

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»

Естественнонаучный институт
Кафедра «Химии»

Утверждено на заседании кафедры
«Химии»
«30» января 2023г., протокол № 6

Заведующий кафедрой



В.А. Алферов

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению лабораторных работ
по дисциплине (модулю)
«Общая химическая технология»

основной профессиональной образовательной программы
высшего образования – программы бакалавриата

по направлению подготовки
18.03.01 Химическая технология

с направленностью (профилем)

Технология органического синтеза

Форма обучения: очная

Идентификационный номер образовательной программы: 180301-01-23

Тула 2023 год

Разработчик методических указаний

Дмитриева Е. Д. доцент, к.х.н., доцент
(ФИО, должность, ученая степень, ученое звание)



(подпись)

ВВЕДЕНИЕ

Целью учебного пособия является закрепление на экспериментальном уровне знаний теоретического курса, приобретение практических навыков моделирования и конструирования технологических схем и оборудования.

При подготовке к очередной лабораторной работе студенты должны:

- Изучить теоретический материал по теме работы;
- Подготовить протокол работы в лабораторном журнале, внося номер и название работы, ее цель, краткие теоретические сведения, схему установки, краткое описание последовательности работы.

К защите работы предъявляется полностью оформленный лабораторный журнал, включающий, помимо выше описанного, полученные экспериментальные данные, их обработку (таблицы, графики, расчеты) и выводы по работе.

Защита лабораторных работ проводится в форме беседы. Для защиты работы студенты должны:

- Знать химизм и теоретические основы моделируемых химикотехнологических процессов;
- Представлять принципиальную технологическую и модельную лабораторную схемы процесса;
- Объяснить выбор параметров процесса и их влияние на основные химикотехнологические показатели (выход, конверсия, селективность, образование побочного продукта и т.д.);
- Проводить расчеты и решать задачи по тематике лабораторных работ.

Стехиометрия в расчетах химических процессов

1. Аккумуляторную кислоту (концентрация H_2SO_4 92,5%) нужно разбавить водой до содержания в ней 38% H_2SO_4 . Сколько нужно взять воды для получения 180 кг разбавленной кислоты?

2. Сколько нужно взять купоросного масла (96% H_2SO_4) и серной кислоты с концентрацией H_2SO_4 64%, чтобы получить 2800 кг 83% H_2SO_4 ?

3. Азотную кислоту концентрацией 58% нужно разбавить водой до концентрации 46%. Сколько нужно взять воды, чтобы получить 2000 кг разбавленной кислоты?

4. Приготовить 8т 40% H_2SO_4 из 98% и 10%.

5. Анализ показал, что апатитно-нефелиновая руда содержит 21,35% массовых долей P_2O_5 и 7,6% массовых долей Al_2O_3 . Рассчитать отдельно содержание в руде апатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CaF}_2$ и нефелина $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, если P_2O_5 связан в форме апатита, а Al_2O_3 – форме нефелина. $M_{\text{ап}} = 1197$, $M_{\text{неф}} = 495$, $M_{\text{P}_2\text{O}_5} = 142$, $M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102$.

Решение

На 1 моль апатита приходится 6 моль P_2O_5 (по формуле). Поэтому 21,35%-содержанию P_2O_5 соответствует:

$$\frac{21,35 \cdot 1197}{6 \cdot 142} = 30\% \text{ - содержание апатита в руде}$$

$$\frac{7,56 \cdot 498}{102} = 36,9\% \text{ - содержание нефелина в руде}$$

6. Рассчитать необходимый объем 68% H_2SO_4 для разложения 100 г апатитного концентрата, содержащего 39% P_2O_5 . Плотность H_2SO_4 (68%) составляет 1,5874 г/см³.



7. Обжиговый газ, состоящий из 8% объемных долей SO_2 и 12% объемных долей O_2 , остальное азот, подвергнут окислению на катализаторе. Степень окисления SO_2 – 88%. Рассчитать состав газа после окисления в процентах.

Домашнее задание

1. Что такое флотореагенты, как они классифицируются и какое назначение имеет каждая группа?

2. Для чего при флотации через пульпу продувают воздух?

3. Капля воды на поверхности сульфидной руды не растекается. Что произойдет, если в эту каплю добавить некоторое количество депрессора?

4. Влажность 150 кг каменного угля при хранении на складе изменилась: а) с 8,4 до 3,9%; б) с 0,2 до 4%. Как изменилась масса угля?

5. Влажность 200 кг серного колчедана при хранении на воздухе изменилась с 3% до 6% массовых долей. Как при этом изменилась масса колчедана?

Сырьевая база химической промышленности

Сырье (переменный компонент производства) – это вещества и материалы, подвергшиеся ранее воздействию труда и предназначенные для дальнейшей переработки.

В каждом производстве различные виды сырья. Если при получении продукции исходные виды твердого сырья смешиваются, то такая смесь твердых веществ называется шихтой. Применяется при получении стекла, чугуна.

Если в качестве сырья применяют смесь твердых веществ с жидкостью, то такая смесь называется пульпа.

Классификация сырья

Сырье классифицируется по своему происхождению и агрегатному состоянию.

По происхождению:

- минеральное
- растительное
- животное

По агрегатному состоянию:

- твердое
- жидкое
- газообразное

По составу:

- органическое
- неорганическое
- минеральное

Характеристика минерального сырья

Минеральным называют сырье, доставаемое из недр земли, которое может быть использовано без предварительной обработки или с небольшой предварительной обработкой.

Минеральное сырье делится на:

- рудное
- нерудное
- горючее

К рудному относятся руды, служащие исходным сырьем для получения черных, цветных или благородных металлов.

Чаще всего рудное сырье находится в форме оксидов, сульфидов, сульфатов.

Руды делятся на металлические и полиметаллические.

К горючему относится сырье, которое может быть использовано, как топливо: каменный и бурый уголь, сланец, торф, нефть и газовые гидраты. Горючее минеральное сырье содержит в своем составе углерод, поэтому его называют также углеродсодержащим.

Нерудное сырье – горные породы, не служащие специально для получения металлов. Нерудные ископаемые дополнительно классифицируют:

- строительные материалы (глина, песок, известняк, мрамор, гравий)
- промышленное сырьё, применяется без химической обработки (асбест).

Химическое сырье

Это сырье применяется после химической обработки, а также непосредственно (без обработки): селитра, суперфосфат, апатиты, самородная сера.

Драгоценные и полудрагоценные камни или минералы относятся к поделочному материалу.

Нерудные материалы без обработки, также могут применяться как поделочный материал и в качестве украшений.

К горючему минеральному сырью относят сырье, которое применяется в качестве топлива, но может применяться и как химическое сырье (нефть, уголь, газ).

Растительное и животное сырье

По своему назначению растительное и животное сырье делят на две группы:

1- пищевое (картофель, зерно, молоко, рыба, мясо);

2 - техническое (древесина, древесная смола, опилки, солома, лен, шерсть, пушнина, кость, а также некоторые пищевые продукты, применяемые в технических целях: картофель, растительные масла).

Характеристика разработок минерального сырья

Участки земной коры, где имеются скопления тех или иных минералов в свободном или связанном виде называются месторождениями.

Добыча твердого минерального сырья из недр земной коры называется горной разработкой. В зависимости от способа добычи и вида минерального сырья горные разработки имеют специальные названия:

Добыча угля – шахта

Добыча руд – рудники

Добыча редких и драгоценных металлов – прииски

Добыча известняка, песка, мрамора – карьер

Добыча неглубоко залегающего угля открытым способом – разрез.

Качество сырья и первичные методы его обработки

Всякое ископаемое после добычи его из земной коры, кроме полезной минеральной части, всегда содержит некоторое количество малоценных или бесполезных, а иногда и вредных для данного производства примесей так называемой пустой породы. Это кремнезем, известняк, глины, различного рода шпаты (полевые, известковые).

Для различных технологических процессов требуется сырье определенного качества. Так, например, каменный уголь для коксования должен быть раздроблен до частиц диаметром 3-5 см. Железный колчедан при обжиге должен быть доведен до пылеобразного состояния.

Предварительная обработка минерального сырья состоит из совокупности механических операций. К методам обработки и подготовки сырья относятся:

- сортировка
- брикетирование
- агломерация
- обогащение и обезвоживание

Сортировка – это разделение сырья на определенные классы.

Способы сортировки:

- грохотения – движение транспортера с вибрацией. *Барабанный грохот* – это почти горизонтально расположенный медленно вращающийся стальной цилиндр, в стенках которого имеются отверстия. Диаметр их возрастает к концу грохота (рис1). *Плоские грохоты* – это несколько сит из проволоки или листов с отверстиями. Сита расположены друг над другом и совершают возвратно-поступательные движения (рис.2)

- гидравлический – основан на различной скорости оседания частиц в жидкости;

- измельчение проводят с помощью дробилок, которые бывают молотковые, валковые, шаровые, вибромельница. Так как большинство химических реакций и физико-химических процессов, осуществляемых в промышленности, являются гетерогенными, протекающими на поверхности раздела между твердым телом и газом или жидкостью, то увеличение поверхности путем измельчения твердого тела приводит к ускорению реакции, к увеличению производительности. Поэтому сырье после грохочения подвергается измельчению. Условно его можно разделить на грубое измельчение, или дробление, при котором сырье или готовый продукт измельчается до кусков размером более 1 мм, и на тонкое измельчение. Машины для дробления называются *дробилками*, а для разлома – *мельницами*.

Наиболее крупные куски измельчаются в *щечковой дробилке*, где они раздавливаются между неподвижной щекой и подвижной. Вместо нее можно применять *конусную дробилку*, в которой вращающийся конус, расположенный ацентрически внутри неподвижного, затягивает куски в зазор между ними. *Валковая дробилка* имеет два вращающихся навстречу друг другу валка, в зазоре между

которыми раздавливаются попадающие туда куски. Один из валков подвижный, что позволяет изменять ширину зазора. В *молотковой дробилке* быстро вращающиеся, прикрепленные к валу молотки своими ударами измельчаются куски, которые, кроме того, дробятся, ударяясь о плиты, прикрепленные к корпусу. Из мельниц чаще всего используются *шаровые* – горизонтально расположенные, вращающиеся стальные цилиндры, заполненные до 1/3 объема шарами из стали или прочного камня. При вращении шары вместе с измельчаемым материалом всползают на стенку цилиндра и затем падают вниз. При своем движении шары трутся друг о друга, измельчая материал.

Брикетирование – укрупнение: угольную пыль при высоком давлении от 100-200 до 1000 атм подвергают сжатию; получают угольный брикет, иногда при параллельном нагревании.

Если процесс укрупнения частиц идет с помощью термической обработки, т.е. спекания, то его называют агломерацией.

Обогащение – это механическая и физико-химическая обработка сырья с целью получения сырья обогащенного ценным компонентом.

Способы обогащения:

- механический – основан на различных физических свойствах материалов (гравитационный и воздушный, грохочения);
- к физико-химическим способам обогащения относятся: флотационное обогащение, амальгамирование, цианизация.

Флотация основана на различной смачиваемости веществ. Флотационное обогащение представляет собой физико-химический процесс разделения компонентов сырья (полезного сырья и пустой породы), основанный на различной смачиваемости водой или другими растворителями. Смачиваемость минералов характеризуется величиной краевого угла смачиваемости (Θ), вдоль границы раздела твердого вещества – жидкость – воздух.

По величине Θ минералы подразделяют: несмачиваемые водой (гидрофобные) $\Theta > 90^\circ$; смачиваемые водой (гидрофильные) $\Theta < 90^\circ$.

Так как сила поверхностного натяжения стремится выровнять уровень жидкости, то в силу различных углов смачивания частицы гидрофобных материалов всплывают вместе с пузырьками воздуха в виде пены и могут быть собраны с поверхности ванны для флотации. В тоже время частицы гидрофильных материалов погружаются в жидкость.

Таким образом, в результате флотации получают один или несколько флотационных концентратов (концентрат-обогащенная часть сырья) и флотационные хвосты, состоящие преимущественно из пустой породы.

Эффективность флотации определяется рядом факторов, главные из которых:

1. Природа и состав сырья, в том числе разница в смачиваемости полезного компонента и пустой породы.
2. Дисперсность сырья: достаточная скорость и избирательность флотации достигается при некотором оптимальном значении дисперсности частиц, чаще всего 0,1-0,3 мм.
3. Концентрация пульпы, т.е. соотношение в ней твердой и жидкой фазы. Чаще всего колеблется от 1/3 до 1/5.
4. Состав воды: главным образом ее рН и содержание примесей. Чаще всего рН = 7.
5. Ассортимент флотоагентов – вещества, которые увеличивают эффективность флотационного процесса.

Так как минералы, входящие в состав сырья обычно не значительно различаются по смачиваемости, то для увеличения гидрофобности полезного компонента в пульпу вводят коллекторы (собиратели). К ним относят ПАВ, адсорбирующиеся на поверхности частиц и покрывающие ее иономолекулярной гидрофобной пленкой.

Коллекторы обладают избирательным действием, поэтому выбирают их на основе знания состава каждого вида сырья.

Для создания устойчивой пены в пульпу добавляют пенообразователи – это ПАВ, которые образуют на пузырьках воздуха пены адсорбирующую пленку, которая препятствует их смачиванию.

Чаще всего в качестве вспенивателей используют терпеновые спирты, сосновую или еловую живицу, сосновое масло, каменноугольную смолу, все алифатические спирты, кризолы или алкиларилсульфаты.

При флотационном обогащении полиметаллических руд в пульпу вводят регуляторы:

Регуляторы увеличивают гидрофобное действие собирателей. В этом случае их называют активаторами, способствуют увеличению гидрофильности и предотвращают адсорбцию собирателя на поверхности минерала. В этом случае они называются подавителями.

Так как флотационные агенты обладают высокой активностью, их количество, вводимое в пульпу очень невелико, в большинстве случаев оно ограничивается 100-200 г/тонну сырья. Лишь иногда доходит до 300-400 г/тонну.

В качестве примера – флотация каменного угля. Этот вид обогащения используется с целью отделения угля от пирита, песка и глины. Уголь плохо смачивается водой и будет всплывать вместе с пузырьками воздуха на поверхность жидкости. Пирит, глина и песок, которые хорошо смачиваются водой, будут опускаться на дно. В качестве флотоагентов используют керосин в количестве 1,5 кг/тонну сырья. В качестве вспенивателя применяют Т66 в количестве 15 кг/куб пульпы

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Характеристика сырья

Цель работы: освоить основные методы входного контроля технологического сырья на примере твердого топлива.

Твердое топливо имеет сложный состав и включает воду, органические и минеральные вещества. В состав органических веществ топлива входят углерод, водород, азот, кислород и сера. В состав минеральных веществ, являющихся балластом, входят главным образом элементы: кальций, магний, железо, алюминий – в виде карбонатов, силикатов, фосфатов.

Технический анализ сводится к определению влажности, зольности и количества летучих веществ. Результаты анализа относят к топливу, не подвергавшемуся подсушке (рабочее топливо), или к воздушно-сырому, или к абсолютно сухому. Воздушно-сырым топливом называется топливо, получаемое высушиванием при 70 – 75 °С в сушильном шкафу, а затем при комнатной температуре на воздухе. Количество влаги, удаляемой при такой подсушке, будет определяться не только абсолютным содержанием в топливе, но также и гигроскопичностью последнего и влажностью окружающего топлива. Абсолютно сухим называется топливо, получаемое высушиванием его при 105 °С до постоянной массы.

Во всех случаях при анализе топлива необходимо брать среднюю пробу. Для этого измельчают несколько кусков угля (сланца, антрацита) и просеивают через сито с отверстием 0,2 мм. Фракцию, не прошедшую через сито, снова измельчают и просеивают.

