96 %-й) и олеум. Расход кислоты при очистке светлых нефтепродуктов составляет 0,5–5,0 % от их веса, при очистке обычных масел – 1,5–6 %, специальных масел – до 10 %, медицинских и так называемых белых масел – до 50 % и более.

Из-за больших потерь нефтепродуктов при сернокислотной очистке, дороговизны кислоты и образования обременительных отходов использование этого метода сокращается. Он сохраняет значение лишь для очистки масел.

Кислые гудроны, получаемые в результате сернокислотной очистки, содержат кроме органической части, представляющей собой смесь смолистых веществ, продуктов полимеризации непредельных углеводородов и компонентов целевого продукта, также свободную, не использованную в процессе очистки серную кислоту. Способы утилизации кислых гудронов:

- 1) переработка кислого гудрона в серную кислоту;
- 2) получение из кислого гудрона битума;
- 3) переработка кислого гудрона методом коксования с получением SO₂ и высокосернистого кокса, используемого в цветной металлургии и химической промышленности;

4) использование серной кислоты; получаемой в результате отстаивания кислого гудрона, для производства железного купороса, сульфата аммония и других отраслях промышленности. Получаемый при очистке серным ангидридом маловязкого дистиллята маслорастворимые сульфонаты используют при изготовлении эмульсионных масел; сульфонаты, выделенные при очистке высоковязких дистиллятов - при получении моющих присадок к маслам.

Серная кислота и фтористоводородная кислота используются как катализаторы в процессах алкилирования.

Процесс алкилирования изобутана олефинами, преимущественно бутиленами, разработанный с применением в качестве катализатора серной кислоты и позднее фтористого водорода, был быстро внедрен в промышленность. Первые промышленные установки сернокислотного алкилирования были введены в эксплуатацию в конце 30-х годов, а фтористоводородного алкилирования — в 1942 г. Целевым продуктом процесса был вначале исключительно компонент авиационного высокооктанового бензина, и лишь в послевоенные годы алкилирование стали использовать для улучшения моторных качеств товарных автомобильных бензинов.

Для алкилирования обычно применяют серную кислоту (96-98 %). При дальнейшем увеличении концентрации кислоты возрастает роль процессов окисления и сульфатирования углеводородов. Снижение концентрации кислоты уменьшает ее активность в реакции алкилирования, а так как растворимость алкенов в серной кислоте значительно больше растворимости изобутана, существенно возрастает скорость полимеризации алкенов. Кроме того, разбавление кислоты создает опасность коррозии оборудования. Снижение концентрации (и, следовательно, активности) серной кислоты в ходе процесса обусловлено разбавлением водой, содержащейся в сырье и образующейся за счет частичного окисления углеводородов, и в меньшей степени — продуктами окисления и сульфатирования. Расход серной кислоты в побочных процессах составляет 100-160 кг на 1 т алкилата.

Обезвреживание и утилизацию отработанной серной кислоты возможно производить следующими способами: нейтрализацией растворов или их огневым обезвреживанием без использования образующихся продуктов; использованием (возможно после предварительного упаривания) загрязненных растворов в других технологических процессах; регенерацией отходов с получением товарной серной кислоты.

В зависимости от состава отработанной кислоты применяют различные методы регенерации (термическое расщепление, экстрагирование

органических примесей, адсорбцию, каталитическое окисление пероксидом водорода, коагулирование, выпаривание и др.).

Окислительный метод не нашел широкого распространения ввиду высокой стоимости используемых окислителей, их пожаро- и взрывоопасности, образования дополнительных высокотоксичных отходов, а также трудностей, возникающих при аппаратурном оформлении процесса.

К недостаткам адсорбционных методов регенерации отработанной серной кислоты с использованием твердых поглотителей относится невысокая степень очистки в одну операцию и трудности регенерации адсорбента. В связи с этим метод адсорбции также применяется весьма ограниченно.

При коагуляции используют специальные вещества – коагулянты. В качестве них могут применяться поверхностно-активные вещества (ПАВ), у которых нет электролитических свойств, электролиты органического и неорганического происхождения, а также гидрофильные высокомолекулярные соединения и коллоидные растворы ПАВ.

Однако метод коагуляции имеет существенные недостатки: требует применения сложных очистных сооружений, большого количества реактивов, длительного времени обработки.