Опыт 1 Отбор средней пробы

Средняя проба твердого сырья отбирается методом квартования. Размер суммарной пробы для анализа определяется количеством предусмотренных анализов и массой пробы на один анализ с учетом числа параллельных определений (обычно 3 – 5). Среднюю пробу хранят в закрытой банке.

Опыт 2 Определение влажности угля

Оборудование и материалы

1. Твердое топливо (каменный, бурый уголь, сланец, сапропель).
2. Аналитические весы с разновесами.
3. Бюкс высотой 25 – 30 мм и диаметром 35 – 40 мм, ступка с пестиком, сито с диаметром отверстий 0,2 мм, эксикатор.

4. Сушильный шкаф с термометром.

Проведение работы

В сухой взвешенный бюкс помещают ровным слоем 1 – 2 г топлива и взвешивают на аналитических весах. Бюкс с пробкой помещают в сушильный шкаф, нагретый до 102 – 105 °С и выдерживают 2 часа при полуоткрытой крышке бюкса. По истечении 2 часов бюкс извлекают из сушильного шкафа, закрыв крышку, охлаждают сначала на воздухе, затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Затем бюкс снова помещают в сушильный шкаф на 30 мин, охлаждают и взвешивают. Разница с предыдущим взвешиванием не должна превышать 0,002 г. В противном случае операцию повторяют еще раз.

Расчет влажности проводят по формуле:

$$W = \frac{\Delta m}{m} \cdot 100\%$$

Δm – потеря массы при выдерживании в сушильном шкафу, г

m – масса пробы угля, г

Оформление результатов работы

1. Записать методику работы
2. Результаты оформить таблицей

Таблица 1

№ пробы	Масса пробы, г	Масса пробы после высушивания, г	Δm	W, %
1				
2				
3				
				W_{CP}

Опыт 3 Определение количества летучих веществ

Количество летучих веществ, выделяющихся при нагревании топлива без доступа воздуха (влага, летучие органические вещества), зависит от температуры и скорости нагрева, степени измельчения топлива. Поэтому для сопоставимых результатов анализ нужно проводить в одинаковых условиях.

Оборудование и материалы

1. Твердое топливо
2. Фарфоровый тигель с крышкой (высота 40 мм, диаметр 30 мм).
3. Муфельная печь на 900 °С с термопарой.
4. Аналитические весы с разновесами, эксикатор, тигельные щипцы.

Проведение работы

Навеску измельченного воздушно-сухого твердого топлива в количестве около 1 г отвешивают в предварительно просушенный и взвешенный тигель. Тигель закрывают крышкой и помещают в муфельную печь, нагретую до 850 °С. Тигель выдерживают в печи в течение 7 мин. При этом происходит удаление влаги и летучих органических веществ. Затем тигель вынимают и охлаждают, не снимая крышки, сначала на воздухе 5 мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры.

Охлажденный тигель взвешивают и рассчитывают количество летучих веществ в (%) по формуле:

Оформление результатов работы

1. Записать методику работы

2. Полученные данные занести в таблицу 2

Таблица 2

№ пробы	Масса пробы, г	Масса пробы после прокаливания	Δm	Количество летучих веществ	
				г	%
1					
2					
3					

Опыт 4. Определение зольности твердого топлива

Минеральные вещества, присутствующие в твердом топливе, имеют различное происхождение: часть из них попадает из вмещающих пород при добыче угля (песок, глина, известняк); другая часть непосредственно связана с органической массой топлива. Независимо от происхождения наличие минеральных веществ ухудшает качество топлива, а при высоком содержании затрудняет его применение.

При определении зольности топлива большое значение имеет отбор средней пробы.

Оборудование и материалы

1. твердое топливо
2. Муфельная печь с термопарой
3. Аналитические весы с разновесами, эксикатор, тигельные щипцы, фарфоровый тигель.

Проведение работы

Навеску воздушно-сухого угля 1 – 2 г помещают в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель или фарфоровую лодочку. Тигель с пробой помещают в нагретую до 250 - 300 °С муфельную печь, а затем в течение 1 – 2 ч ее температуру повышают до 800 – 825 °С. При данной температуре пробу выдерживают в течение 1 часа, извлекают из муфельной печи, охлаждают 5 мин на воздухе, а затем в эксикаторе, взвешивают.

Операцию повторяют, внося тигель с пробой в муфельную печь (800 – 825 °С) и выдерживают его 0,5 часа. После охлаждения на воздухе и в эксикаторе снова взвешивают. Если разница с предыдущим взвешиванием не превышает 0,001 г, считается, что проба прокалена до постоянной массы. Рассчитывается зольность пробы.

$$A = \frac{\Delta m \cdot 100\%}{m_{\text{пр}}}$$

Зольность в расчете на сухую пробу:

$$A^c = \frac{\Delta m}{m_{\text{пр}} - m_{\text{аиаи}}} \cdot 100\%$$

Оформление результатов работы

1. Записать методику работы
2. Сделать расчеты
3. Записать результаты в таблицу 3

Таблица 3

№ пробы	Масса		Зольность, %
	Топлива, г	Золы, г	
1			
2			
3			

Вывод:

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Методы обогащения руд. Флотационное обогащение медной сульфидной руды

Цель работы: Определить гранулометрический состав сырья. Провести флотацию медного колчедана. Определить выход концентрата, степень извлечения металла и степень концентрации.

Опыт 1 Гранулометрический (ситовой) состав сырья

Гранулометрический состав характеризует распределение твердого материала по дисперсности.

Гранулометрический состав определяется с помощью ситового анализа, в ходе которого сырье разделяется на фракции или классы. Стандартный набор сит РКФ – 29 состоит из батареи сит с разным диаметром отверстий. Число и номера сит определяется видом анализируемого сырья. Анализ проводится вручную или с помощью вибратора.

Проведение работы

Навеску пробы (50 г) помещают на верхнее сито, собирают прибор в порядке уменьшения диаметра отверстий сит. Прибор встряхивают 7 мин со скоростью 150 качаний в минуту. Установку разбирают. Для контроля качества разделения, служит чистый лист гладкой белой бумаги, положенный на дно установки и контрольное встряхивание в течение 2 мин. Для указанной массы навески на листе бумаги должно остаться не более 0,05 г. Если требование удовлетворено, установку разбирают, взвешивают содержимое каждого сита на технических весах.

Оформление результатов работы

1. Записать методику проведения работы
2. Занести результаты в таблицу 1.
3. Составить диаграмму ситового анализа в координатах: выход фракции – диаметр частиц.
4. Сделать вывод

Таблица 1

№ пробы	Наименование фракции	Масса фракции, г	Выход фракции, %

Если фракция прошла сито с диаметром отверстий 0,5 мм, ее обозначают - 0,5 мм, если не прошла, то + 0,5 мм.

Пример: Фракция прошла сито с диаметром отверстий 2 мм, но не прошла сито с диаметром отверстий 1,5 мм. Ее обозначение: -2 +1,5 мм.

Опыт 2 Флотационное обогащение медной сульфидной руды

При обогащении руд используется их способность смачиваться определенными веществами, магнитные свойства, плотность. Метод обогащения эффективен, когда свойства отдельных минералов и пустой породы различны. В настоящее время для обогащения применяют флотацию, магнитную и электрическую сепарацию, гравитационный метод.

В результате обогащения руд получают концентраты. Отходы производства, содержащие пустую породу и промежуточные продукты, подвергают вторичной переработке. Концентраты содержат 20 – 30%, необходимого минерала.

Выход концентрата – это процентное отношение массы полученного концентрата к массе взятой руды.

Степень извлечения – это процентное отношение количества извлекаемого элемента в концентрате к его количеству в руде.

Степень концентрации – это отношение содержания элемента в концентрате к его содержанию в руде.

Пример: При обогащении 6 т руды, содержащей 2% цинка, получено 350 кг концентрата, содержащего 25% цинка. Определить выход концентрата, степень извлечения цинка и степень концентрации.

Решение:

Выход концентрата:

$$\frac{350 \cdot 100}{6000} = 5,8\%$$

В 6 т руды содержится 120 кг цинка, а в концентрате – 87,5 кг. Найдем степень извлечения цинка из концентрата:

$$\frac{87,5 \cdot 100}{120} = 72,9\%$$

Степень концентрации цинка:

$$\frac{25}{2} = 12,5 \text{ раза}$$

Оборудование и материалы

1. Сосуд для флотации – колба или цилиндр на 150 мл с пробкой.
2. Флотореагент (репейное или сосновое масло, ксантогенат).
3. Сульфидная руда (медная).
4. Металлическая и фарфоровая ступки.
5. Сито с отверстиями 0,1-0,05мм.
6. Технические весы с разновесом.
7. Воронка Бухнера с отсосом.
8. Сушильный шкаф.

Проведение работы.

Крупные куски руды измельчить в металлической ступке, а затем растереть в фарфоровой до тончайшего порошка. Полученный порошок просеять через мелкое сито. Частицы руды размером 0,1 мм повторно измельчить.

Для флотации взвесить на технических весах 2,5 – 3 г руды, содержащей 4 – 6% сульфида меди.

Высыпать руду в цилиндр на 250 – 300мл, налить 100 – 150 мл воды и добавить 2 - 3 капли флотореагента (репейного или соснового масла).

Цилиндр закрыть пробкой и смесь энергично взболтать в течение 0,5 – 1 мин до тех пор, пока некоторая часть сульфидов не всплывет на поверхность водного слоя. Через 1 – 2 мин в сосуд по стенке наливают воду и переливают ее и сульфиды в воронку с пористой пластинкой или в воронку Бухнера с фильтровальной бумагой. Вакуум на воронке Бухнера создают насосом Комовского. Песчинки, которые иногда пристаю к стенкам сосуда, не должны попасть на фильтр. Операцию флотации повторяют два раза, так как после первого взбалтывания всплывает только часть сульфидов.

Отфильтрованные сульфиды вместе с фильтром высушивают при 80 – 100 °С, взвешивают.

Оформление результатов опыта

1. Записать методику определения
2. Провести расчеты.
3. Заполнить таблицу.
4. Сделать вывод.

Взято руды (в г)	Получено концентрата (в г)	Выход концентрата (в %)	Степень извлечения металла (в %)	Степень концентрации (во сколько раз)

Контрольные вопросы и задачи

1. Как проводится флотация полиметаллических руд, например, свинцово-цинковых и медно-свинцово-цинково-пиритных?
2. При обогащении 10 т медной сульфидной руды, содержащей 1,5% меди, получено 400 кг концентрата, содержащего 30% меди. Определите степень извлечения меди и степень ее концентрации.
3. При флотации 5 т цинковой руды, содержащей 3% цинка, получено 340 кг концентрата, содержащего 22% цинка. Определите выход концентрата, степень извлечения цинка и степень концентрации.
4. Образец карбоната бария массой 100 г, содержащий не разлагающиеся в условиях опыта примеси, подвергли термическому разложению, которое прошло с выходом 75,0%. Вычислите объем образовавшегося углекислого газа при 273 К и давлении 95,1 кПа, а также массу твердого остатка. Массовая доля основного вещества в образце 96,5%.
5. Нитрид магния Mg_3N_2 массой 15,0 г, содержащий примесь оксида магния (массовая доля 1,5%), обработали избытком воды; выделившийся аммиак полностью собрали и подвергли разложению на простые вещества, которое прошло с выходом 70%. Вычислите массу водорода и объем азота (н.у.), которые образовались во второй реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

Вода в химической промышленности. Анализ и подготовка технической воды.

Цель работы: лабораторное моделирование методов подготовки технической воды и оценка ее качества.

Область применения воды в химической технологии:

- в качестве сырья;
- в качестве растворителя;
- в качестве теплоносителя (благодаря ее высокой теплоемкости);
- в качестве катализатора;
- для передачи давления (вследствие низкой ее сжимаемости);

Все природные воды содержат примеси, природа и количество которых определяется происхождением воды: механические взвеси, коллоидные частицы и растворенные вещества. Средний диапазон рН природных вод от 6,8 до 7,3.

Различают газообразные примеси (O_2 , N_2 , CO_2 , NH_3 и т.д.); твердые растворенные соли (сульфаты, хлориды, гидрокарбонаты Ca, Mg, Fe и др., суспензии песка и глины), органические примеси и микроорганизмы.

Ряд примесей отрицательно влияет на качество воды. В зависимости от предназначения воды её физические, химические и бактериологические показатели должны отвечать определенным требованиям. Например, в воде, применяемой в теплообменниках, ограничена жесткость, содержание органических веществ и механических примесей. Вода для

производственных процессов не должна содержать веществ, мешающих протеканию реакции, вызывающих коррозию аппаратуры или образование в трубопроводах накипи.

В ходе подготовки воды устраняются нежелательные примеси.

Способы очистки воды:

1. отстаивание (осветление);
2. коагуляция (добавлением сульфатов алюминия или железа в количестве 20-120 г/м³ воды);
3. барботаж через фильтры из кварцевого песка;
4. нейтрализация (обезжелезивание для регулирования рН);
5. обеззараживание (кипячением, хлорированием, озонированием, облучением бактерицидными УФ-лампами);
6. деаэрация (удаление растворенных газов – CO₂ и O₂ может проводиться термическим или химическим методом $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$
 $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$);
7. умягчения и обессоливания (известковый, содовый, фосфатный и комбинированные методы);
8. деионизация с помощью ионообменных смол (катионов и анионов).

Опыт 1 Определение временной (карбонатной) жесткости воды.

В коническую колбу для титрования отбирают аликвоту воды 100мл, добавляют 2-3 капли индикатора-метилоранжа и титруют 0,1М раствором соляной кислоты до перехода окраски индикатора в розовую. Карбонатную жесткость рассчитывают по формуле:

$$A_{\varepsilon} = \frac{V_1 \cdot C_1 \cdot 1000}{V}$$

где C_1 – концентрация раствора HCl (0,1 моль/л)

V_1 – объем раствора HCl, пошедшего на титрование, мл

V – объем аликвоты воды, мл ($V = 100$ мл).

Опыт 2 Определение общей жесткости воды.

Общую жесткость воды определяют комплексонометрическим титрованием воды раствором трилона Б в присутствии аммиачного буферного раствора (10 мл) и индикатора хромогена черного до перехода окраски индикатора из розово-фиолетовой в сиреневую.

Общую жесткость рассчитывают по формуле:

$$A_{\varepsilon} = \frac{\tilde{N}_2 \cdot V_2 \cdot 1000}{V}$$

где V_2 – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл

C_2 – концентрация раствора трилона Б ($C_2 = 0,05$ моль/л)

V – аликвота воды, взятая для титрования ($V = 20$ мл).

Опыт 3 Определение содержания растворенного CO₂.

Метод основан на титровании воды раствором NaOH до гидрокарбоната натрия в присутствии фенолфталеина. Образовавшийся раствор NaHCO₃ имеет рН около 8,3 и в присутствии фенолфталеина окрашен в бледно-розовый цвет. Окраску полученного раствора сопоставляют с эталонным. Если вода не содержит CO₂, то еще до начала титрования проба воды приобретает окраску эталонного раствора или более интенсивную.

Проведение работы:

В две конические колбы цилиндром быстро отмеривают по 200 мл анализируемой воды. В первую добавляют 0,2 мл 1%-го раствора фенолфталеина. Во второй готовят эталонный раствор, добавив к воде 2,5 мл буферного раствора (в 100 мл буферного раствора содержится 1 г NaOH и 50 г сегнетовой соли) и 0,2 мл 1%-го раствора фенолфталеина.

Обе колбы закрывают пробками и встряхивают. Содержимое первой колбы быстро титруют 0,01М раствором NaOH до появления розовой окраски, совпадающей с эталоном, не исчезающей в течение 5 минут.

Содержание растворенного CO₂ рассчитывают по формуле:

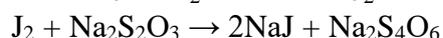
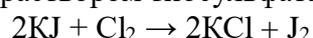
$$C_{CO_2} = 2,2 \cdot V_3 \text{ (мг/л)}$$

где V_3 – объем 0,01М NaOH, пошедший на титрование.

Опыт 4 Определение содержания свободного хлора.

Свободный или остаточный хлор содержится в воде в результате её хлорирования.

Определение основано на действии раствора иодида калия с последующим оттитрованием выделившегося йода раствором тиосульфата:



Индикатором служит крахмал.

Проведение работы:

В коническую колбу для титрования пипеткой помещают аликвоту воды 20 мл, с помощью мерного цилиндра добавляют 10 мл раствора иодида калия и 3 мл раствора крахмала. При постоянном перемешивании содержимое колбы титруют 0,01М раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски.

Содержание свободного хлора рассчитывают по формуле:

$$C_{Cl_2} = 17,75V_4 \text{ (мг/л)}$$

где – V_4 – объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, мл.

Опыт 5 Определение окисляемости воды.

Данный параметр очень важен для сточных вод и определяется содержанием в воде органических веществ и микроорганизмов.

Проведение работы:

В коническую колбу вносят 100 мл воды, запаянные с одного конца капилляры, 5мл серной кислоты и из бюретки добавляют 20,0 мл 0,002М KMnO₄. Содержимое колбы перемешивают и осторожно на асбестовой сетке нагревают до кипения, слабо кипятят ровно 10 мин, после чего из бюретки немедленно приливают 20,0 мл раствора щавелевой кислоты и титруют при интенсивном перемешивании 0,002М раствором KMnO₄ до слабозимой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Окисляемость по KMnO₄ рассчитывают по формуле:

$$\tilde{N}_{\dot{E}inO_4} = 3,16 \cdot V_6 \text{ (мг/л)}$$

где V_6 – объем раствора KMnO₄, израсходованного на титрование пробы, мл

Окисляемость по O₂ рассчитывают по формуле:

$$C_{O_2} = 0,8V_6 \text{ (мг/л)}.$$

Опыт 6 Определение сухого остатка.

В состав сухого остатка входят минеральные и нелетучие органические вещества.

Проведение работы:

В предварительно прокаленную, взвешенную на аналитических весах фарфоровую чашку наливают 100 мл предварительно отфильтрованной воды.

На водяной бане выпаривают воду досуха, сушат в сушильном шкафу при 105°C до постоянной массы, охлаждают и взвешивают на аналитических весах.

Содержание сухого остатка рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{ост.}} = 1000 \cdot \Delta m \text{ (мг/л)}$$

где Δm – потеря массы при высушивании, г.

Опыт 7 Умягчение технической воды.

Опыт 7а Содово-нитронный метод.

В коническую колбу, снабженную пробкой с воздушным холодильником, помещают 200 мл воды и 2 мл раствора умягчителя (в 1 л раствора 15 г NaOH и 21 г Na₂CO₃). Колбу закрывают пробкой с воздушным холодильником и кипятят, содержимое на асбестовой сетке 10 минут, не допуская испарения воды через холодильник. Горячую воду фильтруют через складчатый фильтр, охлаждают до комнатной температуры и определяют в ней постоянную временную жесткость (см. опыты 1,2).

Опыт 7б Ионообменный метод.

В стеклянную колонку с краном помещают кусочек ваты, затем заполняют её катионитом. Перед началом работы проводят регенерацию ионообменной смолы пропусканием 600 мл раствора NaCl со скоростью не более 20 мл/мин. Затем осуществляют промывку катионита дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы (проба с раствором AgNO₃) в промывных водах.

Через подготовленную колонку с катионитом медленно (2-3 капли/мин) пропускают 200 мл анализируемой воды. Скорость пропускания воды регулируется краном. После этого определяют общую, постоянную и временную жесткость воды.

Результаты работы оформить в форме таблицы:

№№ п/п	Проба воды	Показатели качества воды							
		J_O	J_K	J_{Π}	C_{O_2}	$C_{\text{ост.}}$	C_{Cl_2}	C_{CO_2}	C_{KMnO_4}
1.	Исходная								
2.	После умягчения содово- нитронным методом								
3.	После умягчения ионообменным методом								

По результатам умягчения воды ионообменным методом рассчитать объем воды, который может быть умягчен пропусканием через лабораторную колонку с катионитом.

Для расчетов принять емкость катионита $E_K = 1000$ моль/м³. Объем катионита в колонке определяют, исходя из диаметра колонки $d = 2$ см и измеренной высоты слоя катионита.

Формула для расчета:

$$E_K = \frac{(E_i - E_{i1}) \cdot V \cdot 1000}{V_K},$$

где J_O – общая жесткость воды до пропускания через колонку, ммоль/л;
 J_{OI} – общая жесткость воды после пропускания через колонку, ммоль/л;
 V – объем пропущенной воды, мл;
 V_K – объем катионита, см³;
 E_K – емкость катионита, моль/м³.

Сформулируйте выводы по работе, отразив в них сопоставление эффективности разных методов умягчения воды и оценку пригодности исследуемой воды для различных технологических целей.

Вопросы для защиты лабораторной работы.

1. Чем обусловлено широкое применение воды в химической промышленности?
2. Назовите способы очистки воды.
3. На чем основано обеззараживающее действие хлора (озона)?
4. Чем обусловлена временная, постоянная и общая жесткость воды? В каких единицах она выражается?
5. Как влияет жесткость на качество воды? Для каких технологических целей использования воды показатель жесткости особенно важен?
6. Для удаления карбонатной (временной) жесткости используются NaOH; Ca(OH)₂; Na₃PO₄. какой из реагентов более эффективен, если их взять в одинаковых количествах? Напишите уравнение реакций. Ответ подтвердите расчетами.
7. Определить общую жесткость воды, в 1 л которой содержится 0,1002 г Ca²⁺ и 0,03648 г Mg²⁺.
8. Определить суточную потребность городского водопровода в коагулянте (т) и хлоре (нм³), если производительность его 35000 м³/ч. Расход коагулянта 80 г/м³ воды, расход хлора 1мг/л. Содержание Al₂(SO₄)₃ в техническом коагулянте 80%, потери при транспортировке и хранении коагулянта 5%.
9. Определить суточную потребность в катионите (м³) без регенерации для умягчения воды, объемная скорость которой 5 м³/ч, $J_O = 8,5$ мгэкв/л. Емкость поглощения катионита $E_K = 1150$ мгэкв/л.
10. Через катионитовый фильтр ($V_{\text{раб.}} = 2,15$ м³) пропускают воду с $J_O = 7,5$ мгэкв/л и объемной скоростью 6 м[№]/г. Определить емкость поглощения катионита (гэкв/л), если без регенерации фильтр может работать 3 суток.

Критерии эффективности использования сырьевых и энергетических ресурсов. Техничко-экономические показатели химической технологии

В ХТ реагент – это полезный компонент сырья, который благодаря химическому процессу превращается в целевой продукт. Технологический расчет сначала ведут по реагенту, а затем вычисляют загрузку сырья.

Практическая целесообразность и рентабельность всякого процесса производства характеризуется технико-экономическими показателями. Любой процесс можно представить схемой:

$$G = G_1 + G_2 + G_3$$

G – сырье

G_1 – целевой продукт

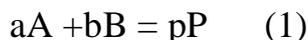
G_2 – побочные продукты

G_3 – отходы

Для оценки качества ХТП используют количественные технологические показатели: степень превращения сырья, селективность образования и выход продукта, производительность

реактора или установки, интенсивность работы реактора или катализатора, расходные коэффициенты по реагентам, другим веществам (в ходе ХТП расходуются катализаторы, инерты и т.д.) и энергии. Эти показатели характеризуют степень совершенства ХТП.

Рассмотрим основные показатели на примере реакции (1), которую будем считать основной реакцией ХТП.



Степень превращения (степень конверсии) реагента (X) – это отношение количества превращенного реагента к введенному в реакционную систему количеству этого реагента. Количества реагента могут быть выражены в единицах массы, молях, в мольных потоках (количество молей вещества, поступающее в реактор или выходящее из реактора в единицу времени) и, даже, в единицах объема, взятых при одинаковых условиях (температуре и давлении).

$$X_A = \frac{(G_{A_0} - G_A)}{G_{A_0}} ; \quad X_A = \frac{(N_{A_0} - N_A)}{N_{A_0}}$$

где G_{A_0} и G_A - массы введенного и непрореагировавшего реагента А, соответственно; N_{A_0} и N_A – те же величины, выраженные в молях.

Если объем реакционной системы остается постоянным в ходе ХТП, то во всех расчетах количества веществ могут быть заменены их молярными концентрациями. При использовании формул степень превращения получают в долях единицы. Умножив полученное значение на сто процентов, получим величину X в процентах.

Расходные коэффициенты по сырью.

К основным показателям ХТП относятся расходные коэффициенты, характеризующие затраты сырья, воды, топлива, электроэнергии, пара на единицу массы целевого продукта. В связи с большим вкладом затрат на реагенты (сырье) в себестоимость продуктов в химической технологии особое значение имеют расходные коэффициенты по реагентам. Различают теоретические и практические расходные коэффициенты.

Теоретический расходный коэффициент $\gamma_{стех}$ рассчитывают, пользуясь стехиометрическим уравнением, описывающим химическое превращение:

$$\gamma_{стех} = \frac{G_{A_0}}{G_P^{стех}} = \frac{M_A \cdot a}{M_P \cdot p}$$

где G_{A_0} и $G_P^{стех}$ - массы реагента и продукта из уравнения реакции

M_A и M_P - молекулярные массы реагента и продукта

a и p - стехиометрические коэффициенты.

Теоретический расходный коэффициент характеризует минимальный расход сырья на единицу массы продукта.

Практический расходный коэффициент γ отражает реальный расход поступившего в процесс сырья на единицу массы продукта, т.е. его рассчитывают как отношение массы поступившего в процесс сырья G_{A_0} к массе получившегося продукта G_P :

$$\gamma = \frac{G_{A_0}}{G_P}$$

Расходные коэффициенты рассчитывают по всем реагентам. Практические расходные коэффициенты всегда больше стехиометрических из-за неполноты превращения сырья, а также из-за расходования сырья на побочные реакции. Данные для расчета практических расходных коэффициентов берут из материального баланса процесса. Практический расходный коэффициент по реагенту можно найти, зная теоретический расходный коэффициент и выход целевого продукта по этому реагенту:

$$\gamma_P^A = \frac{\gamma_{стех P}^A}{\eta_P^A}$$

где η_P^A - выход P по реагенту A в долях единицы.

Выход продукта – отношение количества практически получаемого продукта к теоретически возможному (выход по сырью).

$$\beta = \frac{G_{np}}{G_m} \cdot 100\%$$

G_m – определяют из равновесного превращения исходного вещества или по полному превращению исходного сырья в продукт (исключается образование побочных продуктов).

Для простых реакций выход по сырью прямопропорционален общей концентрации.

Для уравнения (1) выходы продукта P на реагенты A и B выражаются формулами .

$$\eta_P^A = \frac{N_P \cdot a}{N_{A_0} \cdot p}$$

$$\eta_P^B = \frac{N_P \cdot b}{N_{B_0} \cdot p}$$

где N_P , N_{A_0} и N_{B_0} количества молей продукта P, полученное в реакции (1), и реагентов A и B, введенные в реакционную систему, соответственно, a , b и p – стехиометрические коэффициенты реакции (1).

Определения выхода для реагента A в двух видах:

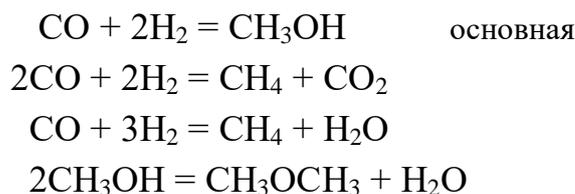
$$\eta_P^A = \frac{N_P \left(\frac{a}{p} \right)}{N_{A_0}}$$

$$\eta_P^A = \frac{N_P}{N_{A_0} \left(\frac{p}{a} \right)}$$

Выражение $N_P \cdot \left(\frac{a}{p} \right)$ в формуле – это количество молей реагента A, из которого образуется N_P молей продукта P в соответствии с уравнением (1) и т.д.

Выход можно рассчитывать для каждого из продуктов по любому из реагентов (а если необходимо, то и по всем реагентам основной реакции). Чаще выход рассчитывают для наиболее ценного (целевого) продукта на наиболее дорогой из реагентов.

Пример: синтез метанола из синтез-газа наряду с основной идут побочные реакции.



Выход метанола ($\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}$) в соответствии со стехиометрией уравнения по оксиду углерода(II) рассчитывают по формуле, а по водороду – по формуле.

$$\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{CO}} = \frac{N_{\text{CH}_3\text{OH}}}{N_{\text{CO}_0}}$$

$$\eta_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{H}_2} = \frac{2 \cdot N_{\text{CH}_3\text{OH}}}{N_{\text{H}_2_0}}$$

где $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$ – полученное количество молей метанола, N_{CO_0} и $N_{\text{H}_2_0}$ – введенные в систему количества молей CO и H₂.

Аналогичным образом может быть рассчитан выход по каждому из побочных продуктов. Практический выход не может превышать равновесный выход при условиях проведения процесса.

Для процессов, в которых трудно выделить одну стехиометрическую реакцию образования целевого продукта, и поэтому нельзя рассчитать выход описанным способом, рассчитывают показатель, который также называют выходом или массовым выходом и который представляет собой отношение массы полученного продукта к массе затраченного сырья. Например, выход этилена для процесса пиролиза фракций нефти находят как отношение массы этилена к массе поступившей в реактор фракции нефти.

Селективность – важнейший показатель сложного ХТП, характеризующий эффективность превращения сырья в целевой продукт. Селективность образования продукта по реагенту (φ) – это отношение количества этого реагента, превратившегося в продукт, к общему количеству превратившегося реагента. В отличие от выхода, селективность не учитывает не превратившийся реагент, поэтому этот показатель более чувствителен к соотношению различных направлений химического превращения. Для реакции (1) селективность образования продукта P по реагентам A и B выразится формулами, в знаменателе которых, в отличие от формул для выхода, количество превращенного реагента. Символом N обозначены мольные количества веществ или мольные потоки (для открытых систем, работающих в стационарном режиме).

$$\varphi_P^A = \frac{N_P \cdot a}{(N_{A_0} - N_A) \cdot p} \quad \text{интегральная селективность}$$

$$\varphi_P^B = \frac{N_P \cdot b}{(N_{B_0} - N_B) \cdot p}$$

Селективность – это отношение количества полученного практически продукта, к количеству этого продукта, которое должно было быть получено из прореагировавшего количества реагента в соответствии со стехиометрией реакции, по которой образуется этот продукт. Если продукт образуется по нескольким реакциям, то селективность, как правило, рассчитать нельзя.

Дифференциальной селективностью (φ_P^A) образования продукта P по реагенту A - это отношение скорости расходования реагента A на образование продукта P к суммарной скорости превращения A. Рассчитывают дифференциальную селективность как отношение скоростей образования продукта и расходования реагента, умноженное на обратное отношение стехиометрических коэффициентов.