Одним из способов переработки отработанной серной кислоты является использование ее в качестве сырья для получения минерального удобрения – сульфата аммония. Сложность данной технологии заключается в экстракции органических соединений из полученных продуктов. Это обусловлено тем, что содержащиеся в отработанной серной кислоте летучие с паром органические продукты хорошо растворимы в воде, растворе сульфата аммония и не выделяются из раствора при разбавлении кислоты водой и нейтрализации ее аммиаком.

Наиболее популярный в России способ регенерации серной кислоты – огневой, при котором происходит высокотемпературное расщепление. Метод универсален и высокоэффективен.

При огневом методе используется концентрированная серная кислота, поэтому предварительно проводят упаривание отработанной кислоты до необходимой концентрации, а затем серная кислота распыляется в реакторе над горящим топливом. Туда же через воздухоподогреватель подаётся воздух. Образующийся сернистый газ очищается от пыли и сернокислотного тумана, сушится и поступает в узел получения кислоты. На выходе получается продукция высокого качества, на треть снижающая затраты по производству того же вещества напрямую из серы.

Огневая регенерация предназначена для извлечения из отходов какого-либо производства реагентов, используемых в этом производстве, или восстановления свойств отработанных реагентов или материалов. Эта разновидность огневого обезвреживания обеспечивает не только природоохранные, но и ресурсосберегающие цели.

Установка регенерации отработанной серной кислоты (РОСК) с установки сернокислотного алкилирования обеспечивает непрерывную регенерацию этого отхода с получением свежей серной кислоты, вновь вовлекаемой в технологический процесс установки сернокислотного алкилирования по закрытой схеме, что исключает ее привлечение со стороны и снижает экологические риски.

На установке РОСК образуются отработанные индустриальные и компрессорные масла, ртутные и люминесцентные лампы, отработанные ртутьсодержащие трубки, шлам пиррофорных отложений из аппаратов и трубопроводов, отработанный ванадий содержащий катализатор, обтирочный материал (содержание масел менее 15%), минеральные отходы от газоочистки (пыль от электростатического осадителя), керамические седла, потерявшие потребительские свойства, отработанные электрические лампы накаливания, уличный смет.

При утилизации отработанной серной кислоты процесса сернокислотного алкилирования изоалканов алкенами возможно использовать отработанную серную кислоту для получения сульфатов натрия и аммония.

Методы производства поташа. Лишь некоторые из многих способов получения поташа нашли практическое применение.

Один из старых способов — извлечение поташа из растительной золы — почти полностью потерял прежнее свое значение вследствие недостаточной экономичности. В ряде стран существует производство поташа из бардяного угля (продукта коксования упаренной паточно-спиртовой барды). Бардяной уголь содержит около 60 % K_2CO_3 , но наряду с углекислым калием в нем находятся сода, сернокислый и хлористый калий и др.

Поташ можно выделять и из золы, получаемой после выпарки и полного сжигания паточно-спиртовой барды.

Производство поташа из золы растений, бардяного угля и золы, овечьего пота имеет сейчас лишь местное значение. В настоящее время поташ вырабатывают главным образом из минерального сырья. В России его производят при комплексной переработке нефелинов. При этом получают

глинозем, цемент и содо-поташные растворы, перерабатываемые на соду и поташ. В небольших количествах поташ получают из озерной рапы.

За рубежом наиболее распространены способы получения поташа из хлорида калия — электролитический, заключающийся в карбонизации раствора едкого кали, полученного электролизом хлорида калия, и аминовый, аналогичный аммиачному способу получения соды, но с заменой аммиака различными аминами. Эти способы дорогие, стоимость продукта высока и поэтому его вырабатывают в небольших количествах.

Хлорид калия можно переработать в поташ магниальным способом Энгеля-Прехта. Он заключается в карбонизации под давлением (5-18 ат) суспензии активного карбоната магния в растворе хлорида калия.

Образующуюся двойную соль Энгеля, отделенную от маточного раствора, разлагают при нагревании водой или суспензией гидроокиси магния — получают раствор поташа, перерабатываемый на твердый продукт, и магнезию, возвращаемую в процесс. В настоящее время этот способ, позволяющий получать весьма чистый поташ, имеет ограниченное применение (в России не применяется) вследствие своей сложности, связанной главным образом с обеспечением условий образования активного карбоната магния.