$\frac{r_P \cdot a}{p}$ в уравнении - скорость расходования A на образование P.

$$\varphi_P^A = \frac{r_{A \rightarrow P}}{r_A} = \frac{r_P \cdot a}{r_A \cdot p}$$

Пример: для реакции синтеза метанола интегральную селективность образования метанола по CO и по H₂ рассчитывают по формулам:

$$\varphi_{CH_3OH}^{CO} = \frac{N_{CH_3OH} \cdot 1}{(N_{CO_0} - N_{CO}) \cdot 1}$$

$$\varphi_{CH_3OH}^{H_2} = \frac{N_{CH_3OH} \cdot 2}{(N_{H_2_0} - N_{H_2}) \cdot 1}$$

Взаимосвязь степени превращения реагента, выхода и интегральной селективности образования продукта по этому реагенту получают, перемножив выражения для степени превращения и селективности. Сократив одинаковые члены в числителе и знаменателе, получим:

$$\eta_P^A = x_A \cdot \varphi_P^A = \frac{(N_{A_0} - N_A)}{N_{A_0}} \cdot \frac{N_P \cdot a}{(N_{A_0} - N_A) \cdot p} = \frac{N_P \cdot a}{N_{A_0} \cdot p}$$

Для простых ХТП селективность равна единице (100%) для всех продуктов единственной реакции (стехиометрического уравнения). В этом случае выход каждого из продуктов реакции по любому из реагентов равен степени превращения этого реагента ($\eta_p^A = X_A$).

В случае сложных ХТП для получения высокого выхода необходимо иметь высокие значения и степени превращения, и селективности. Если процесс протекает с полным превращением реагента, то выход продуктов по этому реагенту равен селективности образования каждого из продуктов по данному реагенту.

Например, в контактном окислении аммиака весь поступающий в процесс аммиак реагирует, превращаясь в оксид азота и побочные продукты. Выход оксида азота в этом случае равен селективности образования NO по аммиаку.

Количество готовой продукции — должно удовлетворять требованиям ГОСТ и характеризуется содержанием основного вещества и посторонних примесей и зависит в первую очередь от характера побочных реакций и степени очистки исходных и конечных продуктов.

Производительность аппарата Π — количество готового продукта фактически вырабатываемого данным аппаратом в единицу времени при данном расходе процесса производства. **Производительность:** кг/ч; т/сутки; тыс т./сутки

$$\Pi = \frac{G}{t} \quad (\text{кг/ч, т/ч, м}^3/\text{ч})$$

где G — масса (или объем) продукта, полученная за время t

Мощность — максимальная производительность аппаратуры

$$W = \Pi_{\text{max}}$$

Интенсивность работы процесса или аппарата — производительность отнесенная к единице полезного объема или рабочей поверхности аппарата. Обычно производительность относят к объему аппарата V или к площади его сечения S :

$$I = \frac{\Pi}{V} \quad (\text{кг/м}^3 \cdot \text{ч}), \quad I = \frac{\Pi}{S} \quad (\text{кг/м}^2 \cdot \text{ч})$$

В каталитических процессах рассчитывают интенсивность работы катализатора, для чего массу полученного за единицу времени целевого продукта относят к объему катализатора V_k :

$$I = \frac{\Pi}{V_k} \quad (\text{кг/м}_k^3 \cdot \text{ч})$$

Производительность труда — количество вырабатываемой продукции в единицу времени на одного рабочего.

1. увеличение интенсивности труда
2. увеличение интенсивности процесса:
 - рационализация
 - введение более совершенных методов
 - увеличение количества сырья
 - уровень технической культуры

Себестоимость продукции — это сумма затрат в денежном выражении на единицу продуктов в конкретном производстве. (заготовка и хранение сырья и топлива, оплата труда работников, оплата энергии, амортизация оборудования и помещений). Себестоимость тем ниже, чем выше производительность.

Балансы производства

Все показатели предприятия определяются на основе материального, энергетического и экологического балансов процесса.

Балансы составляются на единицу вырабатываемой продукции (на 1000 кг) и оформляются в виде таблиц из двух частей: приход и расход.

В основе материального и энергетических балансов лежит фундаментальный закон сохранения массы и энергии.

1. Материальный баланс

Материальный баланс ХТП является следствием закона сохранения массы вещества. Это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию - **приход**, равна массе полученных веществ - **расходу**. Материальный баланс должен соблюдаться для ХТП всех типов, синтеза, разделения, очистки целевых продуктов. Данные о материальном балансе позволяют дать оценку целесообразности осуществления процесса в заданных условиях. Эти данные нужны как при проектировании новых, так и при анализе работы существующих производств. По данным материального баланса рассчитывают технологические показатели процесса: выход целевого продукта, степень превращения сырья, селективность процесса, расходные коэффициенты по сырью и т.д. Материальный баланс является необходимым элементом при расчете энергетического и эксергетического балансов.

Материальный баланс сводят, пользуясь уравнениями основной и побочных реакций. Когда учитывают не все происходящие побочные реакции и полученные побочные продукты, а лишь наиболее важные из них, материальный баланс имеет приблизительный характер. Существуют три основные формы составления материального баланса. В виде системы уравнений, таблицы и поточной диаграммы.

Уравнение материального баланса в общем виде:

$$G_{A_0} + G_{B_0} + \dots = G_R + \dots + G_D + \dots + G_A + G_B + \Delta G,$$

где G_{A_0}, G_{B_0} - массы исходных реагентов (сырья).
 G_R - масса целевого продукта,
 G_D - масса побочного продукта,
 G_A, G_B - массы не прореагировавших веществ,
 ΔG - невязка баланса.

Невязка баланса является следствием потерь сырья и продуктов при проведении процесса, неточности эксперимента и расчета, а также принятых допущений.

Чаще всего материальный баланс процесса представляют в виде таблицы:

Приход			Расход		
Наименование	Масс. ед.	% масс.	Наименование	Масс. ед.	% масс.
Реагент А	Целевой продукт R
Реагент В	Побочный продукт D	.	.
			Реагент А (остаток)
			Реагент В (остаток)
			Невязка
Всего	...	100	Всего	..	100

В таблицу материального баланса, кроме обязательных масс и массовых процентов введенных и получающихся веществ, включают еще и объемы веществ, находящихся в газовой фазе, приведенные к нормальным условиям. Массовые проценты в столбце "Расход" рассчитывают по отношению к сумме масс введенных реагентов в столбце "Приход", т.е. массу всех введенных реагентов принимают за 100%. Может случиться, что из-за погрешностей эксперимента и допущений, принятых при расчете, масса полученных веществ окажется больше массы введенных. Тогда невязка баланса будет иметь отрицательное значение. Материальный баланс составляют на заданный базис. Обычно базисом является масса сырья или целевого продукта (*кг, т*) или продолжительность процесса (*ч, сутки*). В лабораторных исследованиях составляют баланс за время проведения опыта.

В дальнейшем производят пересчет на заданный базис, пользуясь коэффициентом пересчета. Коэффициент пересчета показывает, во сколько раз нужно изменить массы веществ, входящих в материальный баланс, при переходе на другой базис. Так, если в материальном балансе, составленном за время проведения опыта, получили G_R грамм целевого продукта, а заданный базис расчета - 1000 г целевого продукта, коэффициент пересчета равен $1000 / G_R$.

В названии таблицы материального баланса указывают, для какого процесса и реактора произведен расчет, а также принятый базис расчета.

Поточная диаграмма это блок-схема (рис.1). Материальные потоки изображают в виде полос, ширина которых пропорциональна массе в выбранном масштабе. Основным преимуществом данного способа изображения является его наглядность.

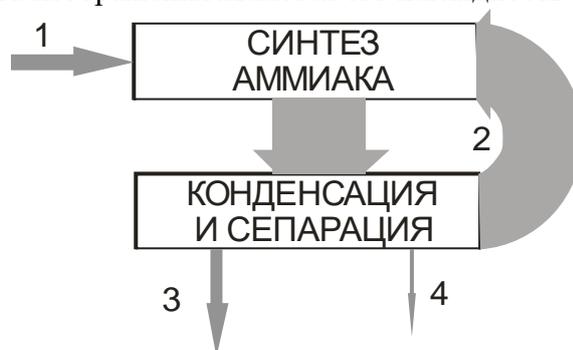


Рис.1. Поточная диаграмма колонны синтеза аммиака:

1 - свежий газ;

2 - циркулирующий газ;

3 - жидкий аммиак и растворенные в нем газы;

4 - отдувочные газы

2. Энергетический (тепловой) баланс

Составляется на основе закона сохранения энергии. Наиболее распространенные статьи:

1. тепловой эффект химической реакции: экзотермических веществ – приход; эндотермических веществ – расход;

2. физическое тепло (теплосодержание) исходных веществ – приход или конечных – расход продуктов

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta t$$

c – теплоемкость вещества

3. теплота, вносимая из вне если нагреваем – приход; охлаждаем – расход;

4. потери в окружающую среду

$$Q_{\text{прихода}} = Q_{\text{расхода}}$$

3. Экономический баланс

Выражен в денежном эквиваленте. Составляется на основе материального и энергетических балансов; бух. Отчетах о стоимости сырья, заработной платы. Рассчитывают себестоимость и сравнивают рентабельность производств.

Технологические параметры ХТП

Время пребывания исходных веществ в реакционной зоне.

На выход целевого продукта и интенсивность работы аппарата влияют не только температура, давление, концентрации исходных веществ, но и длительность пребывания этих веществ в зоне реакции. В аппаратах периодического действия время пребывания реагентов - это интервал времени между загрузкой и выгрузкой аппарата. В аппаратах непрерывного действия время пребывания исходных веществ в реакционной зоне определяют следующим образом:

$$\tau = \frac{V}{V_{t,p}}$$

где V - реакционный объем, м³ (полезный объем аппарата),
 $V_{t,p}$ - расход исходных веществ, поступающих в реакционный аппарат при температуре и давлении в аппарате, м³/с.

Это уравнение позволяет получить истинное время пребывания только в идеальном случае, когда все частицы в потоке имеют одинаковую скорость и, следовательно, одинаковое время пребывания в реакционной зоне. В общем случае рассчитанное таким образом время пребывания является средней величиной τ_{cp} .

Для каталитических процессов рассчитывают время соприкосновения исходных веществ с катализатором. Его называют временем контактирования. Время контактирования находят из отношения свободного объема катализатора V_{cv} к расходу исходных веществ $V_{t,p}$, проходящих через катализатор при условиях процесса.

$$\tau = \frac{V_{cv}}{V_{t,p}}$$

Свободный объем катализатора - это объем пустот между зернами и в сетках катализатора. Свободный объем V_{cv} рассчитывают как произведение объема катализатора V_k на долю свободного объема ε :

$$V_{cv} = V_k \varepsilon$$

Долю свободного объема катализатора называют также прозрачностью. При расчете времени контактирования во взвешенном слое катализатора свободный объем находят как разность между объемом, занимаемым катализатором во взвешенном состоянии, $V_{vзв}$, и объемом твердых частиц катализатора $V_k(1-\varepsilon)$:

$$V_{cv} = V_{vзв} - V_k(1 - \varepsilon)$$

Если катализатор выполняется в виде сетки, его свободный объем рассчитывают по формуле:

$$V_{cv} = 3 \cdot \varepsilon \cdot m \cdot S \cdot d$$

где ε - доля свободного объема катализатора,

m - число сеток,

S - рабочая площадь сетки, м²,

d - диаметр нити сетки, м,

3 - числовой коэффициент, учитывающий увеличение толщины сетки при переплетении нитей.

$$\varepsilon = 1 - 1,57 \cdot d \cdot \sqrt{n}$$

где d - диаметр нити сетки, см;

n - число плетений сетки на 1 см².

В качестве примера рассмотрим расчет времени контактирования реагентов для синтеза дивинила.

Пример:

В реактор поступает 40 г/ч 95%-го (масс.) этанола. Температура в реакторе 400°C, давление - 740 мм рт.ст. Объем катализатора 60 мл, доля свободного объема катализатора - 0,6.

$$\tau = \frac{V_{cv}}{V_{t,p}}$$

$$V_{св} = V_k \cdot \varepsilon = 60 \cdot 10^{-6} \cdot 0,6 = 36 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$$

$$V_{t,p} = V_{1,t,p} + V_{2,t,p}$$

где $V_{1,t,p}$ и $V_{2,t,p}$ - расходы паров этанола и воды, поступающих в реактор при условиях процесса, м³/с.

Таким образом,

$$V_{t,p} = \frac{(40 \cdot 0,95 / 46 + 40 \cdot 0,05 / 18) \cdot 22,4 \cdot (273 + 400) \cdot 760}{3600 \cdot 10^3 \cdot 273 \cdot 740} = 13,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с},$$

где 46 и 18 - молекулярные массы этанола и воды.

Окончательно,

$$\tau = \frac{36 \cdot 10^{-6}}{13,3 \cdot 10^{-6}} = 2,7 \text{ сек}$$

Объемная скорость. Кроме времени пребывания исходных веществ в реакционной зоне для оценки условий проведения процесса рассчитывают объемную скорость. Объемная скорость W - это объем исходных веществ, поступающих в реакционный аппарат в единицу времени в фазовом состоянии, соответствующем условиям проведения процесса (для газофазных процессов – в газообразном состоянии), отнесенный к единице реакционного объема.

Для нахождения объемной скорости расход исходных веществ берут как при условиях проведения процесса (температуре и давлении в реакторе), так и при нормальных условиях (условная объемная скорость):

$$W_{t,p} = \frac{V_{t,p}}{V} \text{ (м}^3/\text{м}^3 \cdot \text{ч} = \text{ч}^{-1}\text{)}$$

или

$$W_{н.у.} = \frac{V_{н.у.}}{V}$$

где V - объем реактора.

Объемная скорость и время пребывания исходных веществ в реакционной зоне связаны соотношением

$$W_{t,p} = \frac{1}{\tau}$$

В каталитических процессах вместо реакционного объема в расчете объемной скорости используют объем катализатора V_k :

$$W_{t,p} = \frac{V_{t,p}}{V_k}$$

или с учетом

$$W_{t,p} = \frac{V_{t,p} \cdot \varepsilon}{\tau \cdot V_{t,p}} = \frac{\varepsilon}{\tau}$$

где ε - доля свободного объема катализатора,
 τ - время контактирования

Аналогично рассчитывают условную объемную скорость

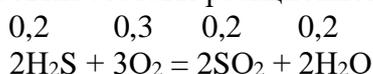
$$W_{н.у.} = \frac{V_{н.у.}}{V_k}$$

Материальные балансы химических процессов

Примеры решения задач

1. На проведение процесса требуется ввести 42 кмоль кислорода. Поток окислителя получают смешивая воздух с техническим кислородом. Концентрация кислорода в окислителе должна быть 30% по объему. Дополнительные данные воздух: 79% - азот, 21% - кислород; технический кислород: 96% - кислород, 4% - азот. Рассчитать массы входных потоков и массу выходных потоков.

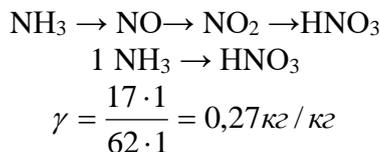
2. Рассчитать молярный и массовый составы реакционной смеси для реакции:



Реагенты подают в реактор в стехиометрическом соотношении $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2 = 2/3$. Конверсия H_2S 10%.

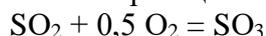
Компонент	Исх. смесь кмоль	Состав в реакционной смеси			
		кмоль	% мольн	кг	% масс.
H ₂ S	2	2-2·0,1=1,8	1,8/4,9=36,73	61,2	37,32
O ₂	3	2,7	55,1	86,4	52,68
SO ₂		0,2	4,08	12,8	7,8
H ₂ O		0,2	4,08	3,6	2,2
Σ	5	4,9	99,99	164	

3. Рассчитать расходный коэффициент для производства 100% азотной кислоты из аммиака по аммиаку.



4. При получении серной кислоты контактным способом на 1 тонну обжигового колчедана FeS₂ с содержанием серы – 42%, практически получено 1,2 т 20% олеума. Определить выход серной кислоты.

5. Рассчитать в массовых процентах состав реакционной смеси для реакции



В качестве сырья используется печной газ (из печей обжига колчедана). Его состав в мольных %: SO₂ - 7%; O₂ - 11%; N₂ - 72% и воздух (сырье): O₂ - 21%, N₂ - 79%. Реагент загружают в мольном соотношении SO₂/O₂ = 1/2. Конверсия SO₂ = 80%. Представить схему материальных потоков. Рассчитать массу материальных потоков.

6. Составьте материальный баланс реакции алюмотемического восстановления 10 кг смеси, состоящей из 40% оксида железа (III) и 60% оксида хрома (III). В результате реакции

получено 13,390 кг продуктов реакции. Из шлака выделено 5,412 кг феррохрома. При расчете учтите, что некоторая часть сплава остается в шлаке в виде мельчайших включений, а часть шлака во время реакции разбрызгивается и испаряется.

Приход			Расход		
вещество	Масса (кг)	% масс	вещество	Масса (кг)	% масс
Оксид железа (III)	4		Сплав	5,412	
Оксид хрома (III)	6		Оксид алюминия	6,489	
Алюминий	1,351		Потери металла в шлаке	1,489	
Алюминий	2,129		Невязка	0,090	
Всего	13,480		Всего	13,480	

7. Составьте материальный баланс реакции алюмотермического восстановления 100г смеси, состоящей из 50% оксида железа (III) и 50% оксида титана (IV). К указанной смеси для снижения вязкости шлака добавлено 5 кг оксида кальция.

Масса продуктов реакции составляет 143 кг. После разделения продуктов реакции выделено 40 кг ферротитана. При ответе учтите. Что часть титана остается в шлаке в виде оксидов TiO и Ti₂O₃, которые с оксидом алюминия дают соответствующие алюминаты.

Для расчета принять:

1. весь оксид железа (III) восстанавливается до железа;
2. весь восстановленный титан в степени окисления +3 остается в шлаке;
3. алюминий, который берется в теоретически необходимом количестве, остается в свободном виде и переходит в виде металла в титан, в котором его находится 5%. Неточность отнести за счет оксида алюминия.

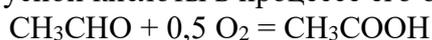
Приход			Расход		
вещество	Масса (кг)	% масс	вещество	Масса (кг)	% масс
Оксид железа (III)			Ферротитан, в том числе:		
Оксид титана (IV)			Железо		
Алюминий			Титан		
Оксид кальция			Алюминий		
			Шлак, в том числе:		
			Оксид железа (III)		
			Оксид титана (IV)		
			Невязка		
Всего			Всего		

8. Определите состав ферромарганца (в кг), если восстановлению углеродом подверглось 2070 кг руды состава (в %): марганца – 47,92; железа – 6,72; фосфора – 0,14; кислорода – 25,55; оксида кремния – 6,50; оксида алюминия – 54; оксида кальция – 3,79; оксида магния – 0,35; оксида бария – 0,56; остальные – 6,93.

Принимается, что 8% марганца перейдет в шлак, 12% испарится и 80% перейдет в металл. Расчет проведите на 1 т 79,2%-ного ферромарганца, содержащего 6,3% углерода. Восстановлению, помимо марганца, подвергается железо, кремний и фосфор.

9. Сколько выделится теплоты при восстановлении 10 кг шихты, в состав которой входят алюминий и оксиды, взятые в соотношении 10% CrO₃ и 90% Cr₂O₃? Ответ выразите в килоджоулях.

10. Рассчитать расходный коэффициент технического ацетальдегида, содержащего 98% ацетальдегида, для получения 1 т уксусной кислоты в процессе его окисления по реакции



Если выход кислоты по альдегиду составляет 89,3%.

11. Рассчитать расходные коэффициенты по сырью в производстве 1 т фосфата аммония. Фосфорная кислота имеет концентрацию 58%, а аммиак содержит 2% влаги.

Дополнительные задания:

1. Над 100 г оксида меди, находившегося в нагретой трубе, пропустили водород, который при нормальных условиях занимал объем 322,4 л. В результате образовалось 17,6 г воды. Составьте материальный баланс данного процесса.

Приход			Расход		
вещество	Масса (кг)	% масс	вещество	Масса (кг)	% масс
Оксид меди			Медь		
Водород			Оксид меди		
			Вода		
			Водород		
			Невязка		
Всего			Всего		

2. Для получения железа над 130 г нагретого оксида железа (III) был пропущен оксид углерода (II), который при нормальных условиях занимал объем 31 л. Составьте материальный баланс процесса.

Приход			Расход		
вещество	Масса (кг)	% масс	вещество	Масса (кг)	% масс
Оксид железа (III)			Железо		
Оксид углерода (II)			Оксид углерода (II)		
			Оксид углерода (IV)		
Всего			Всего		

3. Над 50 г оксида свинца (II) было пропущено 2 л оксида углерода (II). На восстановление использовалось 98% газа. Составьте материальный баланс восстановления оксида свинца.

Приход			Расход		
вещество	Масса (кг)	% масс	вещество	Масса (кг)	% масс
Оксид свинца (II)			Свинец		
Оксид углерода (II)			Оксид углерода (II)		

			Оксид углерода (IV)		
Всего			Всего		

Домашнее задание:

Задачник Бесков В.С. стр. 13 № 1-4; 1-5; 1-7; 1-8; 1-9; 1-12.

Химические реакторы

Химические реактора для проведения различных процессов отличаются друг от друга конструктивными особенностями, размерами, внешним видом. Однако, несмотря на существующие различия, можно видеть общие признаки классификации реакторов, облегчающие систематизацию сведений о них, составление математического описания и выбор математического расчета.

Наиболее употребимы следующие признаки классификации химических реакторов и режимов их работы: 1) режим движения реакционной среды (гидродинамическая обстановка в реакторе); 2) условия теплообмена в реакторе; 3) фазовый состав реакционной смеси; 4) способ организации процесса; 5) характер изменения параметров процесса во времени; 6) конструктивные характеристики.

1. Классификация химических реакторов по гидродинамической обстановке.

По гидродинамической обстановке реакторы подразделяют на реакторы смешения и вытеснения.

Реакторы смешения – это емкостные аппараты с перемешиванием механической мешалкой или циркуляционным насосом. Иногда в качестве способа перемешивания используется барботаж газообразного реагента через слой жидкой реакционной массы.

Реакторы вытеснения – трубчатые аппараты, достаточно большой длины по сравнению с диаметром. В таких аппаратах течение реакционного потока имеет поршнеобразный характер. Перемешивание в таких реакторах имеет локальный характер и вызывается неравномерностью распределения скорости потока и его флуктуациями, а также завихрениями.

В теории реакторов обычно рассматривают идеальные варианты этих аппаратов – реактор идеального или полного смешения и реактор идеального или полного вытеснения.

Для идеального смешения характерно абсолютно полное выравнивание всех характеризующих реакцию параметров по объёму реактора.

Идеальное вытеснение предполагает равенство по сечению реактора скоростей потока. Перемещение реакционной массы по длине реактора носит строго поршнеобразный характер. В то же время по длине реактора в соответствии с закономерностями протекания реакции устанавливается определённое распределение концентраций участников реакции, температуры и других параметров.

2. Классификация химических реакторов по условиям теплообмена.

При отсутствии теплообмена между реактором и окружающей средой химический реактор является адиабатическим. Вся теплота, выделяющаяся или поглощающаяся в результате химических реакций, расходуется на внутренний теплообмен, т.е. на нагрев или охлаждение реакционной смеси.

Если теплообмен с окружающей средой протекает гораздо быстрее, чем тепловыделение или теплопоглощение, то во всех точках реакционной зоны обеспечивается постоянство температуры и такой реактор называется изотермическим.

Реакторы, в которых скорости тепловыделения или теплопоглощения соизмеримы со скоростями теплообмена с окружающей средой, температурный режим представляет собой результат баланса между этими процессами и в общем случае это обуславливает неравномерность распределения температуры в реакционной зоне. Такие реакторы называются политермическими.

Особо следует выделить автотермические реакторы, в которых поддержание необходимой температуры процесса осуществляется исключительно за счёт теплоты химического процесса без использования внешних источников энергии. В практике химической технологии стремятся к тому, чтобы химические реакторы, особенно в крупнотоннажных производствах, были автотермическими.

3. Классификация химических реакторов по фазовому составу реакционной массы.

Реакторы для проведения гомогенных процессов подразделяют на аппараты для газофазных и жидкофазных реакций. Аппараты для проведения реакций с двухфазными системами подразделяют на газо-жидкостные, реакции для систем газ – твёрдое тело, жидкость твёрдое тело и др. Особо выделяют реакторы для гетерогенно-каталитических процессов.

4. Классификация по способу организации процесса.

По способу организации процесса (способу подачи реагентов и отвода продуктов) реакторы подразделяют на периодические, непрерывные и полунепрерывные (полупериодические).

В реакторе *периодического* действия все реагенты вводят в реактор до начала реакции, смесь выдерживают в реакторе необходимое время, после чего производится выгрузка продуктов. Продолжительность операции от момента загрузки до момента выгрузки соответствует времени реакции. Обычно параметры технологического процесса в периодическом реакторе изменяются во времени. Недостатки периодических реакторов – цикличность работы, низкая производительность, большие затраты ручного труда. Такие реакторы выгодны при организации малотоннажных производств, т.к. в ходе операции можно строго следить за параметрами, поддерживая их на оптимальном уровне.

В реакторе *непрерывного* действия (*проточном*) производится непрерывная подача реагентов в реакционную зону и непрерывный отвод продуктов. Эти реакторы обеспечивают высокую производительность и их применение особенно выгодно при организации крупнотоннажных производств.

Реактор *полунепрерывного* (*полупериодического*) действия характеризуется тем, что один из реагентов поступает в него непрерывно, а другой – периодически. Возможны варианты, когда реагенты поступают в реактор периодически, а продукты реакции выводятся непрерывно, или наоборот.

5. Классификация по характеру изменения параметров процесса во времени.

Согласно этой классификации различают реакторы, работающие в стационарном и нестационарном режиме.

Режим работы реактора называют *стационарным*, если протекание химической реакции в произвольно выбранной точке реактора характеризуется постоянством концентраций реагентов и продуктов, скорости и других показателей во времени. В стационарном режиме показатели потока на выходе из реактора не зависят от времени. Это постоянство показателей определяется двумя факторами: стационарностью режима и постоянством состава параметров потока на входе в реактор.

Если в произвольно выбранной точке происходит изменение параметров химического процесса во времени, режим работы реактора называется *нестационарным*.

Стационарный режим обычно выдерживается в непрерывно действующих проточных реакторах. Но даже эти реакторы работают в нестационарном режиме в период пуска и установки. В ряде случаев имеет место дрейф показателей непрерывных процессов, например, когда катализатор во времени меняет свою активность.

Нестационарными являются все периодические процессы. Это можно проиллюстрировать рядом примеров. Так, если в реактор одновременно загрузить реагенты А и В, а затем выдерживать реакционную массу во времени, то в связи с расходом А и В и накоплением продуктов реакции во времени их концентрация будет меняться по мере проведения процесса.

В другом варианте к загруженному одновременно реагенту А добавляется равномерно во времени другой реагент В. В этом случае А будет расходоваться во времени и его

концентрация будет снижаться. Концентрация В будет постоянной, поскольку расход его в реакции будет компенсироваться прибылью его новых порций за счет подачи. В то же время количество продуктов реакции будет нарастать во времени.

Нестационарные реакторы характеризуются положительным или отрицательным накоплением вещества или энергии в реакторе, например, для периодических ректоров характерно положительное накопление продуктов и отрицательное накопление (убыль) реагентов. При протекании в таком реакторе экзотермической реакции в отсутствие теплообмена с окружающей средой будет иметь место накопление тепла, что приведет к росту температуры.

Стационарные проточные реакторы проще для моделирования, т.к. их работа описывается более простыми уравнениями. Например, скорость реакции в проточных реакторах смешения характеризуется алгебраическими уравнениями. Стационарные процессы легче автоматизировать.

Нестационарность процесса в реакторе вносит определенное усложнение в описание реактора и в управление его работой, однако во многих случаях нестационарные режимы технологических процессов, протекающих в химических реакторах, легче приблизить к оптимальным.

6. Классификация по конструктивным характеристикам.

Химические реакторы отличаются друг от друга по ряду конструктивных характеристик, оказывающих влияние на расчет и изготовление аппаратуры.

Конкретная конструкция реактора определяется рядом факторов: фазовым составом реакционной массы, режимом процесса, физическими свойствами реакционной смеси и др. Различают реакторы для гомогенных, гетерогенных и гетерофазных процессов.

Идеальные химические реакторы.

Эффективность любого химического процесса, выражаемая показателями производительности и селективности, в значительной степени определяется кинетической моделью процесса. В свою очередь характер этой модели определяет тип реактора, при котором достигается наиболее высокое значение указанных показателей. Наиболее удобно выявить влияние типа реактора на тот или иной процесс и его показатели на примере идеальных реакторов.

Классификация химических реакторов, основанная на структуре потока реакционной массы, различает идеальный реактор периодического действия, непрерывный реактор идеального вытеснения и непрерывный реактор идеального смешения.

Идеальный периодический реактор может быть представлен как емкостной аппарат, снабженный мешалкой, число оборотов которой обеспечивает равенство концентраций компонентов реакции в любой точке объема, $\frac{dC_i}{dV} = 0$ и постоянство температуры по объему

$$\left(\frac{dT}{dV} = 0\right).$$

Дополнительное условие идеальности такого реактора состоит в одновременной и моментальной загрузке всех компонентов исходной смеси.

Скорость протекания реакции $A + B \rightarrow C + D$ в таком реакторе во времени определяется выражением

$$r_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} \quad (1)$$

Для периодических реакторов реакционный объем обычно постоянен и тогда уравнение (1) приобретает простой вид

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (2)$$

Из последнего выражения следует, что

$$\tau = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A} \quad (3)$$

Так как $C_A = C_{A_0} (1 - X_A)$, где X_A – степень превращения компонента А, то

$$dC_A = -C_{A_0} \cdot dX_A$$

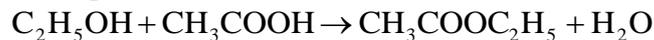
Уравнение (3) переходит в вид

$$\tau = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} \quad (4)$$

Уравнение (4) является основой для расчета реакторов периодического действия. Оно справедливо для любого компонента простой и сложной реакции, причем для нахождения интеграла надо подставить в него функцию $r_A = f(C_A)$.

Задача 1.

Рассчитать реакционный объем периодического производства этилацетата с ежесуточной производительностью 50 т этилацетата в сутки.



$$r_A = k \left(C_{C_2H_5OH} C_{CH_3COOH} - \frac{C_{CH_3COOC_2H_5} \cdot C_{H_2O}}{K} \right), \text{ где } k=7,93 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \text{ кмоль}^{-1} \text{ сек}^{-1}, K=2,93.$$

Мольные скорости превращения каждого из компонентов равны вследствие равенства стехиометрических коэффициентов. Загружаемый водный раствор содержит 25 мас. % кислоты, 46 мас. % спирта и не содержит эфира. Степень превращения кислоты равна 35 %. Плотность реакционной массы постоянна и составляет $\rho=1020 \text{ кг/м}^2$. Установка должна работать круглосуточно. Время загрузки, разгрузки и очистки реактора составляет 1 ч не зависимо от размеров реактора. Каков необходимый объем реакционной зоны, если использовать а) один реактор, б) три реактора?