Для получения легко фильтрующейся соли Энгеля и более полного использования магния рекомендуют заменить CO_2 бикарбонатом натрия. Вместо KCl можно использовать содо-поташные щелока, подвергаемые карбонизации в присутствии $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Из хлорида калия можно получать поташ через кремнефторид калия одновременно с фторидом натрия.

Поташ производят переработкой природного сернокислого калия формиатным способом. Известны и другие способы получения поташа, например, способ Леблана, цианамидный, бариевый (из сульфата калия), но на практике они не используются.

Список литературы:

Основная:

1. Ильин, А.П. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов [Электронный ресурс] / А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2004. — 316 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4470>.
2. Лыгина, Т.З. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов [Электронный ресурс] : монография / Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, А.И. Хацринов, Т.П. Конюхова. — Электрон.

дан. — Казань : КНИТУ, 2009. — 120 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13339>.

3. Смолич, А.К. Химическая стойкость материалов в средах нефтехимии и нефтепереработки. Справочник. Том1. Абсорбент бутадиена — Кислота серная [Электронный ресурс] : справочник / А.К. Смолич, В.В. Бурлов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : НОТ, 2012. — 392 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4282>.

4. Смолич, А.К. Химическая стойкость материалов в средах нефтехимии и нефтепереработки. Справочник. Том 2. Кислота соляная — Эфир диэтиловый [Электронный ресурс] : справочник / А.К. Смолич, В.В. Бурлов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : НОТ, 2012. — 384 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4283>.

5. Ильин, А.П. Современные проблемы химической технологии неорганических веществ [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.П. Ильин, А.А. Ильин. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2011. — 133 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4522>

Дополнительная:

1. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки [Электронный ресурс] : учебник / В.М. Потехин, В.В. Потехин. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 896 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/53687>.

2. Ильин, А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.П. Ильин, С.П. Кочетков, Н.Н. Смирнов. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2007. — 304 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4472>.

3. Нестерова, Е.В. Общая химическая технология: Кинетика химических процессов. Химические реакторы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.В. Нестерова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2013. — 92 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/45521>.

4. Овчинников, Л.Н. Грануляция минеральных удобрений взвешенном слое [Электронный ресурс] : монография / Л.Н. Овчинников. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2010. — 168 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4476>.

5. Козадерова, О.А. Расчеты материальных и тепловых балансов в технологии минеральных удобрений [Электронный ресурс] : учебное пособие / О.А. Козадерова, С.И. Нифталиев. — Электрон. дан. — Воронеж : ВГУИТ, 2018. — 55 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/106901>.

6. Пугачев, В.М. Химическая технология [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.М. Пугачев. — Электрон. дан. — Кемерово : КемГУ, 2014. — 108 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/61425>.
7. Баранов, Д.А. Процессы и аппараты химической технологии [Электронный ресурс] : учебное пособие / Д.А. Баранов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 408 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/98234>.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ПРОВЕДЕНИЮ
САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ
по дисциплине

Современные малотоннажные и микроудобрения

Направление подготовки	18.04.01 Химическая технология
Направленность (профиль)	Технология минеральных удобрений
Форма обучения	Очная
Год начала обучения	2026
Реализуется	<u>2 семестре</u>

Ставрополь, 2026

Цель самостоятельной работы студентов:

1. Систематизировать современные процессы интеграции Российского высшего образования в общеевропейскую и мировую образовательную практику; раскрыть сущность проблем организации учебно-воспитательного процесса на современном этапе развития высшего образования.

2. Подобрать такой дидактический материал для самостоятельной работы, который бы позволил применить полученные знания на практике и развивать инициативу, активность и творческие способности.

3. Помочь студентам в формировании у них компетенций, согласно учебного плана.

Основными формами работы и контроля студентов являются:

Индивидуальное решение заданий, позволяющих оценивать и диагностировать уровень обученности, уровень умений и навыков по дисциплине.

Собеседование - форма учебной деятельности, специальная беседа преподавателя со студентом на темы, связанные с изучаемой дисциплиной, рассчитанная на выяснение объема знаний студента по определенному разделу, теме, проблеме и т. п., позволяющая оценить их умение аргументировать собственную точку зрения, предполагающая всестороннее обсуждение какого-либо вопроса, проблемы или сопоставлении информации, идей, мнений, предложений.