Решение.

Основой для расчета является выражение $\tau = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A}$ (1)

Рассчитаем концентрации компонентов реакционной массы в исходном растворе, исходя из объема 1 м^3 .

$$C_{A_0} = C_{CH_3COOH}^0 = \frac{V \cdot \rho \cdot \omega_{CH_3COOH}}{100 \cdot M_{CH_3COOH}} = \frac{1 \cdot 1020 \cdot 0,25}{60} = 3,91 \text{ кмоль} / \text{м}^3$$

$$C_{B_0} = C_{C_2H_5OH}^0 = \frac{V \cdot \rho \cdot \omega_{C_2H_5OH}}{100 \cdot M_{C_2H_5OH}} = \frac{1 \cdot 1020 \cdot 0,46}{46} = 10,2 \text{ кмоль} / \text{м}^3$$

$$C_{эф}^0 = 0$$

$$C_{Q_0} = C_{H_2O}^0 = \frac{V \cdot \rho \cdot \omega_{H_2O}}{100 \cdot M_{H_2O}} = \frac{1 \cdot 1020 \cdot 0,29}{18} = 17,57 \text{ кмоль} / \text{м}^3$$

$$C_A = C_{CH_3COOH} = C_{CH_3COOH}^0 (1 - X_A) = 3,91 \cdot (1 - 0,35) = 2,54 \text{ кмоль} / \text{м}^3$$

$$C_B = C_{C_2H_5OH} = C_{C_2H_5OH}^0 - C_{CH_3COOH}^0 X_A = 10,2 - 3,91 \cdot 0,35 = 8,83 \text{ кмоль} / \text{м}^3$$

$$C_P = C_{эф} = C_{CH_3COOH}^0 X_A = 3,91 \cdot 0,35 = 1,37 \text{ кмоль} / \text{м}^3$$

$$C_Q = C_{H_2O} = C_{H_2O}^0 + C_{CH_3COOH}^0 X_A = 17,56 + 3,91 \cdot 0,35 = 18,93 \text{ кмоль} / \text{м}^3$$

В соответствии с кинетическим уравнением скорость реакции выразится как

$$r_A = 7,93 \cdot 10^{-6} [(1 - X_A) \cdot 3,91 \cdot 3,91 \cdot (\beta - X_A) - \frac{1}{2,93} \cdot 3,91 \cdot X_A \cdot 3,91 \cdot (\gamma + X_A)] =$$

$$= 7,93 \cdot 10^{-6} [15,3(1 - X_A)(2,61 - X_A) - 5,22 \cdot X_A(4,49 + X_A)] =$$

$$= 4,14 \cdot 10^{-5} [2,93(1 - X_A)(2,61 - X_A) - X_A(4,49 + X_A)]$$

где $\beta = \frac{C_{C_2H_5OH}^0}{C_{CH_3COOH}^0} = 2,61$, $\gamma = \frac{C_{H_2O}^0}{C_{CH_3COOH}^0} = 4,49$

Подставляем окончательное выражение r_A в уравнение (1) и производим численное интегрирование полученной функции в пределах от $X=0$ до $X=0,35$.

В результате интегрирования получаем $\tau = 7270 \cong 2$ часа.

Время одной технологической операции составляет $2+1=3$ часа. Таким образом, каждые 24 часа можно провести $24:3=8$ операций.

Ежесуточное производство этилацетата на 1 м^3 реакционного объема составляет $C_{эф} \cdot M_{эф} \cdot N_{оп} = 1,37 \cdot 88 \cdot 8 = 965$ кг

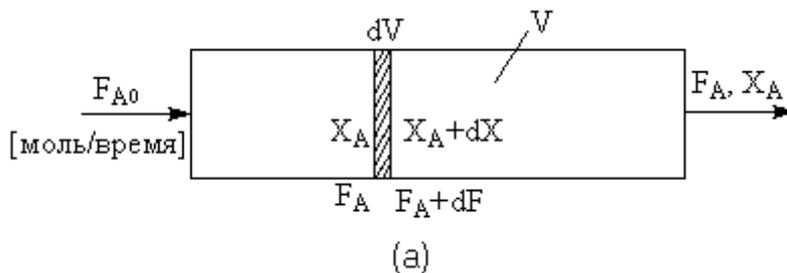
Тогда общий реакционный объем составит

$$\frac{M(V, \text{сутки})}{P(\text{м}^3, \text{сутки})} = \frac{50000}{965} \approx 52 \text{ м}^3$$

Таким образом, для обеспечения необходимой производительности необходимо использовать единичный реактор объемом 52 м^3 . Учитывая степень заполнения реактора 70 %, общий объем реактора составит $\frac{52}{0,7} \approx 74 \text{ м}^3$. Согласно условию задачи, эту же

производительность можно обеспечить тремя реакторами объемом $\frac{74}{3} \approx 25 \text{ м}^3$.

В непрерывном реакторе идеального вытеснения реакционная масса движется вдоль оси потока, вытесняя последующие слои. Условие идеальности такого аппарата состоит в том, что каждый элемент реакционной массы в данном поперечном сечении движется вдоль оси потока с одинаковой скоростью



В этой модели исключается торможение потока насадкой или стенками и диффузионные явления, из которых особенно существенно обратное или продольное перемешивание потока. При стационарном режиме работы, т.е. при постоянных во времени

скорости, составе поступающей смеси и температуре, каждый элемент реакционной массы пребывает в реакторе идеального вытеснения одинаковое время, а концентрации реагентов и температура в каждом поперечном сечении остаются постоянными. В этом случае концентрации меняются только по длине аппарата, что позволяет составить дифференциальное уравнение материального баланса для элементарного объема dV в единицу времени

$$dF_A = -r_A dV$$

Интегрирование этого уравнения по всему реакционному объему V , когда количество вещества меняется от F_{A_0} до F_A дает:

$$\int_0^V dV = V = \int_{F_{A_0}}^{F_A} \frac{dF_A}{r_A} \quad (5)$$

Так как $dF_A = F_{A_0} dX_A$, то это уравнение можно привести к виду

$$V = \int_{F_{A_0}}^{F_A} \frac{dF_A}{r} = F_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} \quad (6)$$

или

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} \quad (7)$$

Обратная величина левой части последнего уравнения $\frac{F_{A_0}}{V}$ представляет собой удельную нагрузку реактора по реагенту А (число молей этого реагента в единицу времени на единицу реакционного объема).

Умножая обе части уравнения (7) на C_{A_0} , получаем

$$\frac{VC_{A_0}}{F_{A_0}} = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} \quad (8)$$

Сравнение полученного уравнения с уравнением (4) для периодического идеального реактора показывает полную идентичность их правой части. В то же время выражение для левой части уравнения также имеет размерность времени, при этом величина $\frac{F_{A_0}}{C_{A_0}} = W_0$ представляет

собой объемную скорость реакционного потока на входе в реактор. Тогда левая часть представляет собой время контакта

$$\frac{V}{W_0} = \tau$$

В этом случае уравнение (8) приобретает вид

$$\tau = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} \quad (9)$$

полностью идентичный уравнению (4) для периодического идеального реактора. В общем случае величину контакта $\tau = \frac{V}{W_0}$ называют *условным временем*.

Задача 2.

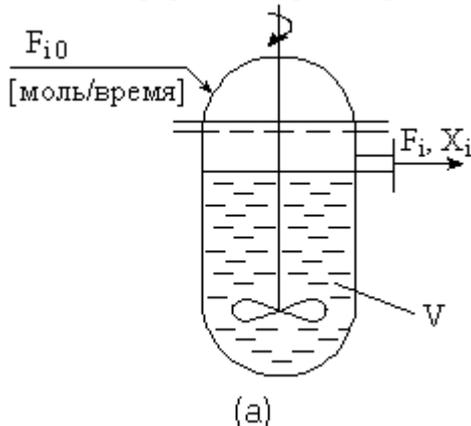
Рассчитать объем реактора идеального вытеснения при тех же условиях, что и в предыдущей задаче.

Решение.

Принимаем, что время контакта в реакторе вытеснения такое же, что и в периодическом реакторе $\tau = 7270$ сек., мольная скорость потока продукта рассчитывается как

$$F_p = \frac{P}{M} = \frac{50000}{24 \cdot 3600 \cdot 88} = 6,58 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кмоль}}{\text{сек.}}$$

Непрерывный реактор полного смешения (б) отличается тем, что в нем реакционная



масса интенсивно перемешивается. Условием его идеальности является отсутствие градиентов концентраций и температуры по объему

$\left(\frac{dC_i}{dV} = 0, \frac{dT}{dV} = 0 \right)$, а при стационарном режиме

концентрации и температуры постоянны и во времени. В таком аппарате концентрация вещества в исходной смеси C_{i0} моментально падает (из-за разбавления в большом объеме реакционной массы до некоторой величины C_i , равной его концентрации в смеси, выходящей из реактора. Эта особенность реактора полного смешения дает возможность при стационарных условиях работы

составить уравнение материального баланса в целом по аппарату (минус дифференциальные выражения)

$$F_i - F_{i0} = -r_i V \quad (10)$$

Так как $F_i = F_{i0}(1 - X)$, то $-F_{i0} + F_{i0}X + F_{i0} = r_i V$, $F_{i0}X = r_i V$, откуда следует, что

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{r_A} \quad (11)$$

Таким образом, в стационарном режиме работа реактора идеального смешения характеризуется алгебраическим уравнением. Реакторы идеального смешения называются безградиентными в отличие от интегральных реакторов периодического действия и идеального вытеснения, где концентрации и скорости реакций переменны – в первом случае во времени, во втором – по длине реактора, которая также пропорциональна времени реакции.

Умножая левую и правую части уравнения (11) на C_{A_0}

$$\frac{V}{F_{A_0}} C_{A_0} = \frac{V}{W_0} = C_{A_0} \frac{X_A}{r_A} \quad (12)$$

Если объем смеси во время проведения реакции не меняется, то

$$\frac{V}{W_0} = \tau = \frac{C_{A_0} - C_A}{r_A} \quad (13)$$

где τ – истинное время контакта.

Задача 3.

Емкость с полезным объемом в 52 м^3 , описанная в задаче 1, используется в качестве реактора непрерывного действия в режиме полного смешения. Состав загрузки и степень полного превращения уксусной кислоты составляет также 35 %. Какова производительность по этилацетату в это случае? Какой объем должен иметь реактор для производства 50 м^3 этилацетата в сутки?

Решение.

В решении к задаче 1 были получены молярные концентрации при $X_A=0,35$. Их можно использовать для расчета скорости реакции r_A .

$$r_A = 7,93 \cdot 10^{-6} \cdot (8,83 \cdot 2,54 - \frac{1}{2,93} \cdot 1,37 \cdot 18,93) = 1,077 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль} / \text{м}^3 \cdot \text{сек.}$$

Тогда массовая скорость производства эфира

$$R_p = r_A \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = 1,077 \cdot 10^{-4} \cdot 88 = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг} / \text{м}^3 \cdot \text{сек.}$$

Общая скорость производства в реакторе 52 м^3 составляет

$$R_p \cdot V = 9,5 \cdot 10^{-3} \cdot 52 = 0,493 \text{ кг} / \text{сек.} \text{ или } 42,6 \text{ т} / \text{сутки}$$

Для того чтобы обеспечить производительность $50 \text{ т} / \text{сутки}$, необходимо взять пропорционально больший реактор, т.е. $52 \cdot \frac{50}{42,6} = 61 \text{ м}^3$, т.е. значительно больше, чем в случае реактора идеального вытеснения или идеального периодического реактора.

Сравнение эффективности проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения

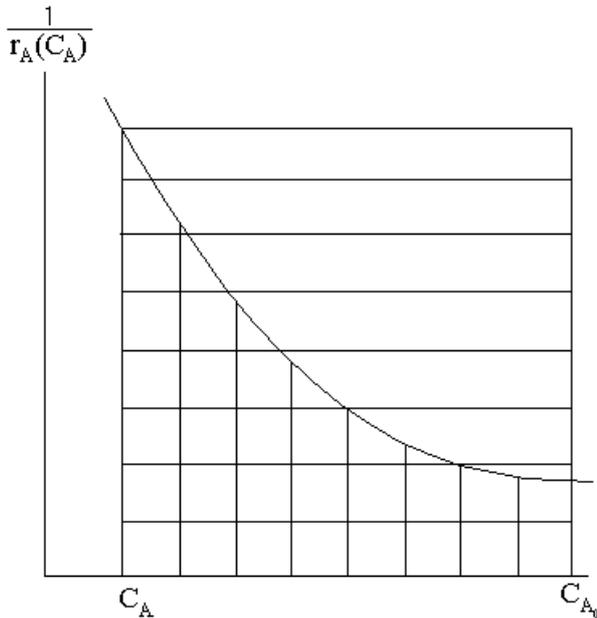
Сравним производительность идеальных проточных реакторов для случая проведения в них простых реакций, не осложненных побочными взаимодействиями. Зададимся одинаковой степенью превращения ключевого реагента и будем считать более эффективным тот реактор, для которого для достижения заданных результатов требуется меньшее время пребывания

$$\tau = \frac{V}{W}$$

Для проточного реактора идеального смешения при заданной глубине превращения среднее время пребывания в соответствии с уравнением (13) можно определить как произведение двух постоянных величин

$$\tau = [C_{A_0} - C_A] X \left[\frac{1}{r_A C_A} \right]$$

т.е. геометрически представить в виде прямоугольника с соответствующими сторонами.



Для стационарного реактора идеального вытеснения

$$\tau = \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A(C_A)}$$

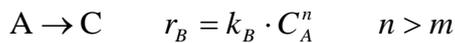
т.е. величина τ как определенный интеграл выражается геометрической площадью, ограниченной прямыми C_A и C_{A_0} , графиком функции $\frac{1}{r_A(C_A)}$ и осью абсцисс. Из рисунка

видно, что площади, соответствующие времени пребывания в реакторе вытеснения, заметно меньше площади, соответствующей времени в реакторе смешения для достижения одного и того же результата. Следовательно, при равном объемном расходе реактор идеального вытеснения должен иметь меньший объем.

Таким образом, реакторы идеального вытеснения характеризуются более высокой производительностью, чем реакторы идеального смешения.

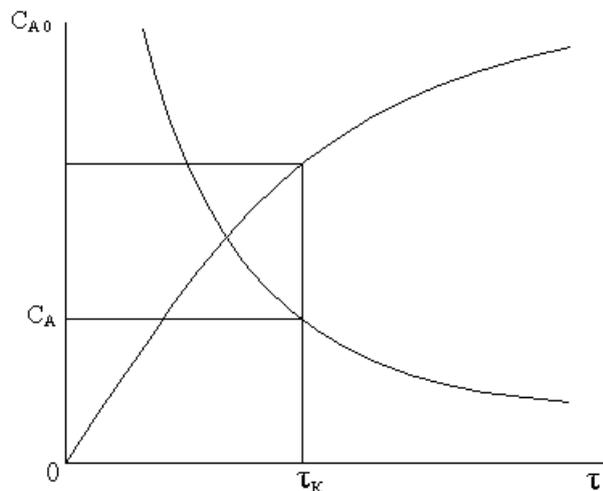
Другим важным критерием эффективности реакторов является селективность процесса. Рассмотрим в этой связи ряд случаев, определяющих выбор в пользу реактора смешения или вытеснения.

1. Система параллельных реакций (основной и побочной), когда порядок побочной реакции по реагенту выше, чем основной



Рассмотрим кинетические зависимости для реагента А в реакторах смешения и вытеснения. Из этих зависимостей видно, что действующая концентрация в реакторе смешения C_A будет существенно ниже по сравнению со средней концентрацией А в реакторе вытеснения.

Это означает, что побочная реакция будет более успешно конкурировать с основной в реакторе смешения, т.е. селективность в этом реакторе будет ниже. Поэтому, если побочная реакция имеет более высокий порядок по реагенту, чем основная, то более выгодно для достижения более высокой селективности работать в реакторе смешения.



2. Система параллельных реакций (основной и побочной), когда порядок побочной реакции по реагенту ниже, чем основной, $n < m$. В этом случае большее значение эффективной концентрации в реакторе вытеснения обеспечит более успешную конкуренцию основной реакции по сравнению с побочной. В этом случае более высокая селективность будет достигнута в реакторе вытеснения.

3. Система параллельных реакций (основной и побочной), когда порядки основной и побочных реакций по реагенту одинаковы, $m = n$.

В этом случае выход целевого продукта не зависит от типа реактора.

4. Система последовательных реакций



в которых В- основной продукт, С – побочный.

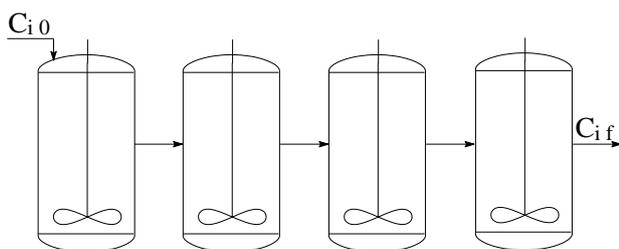
Очевидно, что в случае реактора смешения концентрация основного продукта в реакционной массе будет выше средней концентрации В в реакторе вытеснения. По этой причине в реакторе смешения скорость побочной реакции будет существенно выше, а селективность – ниже по сравнению с реактором вытеснения. Поэтому для достижения высоких селективностей последовательных реакций более выгодным является реактор вытеснения.

Таким образом, в ряде случаев для достижения высокого выхода целевого продукта эффективнее реактор идеального вытеснения, а иногда – реактор идеального смешения.

При выборе в пользу того или иного типа реактора необходимо также учитывать чисто эксплуатационные реакторы. К ним следует отнести большое гидравлическое сопротивление трубчатых реакторов, трудность чистки таких аппаратов. Реакторы смешения с интенсивным перемешиванием проще по конструкции и обеспечивают более эффективный подвод или съем тепла. В то же время они обладают низкой производительностью. Чтобы использовать преимущества реакторов смешения и вытеснения, используют каскад реакторов идеального смешения путем последовательного включения в технологическую нитку нескольких реакторов.

Каскад реакторов смешения

Примером каскада реакторов является последовательная цепь емкостных аппаратов с мешалками.



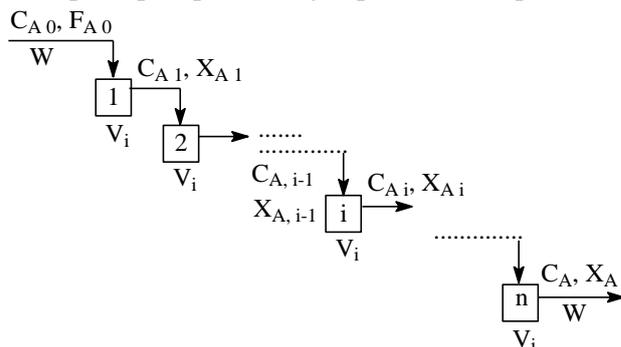
Примером подобной модели может быть не только система последовательно расположенных отдельных аппаратов, но и проточный реактор тем или иным способом разделенный на секции, в каждой из которых осуществляется перемешивание реакционной смеси. В частности, близка к такому типу аппарата тарельчатая барботажная колонна.

Для каскада реакторов идеального смешения должны выполняться следующие допущения об идеальности.

1. В каждой секции каскада выполняется условие реактора идеального смешения, т.е. мгновенное изменение параметров процесса, равенство параметров во всех точках секции и в потоке, выходящем из нее.
2. Отсутствие обратного влияния: каждый последующий реактор не влияет на предыдущий.

Математическая модель каскада реакторов идеального смешения, работающего в изотермическом режиме, представляет собой систему уравнений материального баланса по какому-либо участнику реакции, включающему по меньшей мере n Уравнений по числу секций каскада. Если составляется модель для сложной реакции, где недостаточно материального баланса только по одному участнику реакции, число уравнений математической модели кратно n .

Рассмотрим производительность каскада проточных реакторов полного смешения, взяв для примера простейшую реакцию первого порядка с участием реагента А.



Для каждого единичного реактора каскада можно записать в соответствии с уравнением (11)

$$\frac{V_i}{F_{A0}} = \frac{X_{A,i} - X_{A,i-1}}{r_{A,i}} \quad (14)$$

Умножим обе части уравнения (14) на C_{A0} и примем, что реакция идет без изменения объема, а все реакторы имеют одинаковый объем. Тогда имеем

$$\frac{V_i}{F_{A0}} \cdot C_{A0} = \tau_i = \frac{C_{A,i-1} - C_{Ai}}{k_A C_{Ai}}, \text{ откуда } C_{Ai} = \frac{C_{A,i-1}}{1 + k_A \tau_i}$$

Соответственно, для первого и второго реакторов каскада

$$C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1 + k_A \tau_1}, C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1 + k_A \tau_2} = \frac{C_{A0}}{(1 + k_A \tau_1)(1 + k_A \tau_2)}$$

Очевидно, что для всей последовательности из n аппаратов (при $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_i = \dots = \tau_n$) выражение будет следующим

$$C_{An} = \frac{C_{A0}}{(1 + k_A \tau_i)^n} \quad \text{или} \quad 1 - X_A = \frac{1}{(1 + k_A \tau_i)^n} \quad (15)$$

Суммарное время контакта $n\tau_i$ во всех реакторах общим объемом nV_i составит

$$n\tau_i = \frac{nV_i C_{A0}}{F_{A0}} = \frac{n}{k_A} \left[\frac{1}{\sqrt[n]{1 - X_A}} - 1 \right]$$

т.к. в соответствии с (15)

$$\sqrt[n]{1 - X_A} = \frac{1}{1 + k_A \tau_i} \Rightarrow 1 + k_A \tau_i = \frac{1}{\sqrt[n]{1 - X_A}}$$

$$\text{откуда следует } \tau_i = \frac{1}{k_A} \left[\frac{1}{\sqrt[n]{1 - X_A}} - 1 \right].$$

Отсюда производительность каскада (по реагенту А) равна

$$\Pi_{A(\text{кас})} = \frac{F_{A0} X_A}{nV_i} \quad (16)$$

$$\text{Так как } \frac{V_i C_{A0}}{F_{A0}} = \tau_i, \text{ то } \frac{F_{A0}}{V_i} = \frac{C_{A0}}{\tau_i}.$$

Подставляя последнее выражение в уравнение (16), имеем

$$\Pi_{A(\text{кас})} = \frac{C_{A0} X_A}{n\tau_i} = \frac{k_A C_{A0} X_A}{n \left[\frac{1}{\sqrt[n]{1 - X_A}} - 1 \right]}$$

В то же время производительность единичного реактора вытеснения, заменяющего каскад,

$$\Pi_{A(\text{ИВ})} = \frac{F_{A0} X_A}{V} \quad (17)$$

Для реакции первого порядка, протекающей в реакторе идеального вытеснения в соответствии с уравнением (7)

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k_A C_{A0} (1 - X_A)} = -\frac{\ln(1 - X_A)}{k_A C_{A0}}$$

Подставляя $\frac{V}{F_{A0}}$ из последнего выражения в уравнение (17), имеем

$$\Pi_{A(\text{ИВ})} = -\frac{k_A C_{A0} X_A}{\ln(1 - X_A)}$$

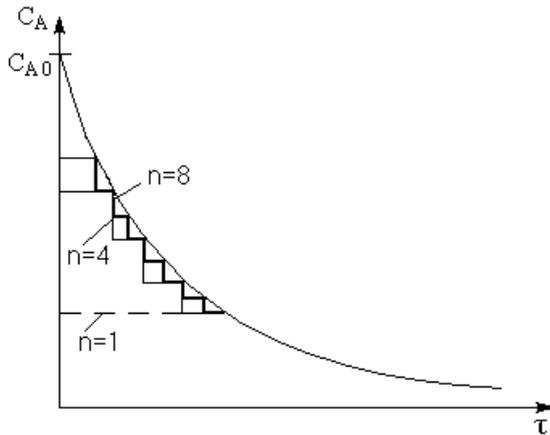
Тогда соотношение производительностей каскада реакторов смешения и РИВ

$$k_{\text{эфф}} = \frac{\Pi_{A(\text{каскад})}}{\Pi_{A(\text{ИВ})}} = \frac{-\ln(1-X_A)}{n[\sqrt[n]{1-X_A}-1]}$$

Значения относительной эффективности каскада для реакции 1-го порядка рассчитаны для разных n при $X_A=0,95$.

эфф ,157 ,428 ,672 ,807

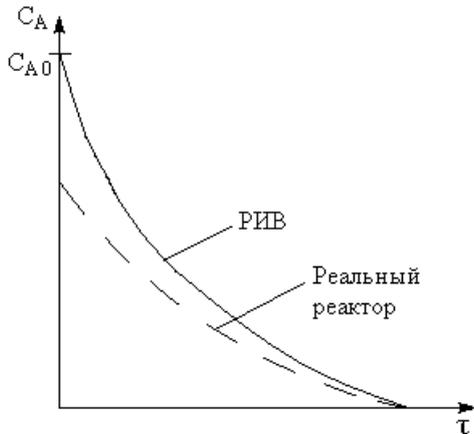
Можно видеть, что каскад из n реакторов идеального смешения значительно эффективнее, чем единичный реактор данного типа, причем с увеличением n каскад по удельной производительности все более приближается к модели идеального вытеснения.



Это иллюстрируется кинетическими зависимостями для каскада с различным n и РИВ.

Если в реакторах вытеснения происходит частичное перемешивание реакционной массы, происходит выравнивание концентраций и скоростей по реакционному объему. В реальных реакторах такое выравнивание происходит в результате диффузии и конвекции. В этом отношении особенно нежелательна диффузия вдоль оси потока, называемая *продольным* (или обратным) *перемешиванием*, ведущая к более пологой кривой концентраций и снижению "средней" скорости и удельной

производительности (см. ниже).



Из изложенного следует, что при непрерывном осуществлении гомогенных реакций всякое перемешивание реакционной массы, как правило, снижает удельную производительность реактора. Чтобы уменьшить эти нежелательные эффекты в реальных аппаратах, стараются увеличить отношение их длины (высоты) к диаметру, разделяют аппарат поперечными перегородками, исключают искусственное перемешивание и циркуляцию реакционной массы.

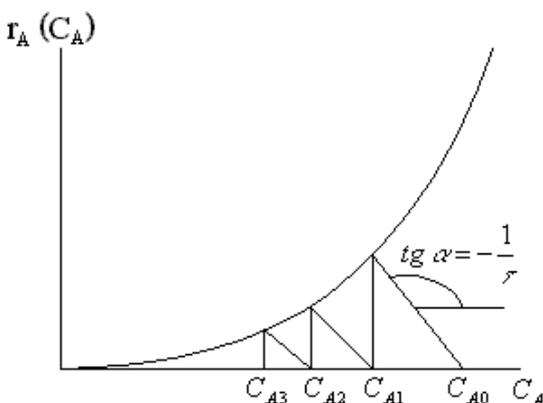
Из уравнения $1 - X_A = \frac{1}{(1 + k_A \tau_i)^n}$ можно

рассчитать число секций заданного объема, необходимых для достижения заданной степени превращения X_A

$$n = -\frac{\lg(1-X_A)}{\lg(1+k_A \tau_i)} \quad (18)$$

Если полученное при расчете по уравнению (18) число n является дробным, то его округляют в большую сторону, чтобы было выполнено условие $C_{A,n} < C_{A,f}$, соответствующее числу секций в каскаде.

Если возникает обратная задача определения числа секций, необходимого для достижения заданной степени превращения X_A (C_A), графическое построение продолжают до тех пор, пока абсцисса точки пересечения прямой



$$y = \frac{C_{A,i-1}}{\tau_i} - \frac{1}{\tau_i} C_{A,i}$$

и кривой $r_A(C_A)$ не будет соответствовать условию

$$C_{A,i} \leq C_{A0}(1 - X_A)$$

Химические реакторы (примеры решения задач)

Идеальные химические реакторы

1. Проводится жидкофазная реакция первого порядка $A \rightarrow R$ с константой скорости равной $0,45 \text{ мин}^{-1}$. Объемный расход реагента составляет 30 л/мин . Найти степень превращения вещества A , достигаемую в реакторе смешения.

2. Жидкофазный процесс описывается простой реакцией первого порядка $A \rightarrow R$ с константой скорости $0,12 \text{ мин}^{-1}$. Концентрация вещества A в исходном потоке равна 3 кмоль/м^3 , требуемая степень превращения вещества A – $0,85$. Определить, какое количество вещества A можно переработать за 1 ч в реакторе идеального смешения объемом $0,8 \text{ м}^3$.

3. Жидкофазная обратимая реакция второго порядка $2A \leftrightarrow R + S$ имеет константу скорости прямой реакции $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$ и константу равновесия $K_p = 9$. Объемный расход вещества A с концентрацией $C_{A0} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$ равен $4,8 \text{ м}^3/\text{ч}$. Требуемая степень превращения вещества A составляет 80% равновесной. Определить необходимый объем реактора идеального смешения для проведения данного процесса.

4. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R + S$ с константами скоростей $K_1 = 0,28 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$ и $K_2 = 0,12 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$. Объемный поток с концентрацией вещества A $1,6 \text{ моль/м}^3$ равен 100 л/мин . Определить объем реактора смешения и достигаемую степень превращения вещества A при условии, что производительность по продукту R составляет $4,8 \text{ кмоль/ч}$.

5. Жидкофазный процесс описывается сложной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $K_1 = 5 \text{ мин}^{-1}$ и $K_2 = 1,8 \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A равна $4,8 \text{ моль/л}$. Объемный расход составляет $18 \text{ м}^3/\text{ч}$. Рассчитать объем реактора смешения для получения максимального количества продукта R , селективность и производительность по продукту R .

Реакторы идеального вытеснения

1. Жидкофазный процесс, описываемый реакцией второго порядка типа $2A \rightarrow R$ с константой скорости равной $2,3 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$, протекает в реакторе идеального смешения объемом $0,4 \text{ м}^3$. Объемный расход исходной смеси с концентрацией реагента $C_{A0} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$ равен $3,6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Определить производительность реактора по реагенту R и рассчитать объем реактора идеального вытеснения для полученной производительности.

2. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R + S$ с константой скоростей $K_1 = 0,3 \text{ мин}^{-1}$ и $K_2 = 0,2 \text{ мин}^{-1}$. Объемный поток равен $6 \text{ м}^3/\text{ч}$. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 300 л . Концентрация продукта R на выходе из реактора равна $2,5 \text{ кмоль/м}^3$. Определите мольную нагрузку на реактор по веществу A и степень его превращения в реакторе.

Применение кинетических моделей для выбора и оптимизации условий проведения химических процессов

Кинетические уравнения или модели, полученные при исследовании конкретного химического процесса, используют для выбора оптимальных условий его реализации, т.е. выбора типа реактора, температуры, начальных концентраций (парциальных давлений) и мольного соотношения реагентов, степени превращения и т.д.