Реферат – раскрытие сущности исследуемой проблемы, включающее обращение к различным точкам зрения на вопрос, а также изложение собственных взглядов на нее.

Индивидуальное решение заданий, позволяющих оценивать и диагностировать уровень обученности, уровень умений и навыков аспирантов по дисциплине

Для подготовки к выполнению задания следует изучить и проанализировать рекомендованную литературу и на их основании подготовиться к изложению темы.

При проверке задания оцениваются

- уверенное владение материалом;
- умение четко и логично излагать свои мысли;
- умение творчески подходить к решению основных проблем темы;
- самостоятельность мышления, умение отстаивать свою позицию в ходе последующих дискуссий,

- самостоятельная и выразительная устная речь, полностью раскрывающая суть проблематики задания.

Собеседование - форма учебной деятельности, специальная беседа преподавателя со студентом на темы, связанные с изучаемой дисциплиной, рассчитанная на выяснение объема знаний студента по определенному разделу, теме, проблеме и т.п., позволяющая оценить их умение аргументировать собственную точку зрения, предполагающая всестороннее об-суждение какого-либо вопроса, проблемы или сопоставлении информации, идей, мнений, предложений.

Принципиальные отличия заданий базового уровня от повышенного заключаются в большем объеме фактов и событий, в сравнительно-аналитическом характере изложения материала, его теоретической (методологической) составляющей.

Для подготовки к каждой теме следует изучить и законспектировать рекомендован-ные источники и научную литературу и на их основании подготовиться к указанным в мето-дических материалах вопросам для обсуждения.

При проверке задания, оцениваются:

- активное участие в работе;
- уверенное владение материалом;
- умение четко и логично излагать свои мысли;
- умение творчески подходить к решению основных вопросов темы;
- самостоятельность мышления,
- полное соответствие конспекта установленным требованиям;
- самостоятельная устная речь, полностью раскрывающая суть проблематики собеседования.

Реферат – раскрытие сущности исследуемой проблемы, включающее обращение к различным точкам зрения на вопрос, а также изложение собственных взглядов на нее.

Структура и содержание реферата

Структура реферата включает в себя следующие элементы:

- титульный лист;
- оглавление;
- введение;
- основная часть;
- заключение;
- список литературы и источников;
- приложение.

Титульный лист – это информация о выходных данных вашей работы. Он является первой страницей научной работы и заполняется по строго определенным правилам. Титульный лист не нумеруется.

В оглавлении текста последовательно излагаются названия пунктов реферата с указанием страницы, с которой начинается каждый пункт. Заголовки оглавления должны точно повторять заголовки в тексте. Сокращать или давать их в другой формулировке, последовательности и соподчиненности по сравнению с заголовками в тексте нельзя. Заголовки одинаковых ступеней рубрикации необходимо располагать друг под другом. Заголовки каждой последующей ступени смещают на три–пять знаков вправо по отношению к заголовкам предыдущей ступени. Все заголовки начинают с прописной буквы без точки на конце. Последнее слово каждого заголовка соединяют отточием с соответствующим ему номером страницы в правом столбце оглавления.

Введение к работе. Здесь обычно обосновываются актуальность выбранной темы, цель и содержание поставленных задач, формулируются объект и предмет исследования, указывается избранный метод (или методы) исследования.

Содержание глав основной части должно точно соответствовать теме реферата и полностью её раскрывать. Эти главы должны показать умение автора сжато, логично и аргументировано излагать материал. Важно понимать, что каждая глава должна представлять собой законченное произведение. Её следует начинать постановкой рассматриваемой задачи, а завершать четкими, аргументированными выводами. Все приводимые в работе данные обязательно следует сопровождать подстрочной ссылкой на источник, описание которого должно приводиться в соответствии с требованиями библиографических стандартов. Как правило, основная часть реферата состоит из 2–3 глав, которые в случае необходимости разбиваются на параграфы.

Реферат заканчивается заключительной частью, которая так и называется «заключение». Этот синтез – последовательное, логически стройное изложение полученных итогов и их соотношение с общей целью и конкретными задачами, поставленными и сформулированными во введении.

После заключения помещается библиографический список использованной литературы, куда включаются оригинальные тексты, монографические исследования, научные статьи, учебные пособия и др. Каждый включенный в такой список литературный источник должен иметь отражение в тексте реферата. Если автор реферата делает ссылку на какие-либо заимствованные факты или цитирует работы других авторов, то он

должен обязательно указать в подстрочной ссылке, откуда взяты приведенные материалы. Список литературы должен включать не менее 10 источников.

Объем реферата должен составлять не менее 24 страниц машинописного текста. Объем приложений не ограничивается.

Общие требования к оформлению реферата

Текст реферата должен быть напечатан на одной стороне стандартного листа белой односортной бумаги формата А4 (210×297 мм) через полтора интервала (размер шрифта – 14) с применением черных чернил с полями вокруг текста. Размер левого поля 30 мм, правого – 10 мм, верхнего – 20 мм, нижнего – 20 мм. При таких полях каждая страница должна содержать приблизительно 1800 знаков (30 строк, по 60 знаков в строке, считая каждый знак препинания и пробел между словами также за печатный знак).

Текст перепечатывается в строго последовательном порядке. Не допускаются разного рода текстовые вставки и дополнения, помещаемые на отдельных страницах или на оборотной стороне листа, и переносы кусков текста в другие места. Все сноски и подстрочные примечания перепечатываются (через один интервал) на той странице, к которой они относятся. Все страницы нумеруются, начиная с титульного листа. Цифру, обозначающую порядковый номер страницы, ставят в правом углу верхнего поля листа (на первой и второй странице цифру, обозначающую порядковый номер, не ставят).

Приложение для рефератов является желательным, но необязательным элементом. В приложение обычно входят различные таблицы, графики, схемы, рисунки и т.п. Приложения помещают после списка использованных библиографических источников в порядке их упоминания в тексте. Каждое приложение следует начинать с нового листа. Приложение не входит в параметры минимального объема работы

Критерии оценки самостоятельной работы студентов

Критерии оценивания результатов самостоятельной работы студентов разработаны с учетом требований ФГОС ВО. Задания, выносимые на самостоятельную работу, оцениваются по шкале «отлично», «хорошо», «удовлетворительно» и «неудовлетворительно».

Оценка «отлично» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов; исчерпывающе, последовательно, четко и логически стройно излагает материал; свободно справляется с задачами, вопросами и другими видами применения знаний;

использует в ответе дополнительный материал все предусмотренные программой задания выполнены, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к максимальному; анализирует полученные результаты; проявляет самостоятельность при выполнении заданий.

Оценка «хорошо» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено полностью, необходимые практические компетенции в основном сформированы, все предусмотренные программой обучения учебные задания выполнены, качество их выполнения достаточно высокое. Студент твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос.

Оценка «удовлетворительно» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено частично, но пробелы не носят существенного характера, большинство предусмотренных программой заданий выполнено, но в них имеются ошибки, при ответе на поставленный вопрос студент допускает неточности, недостаточно правильные формулировки, наблюдаются нарушения логической последовательности в изложении программного материала.

Оценка «неудовлетворительно» выставляется студенту, если он не знает значительной части программного материала, допускает существенные ошибки, неуверенно, с большими затруднениями выполняет практические работы, необходимые практические компетенции не сформированы, большинство предусмотренных программой обучения учебных заданий не выполнено, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к минимальному.

Вопросы для самостоятельной подготовки:

1. Понятия антогонизма и синергизма удобрений.
2. Обжиг в производстве минеральных удобрений. Виды обжигов. Скорость обжига. Факторы, влияющие на скорость обжига.
3. Способы разделения солей в производстве минеральных удобрений. Кристаллизация из водных растворов.
4. Физико–химические основы получения аммиачной селитры
5. Физико–химические основы синтеза карбамида. Основные стадии в производстве карбамида
6. Физико–химические основы получения двойного суперфосфата
7. Сырье для производства калийных удобрений, способы его переработки

8. Физико–химические основы переработки сильвинита галургическим методом
9. Смешанные удобрения. Методы их получения.
10. Основные способы получения ЖМУ. Сравнительная характеристика способов.
11. Способы переработки азотно-кислотной вытяжки. Их краткая характеристика с точки зрения улучшения качества нитрофосов.
12. Смешанные ЖМУ. Способы их получения.
13. Сульфатный способ уменьшения соотношения $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ при переработке азотно-кислотной вытяжки. Одна из схем производства
14. Химизм процесса экстракции фосфатов серной кислотой в производстве ЭФК.
15. Приведите пример по расчету состава тукосмесей.
16. Сравнительная характеристика МАФ, ДАФ, ТАФ. Производство с двухстадийной аммонизацией.
17. Сульфатный способ переработки азотнокислотной вытяжки. Схема производства нитрофосок с использованием данного способа.
18. Физико–химические основы получения сложных удобрений: аммофоса, диаммофоса, нитроаммофоски, карбофоски и др.
19. Производство удобрений на основе азотно-кислотного разложения фосфатов.
20. Физико–химические основы разложения фосфатов азотной кислотой.
21. Физико–химические основы процессов, протекающих на каждой стадии производства.
22. Известковый метод получения едкого натра, физико–химические основы.
23. Требования, предъявляемые к глинозему. Получение глинозема методами Байера и спекания.
24. Физико–химические основы методов Байера и спекания.
25. Физико–химические свойства оксида алюминия и его гидратов
26. Технологическая схема получения гранулированного суперфосфата.
27. Типовая схема производства нитрофоски.
28. Технологическая схема получения хлорида калия из сильвинита. Стадия получения горячих насыщенных растворов.
29. Технологическая схема производства диаммонитрофоски.
30. Технологическая схема получения высококонцентрированных жидких комплексных минеральных удобрений.
31. Схема производства карбоаммофоски с использованием барабанный гранулятор сушилка .

32. Технологическая схема производства двойного суперфосфата бескамерным (поточным) методом.
33. Устройство гранулятора-аммонизатора с внутренним рециклом.
34. Реактор для разложения фосфата в технологии производства нитрофоски.
35. Колонна для синтеза карбамида.
36. Барабанный гранулятор. Устройство. Принцип работы.
37. Барабанный гранулятор – сушилка (БГС).

Список литературы:

Основная:

1. Ильин, А.П. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов [Электронный ресурс] / А.П. Ильин, В.Ю. Прокофьев. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2004. — 316 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4470>.
2. Лыгина, Т.З. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов [Электронный ресурс] : монография / Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, А.И. Хацринов, Т.П. Конюхова. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2009. — 120 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13339>.
3. Смолич, А.К. Химическая стойкость материалов в средах нефтехимии и нефтепереработки. Справочник. Том1. Абсорбент бутадиена — Кислота серная [Электронный ресурс] : справочник / А.К. Смолич, В.В. Бурлов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : НОТ, 2012. — 392 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4282>.
4. Смолич, А.К. Химическая стойкость материалов в средах нефтехимии и нефтепереработки. Справочник. Том 2. Кислота соляная — Эфир диэтиловый [Электронный ресурс] : справочник / А.К. Смолич, В.В. Бурлов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : НОТ, 2012. — 384 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4283>.
5. Ильин, А.П. Современные проблемы химической технологии неорганических веществ [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.П. Ильин, А.А. Ильин. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2011. — 133 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4522>

Дополнительная:

1. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки [Электронный ресурс] : учебник / В.М. Потехин, В.В. Потехин. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 896 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/53687>.
2. Ильин, А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.П. Ильин, С.П. Кочетков, Н.Н. Смирнов. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2007. — 304 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4472>.
3. Нестерова, Е.В. Общая химическая технология: Кинетика химических процессов. Химические реакторы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.В. Нестерова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2013. — 92 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/45521>.
4. Овчинников, Л.Н. Грануляция минеральных удобрений взвешенном слое [Электронный ресурс] : монография / Л.Н. Овчинников. — Электрон. дан. — Иваново : ИГХТУ, 2010. — 168 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4476>.
5. Козадерова, О.А. Расчеты материальных и тепловых балансов в технологии минеральных удобрений [Электронный ресурс] : учебное пособие / О.А. Козадерова, С.И. Нифталиев. — Электрон. дан. — Воронеж : ВГУИТ, 2018. — 55 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/106901>.
6. Пугачев, В.М. Химическая технология [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.М. Пугачев. — Электрон. дан. — Кемерово : КеМГУ, 2014. — 108 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/61425>.
7. Баранов, Д.А. Процессы и аппараты химической технологии [Электронный ресурс] : учебное пособие / Д.А. Баранов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 408 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/98234>.