На первом этапе химику-исследователю необходимо проанализировать найденную кинетическую модель, выявить факторы, влияющие на результаты процесса и обосновать минимум вариантов его осуществления. На этом этапе обычно руководствуются двумя

главными показателями: удельной производительностью реактора и селективностью процесса. Однако ни один из них не может отдельно служить критерием для окончательного выбора варианта проведения процесса. Такими критериями являются экономические показатели, а именно: минимум себестоимости продукта, максимум прибыли при его производстве или минимум так называемых удельных приведенных затрат.

Удельная производительность идеальных реакторов и их сочетаний.

Одной из важнейших характеристик реактора является его *удельная производительность*, под которой понимают съем целевого продукта с единицы объема в единицу времени. В технологии ее выражают в кг или т на 1 л и 1 м³ в час, но мы будем пользоваться размерностью моль (кмоль) на 1 л или 1 м³ в час, так как она тесно связана с кинетикой, и при желании ее легко перевести в производственные размерности. Для гетерогенно-каталитических процессов удельную производительность можно относить и к единице массы катализатора.

Для непрерывно действующих реакторов в стационарных условиях удельная производительность определяется выражением

$$\Pi_B = F_B/V \quad \text{или} \quad \Pi_B = F_B/m_k$$

В периодическом аппарате часть времени при каждой операции тратится на загрузку, выгрузку, подогрев, охлаждение и т.д. Поэтому к чистому времени реакции τ_p необходимо добавить некоторое время непроизводительных затрат $t_{н.з.}$. Тогда производительность такого реактора определяется соотношением

$$\Pi_B = \frac{n_B}{V(t_p + t_{н.з.})}$$

В случае простой реакции, не сопровождающейся образованием побочных продуктов, производительность можно выразить через степень конверсии по исходному реагенту

$$\Pi_B = \frac{F_B}{V} = \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{F_{A0} \cdot X_A}{V} \quad (1)$$

В случае сложных реакций необходимо учитывать селективность процесса по продукту В и тогда правую часть уравнения (1) перемножают на величину интегральной селективности Φ_B .

Сравним первоначально удельную производительность реактора идеального вытеснения и периодического реактора.

$$\Pi_{B,РИВ} = \frac{F_B}{V_{РИВ}} = \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{F_{A0} \cdot X_A \cdot \Phi_B}{V_{РИВ}} \quad (2)$$

Перемножив числитель и знаменатель правой части уравнения (2) на C_{A0} , имеем

$$\Pi_{B,РИВ} = \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{F_{A0} \cdot C_{A0} \cdot X_A \cdot \Phi_B}{V_{РИВ} \cdot C_{A0}}$$

$$\text{Т.к. } \frac{V_{РИВ} \cdot C_{A0}}{F_{A0}} = \tau_{\text{конт}}, \text{ то } \Pi_{B,РИВ} = \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{C_{A0} \cdot X_A \cdot \Phi_B}{\tau_{\text{конт}}} \quad (3)$$

Производительность периодического реактора

$$\Pi_{B,ИПР} = \frac{n_B}{V(\tau_{ИПР} + \tau_{н.з.})} = \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{n_{A0} \cdot X_A \cdot \Phi_B}{V(\tau_{\text{конт}} + \tau_{н.з.})} + \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{C_{A0} \cdot X_A \cdot \Phi_B}{\tau_{ИПР} + \tau_{н.з.}} \quad (4)$$

Так как $\tau_{ИПР} = \tau_{\text{конт(РИВ)}} = \tau$, то производительности $\Pi_{B,РИВ}$ и $\Pi_{B,ИПР}$ выразятся как

$$\Pi_{B,РИВ} = \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{C_{A0} \cdot X_A \cdot \Phi_B}{\tau} \quad (5)$$

$$\Pi_{B,ИПР} = \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{C_{A0} \cdot X_A \cdot \Phi_B}{\tau + \tau_{н.з.}} \quad (6)$$

Можно видеть, что удельные производительности идеальных реакторов периодического действия и идеального вытеснения различаются временем непроизводительных затрат. Оно особенно сказывается при быстром протекании реакции, когда удельный вес $\tau_{н.з.}$ в общем балансе технологического цикла достаточно высок. Поэтому периодические аппараты сохранили свое значение только для процессов большой продолжительности (3-5 часов и более), а также при малых масштабах производства или при выпуске на данной установке попеременно то одного, то другого продукта.

Периодические реакторы в основном применяют для жидкофазных реакций. Их выполняют в виде емкостных аппаратов с мешалками и теплообменом за счет рубашки и внутренних змеевиков, пустотелых аппаратов с перемешиванием жидкости путем ее циркуляции через выносной теплообменник или барботажных колонн, снабженных внутренними или выносными теплообменниками. Иногда для перемешивания реакционной массы в системе газ – жидкость используется эрлифт.

Как правило, в начале в аппарат загружают один из реагентов и, если требуется, растворитель и катализатор. Второй реагент подают постепенно или даже непрерывно во время реакции, что особенно характерно для реакций в системе газ – жидкость. Такой режим называется *полупериодическим*. Чаще всего преимущество имеют непрерывно действующие аппараты. Это объясняется стационарностью параметров их работы, более простым обслуживанием и уравниванием, лучшей возможностью автоматизации производства и, как следствие, более высокой производительностью труда. Сравним удельные производительности реакторов идеального смешения и вытеснения.

$$П_{В,РИС} = \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{F_{A0} \cdot X_A \cdot \Phi_B}{V_{РИС}} = \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{X_A \cdot \Phi_B \cdot r_A}{X_A} = \frac{v_B}{v_A} \cdot \Phi_B \cdot r_A \quad (7)$$

$$П_{В,РИВ} = \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{F_{A0} \cdot X_A \cdot \Phi_B}{V_{РИВ}} = \frac{v_B}{v_A} \cdot \frac{X_A \cdot \Phi_B}{\int_0^{X_A} \frac{dX}{r_A}} \quad (8)$$

Разделив почленно левые и правые части уравнений (7) и (8), имеем

$$\frac{П_{В,РИС}}{П_{В,РИВ}} = \frac{r_A}{X_A} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX}{r_A}$$

Для реакции нулевого и порядка $r_A = v_A k$ и соотношение удельных производительностей равно единице. В этом случае реактор выбирается по технологическим соображениям и, как правило, такой выбор отдает предпочтение реактору смешения.

Для реакции 1-го порядка имеем

$$\frac{П_{В,РИС}}{П_{В,РИВ}} = \frac{kC_{A0}(1-X_A)}{kC_{A0}X_A} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX}{(1-X_A)} = \frac{1-X_A}{X_A} \cdot [-\ln(1-X_A)]$$

Для реакции второго порядка имеем

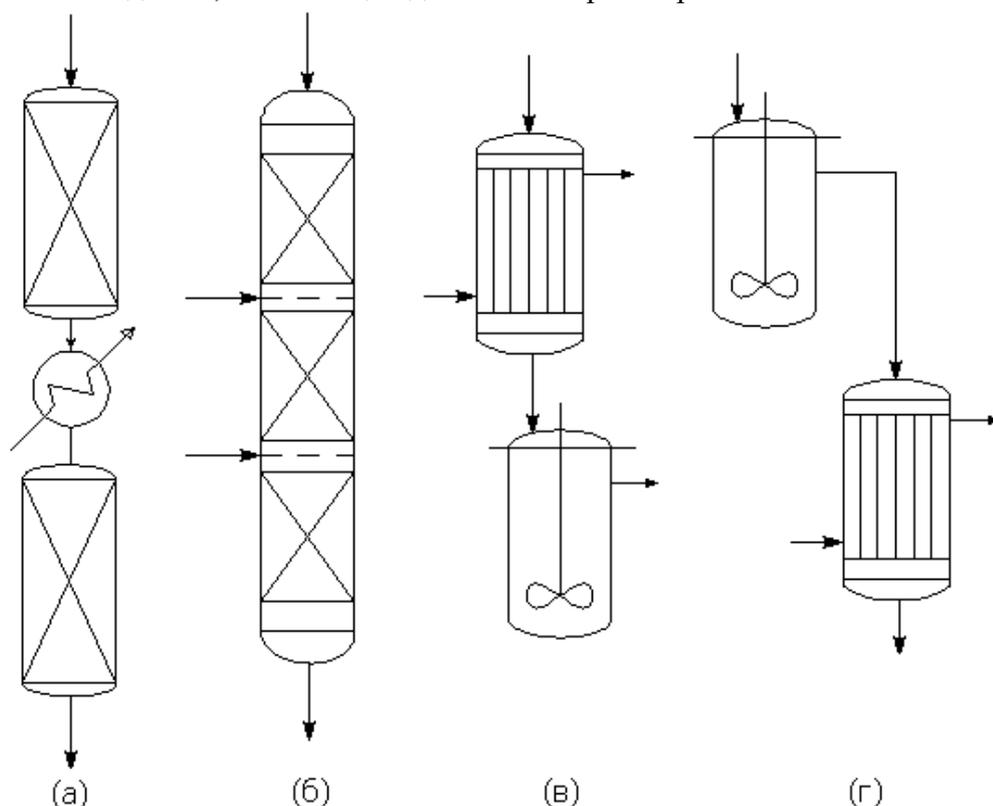
$$\frac{П_{В,РИС}}{П_{В,РИВ}} = \frac{kC_{A0}^2(1-X_A)^2}{kC_{A0}^2X_A} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX}{(1-X_A)^2} = 1 - X_A$$

В обоих случаях при $X_A > 0$ отношение удельных производительностей этих реакторов меньше единицы (см. рисунок), из чего следует общий вывод: для всех реакций с кинетическими уравнениями простого типа, имеющих суммарный порядок больше нуля, реакторы вытеснения более производительны, чем аппараты смешения. Как мы увидим из дальнейшего, такой вывод верен для всех реакций, скорость которых падает с повышением степени конверсии, т.е. не имеющих индукционного периода или автокаталитического участка. Отметим, что реакторы полного смешения особенно невыгодны при доведении процесса до высокой степени конверсии (см. рисунок), которая более эффективно достигается в аппаратах идеального вытеснения.

Следовательно, с точки зрения удельной производительности обычно предпочтительны реакторы, близкие к моделям идеального вытеснения. Такими являются змеевиковые аппараты с охлаждением или нагреванием и по типу теплообменников "труба в трубе" либо погруженных,

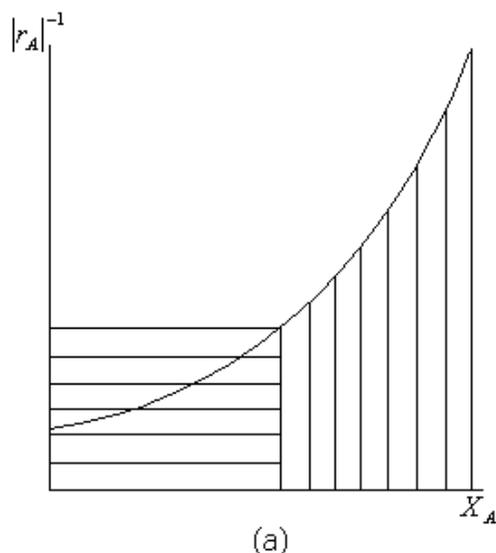
реакторы типа кожухотрубных теплообменников и аппараты с насадкой при условии турбулентного движения потока и значительном отношении их длины к гидравлическому диаметру. Такие типы реакторов используют для гомогенных гомофазных процессов в газовой и жидкой средах, а последние два – также для гетерофазных реакций (в системах газ – жидкость или жидкость – жидкость) и для гетерогенно-каталитических процессов. Практическая область их использования как аппаратов, близких к РИВ, ограничена сравнительно быстрыми реакциями с временем контакта менее 1-2 мин. В противном случае чрезмерно возрастает длина труб и их гидравлическое сопротивление или при снижении скорости потока с целью увеличения времени контакта режим движения перестает быть турбулентным.

Реакторы полного смешения, которые применяют в виде аппаратов с мешалкой или проточно-циркуляционных установок, обычно наименее производительны, особенно при высокой степени конверсии сырья. Однако они имеют преимущества при проведении очень быстрых и сильно экзотермических реакций. В этом случае при значительной концентрации реагентов на входе в аппарат вытеснения выделяется слишком много тепла, и возможен перегрев смеси или даже взрыв. В отличие от этого в реакторе смешения происходит моментальное разбавление реагентов в большом объеме реакционной смеси и весь процесс идет при низкой их концентрации в безопасных условиях. Нередко режим смешения оказывается благоприятным для выведения смеси за пределы взрывоопасных концентраций, а также для проведения гетерофазных процессов, когда перемешивание является фактором интенсификации массообмена. Для непрерывного проведения более медленных реакций приходится применять иные типы реакторов. Их выполняют в виде реакционных колонн или других аппаратов большой емкости, но структура потоков в них значительно отличается от идеальной (реальные реакторы). Можно использовать сочетание или последовательность идеальных реакторов. Одно из таких сочетаний каскад РИС, сочетающих достоинства реакторов вытеснения и смешения.



Кроме каскада реакторов полного смешения существуют другие сочетания идеальных реакторов, из которых наибольшее значение имеют последовательности вытеснение – вытеснение, вытеснение – смешение и смешение – вытеснение. Первое из них применяют при необходимости промежуточного подогрева или охлаждения реакционной смеси (а), а также при введении в них дополнительных компонентов (б). Последовательность идеальных реакторов вытеснения и смешения (в) используют редко. По удельной производительности она уступает единичному аппарату вытеснения, не имея по сравнению с ним каких-либо преимуществ. Пример такого сочетания – "закалка" в высокотемпературных процессах.

Более интересно сочетание реакторов полного смешения и идеального вытеснения,



довольно широко используемое в промышленности. Для оценки возможностей такого сочетания используют графический метод, основанный на изображении кинетических данных в координатах

$|r_A|^{-1} - X_A$. В соответствии с уравнением $\frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX}{|r_A|}$

для аппарата идеального вытеснения величина V/F_{A0} равна площади, ограниченной кривой обратной скорости, осью абсцисс и ординатами начальной и конечной конверсии. Для реактора идеального смешения величина V/F_{A0} в соответствии с

выражением $\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{r_A}$ равна площади

прямоугольника, стороны которого ограничены начальной и конечной степенью конверсии, осью

абсцисс и значением обратной скорости при конечной степени конверсии. Очевидно, что при одинаковых F_{A0} , чем меньше эти площади, тем выше удельная производительность аппаратов или их комбинаций. Как видно из рисунка (а) для обычных реакций с падающей кривой скорости и, соответственно, растущей кривой обратной скорости удельная производительность системы смешение – вытеснение меньше, чем для РИВ, но больше, чем для РИС. Применение комбинации таких реакторов имеет особенный смысл для быстрых и высокоэкзотермичных реакций, когда первый, самый интенсивный (или взрывоопасный) период реакции проводится в условиях смешения или на проточно-циркуляционной установке, а заключительный – в трубчатом реакторе вытеснения, позволяющем наиболее эффективно достичь высокой степени конверсии. Другая область применения этой последовательности – осуществление реакций, имеющих индукционный период. Например, для автокаталитических реакций, кривая $|r_A|^{-1} - X_A$ имеет вид, изображенный на рисунке (б). Здесь начальный участок снижения обратной скорости (увеличения скорости) обусловлен наполнением продукта, автоускоряющего реакцию, а конечный – снижением концентрации реагентов, причем в некоторой точке достигается минимум обратной скорости (максимум скорости). Как следует из заштрихованной площади (рис. б) наименьший реакционный объем (или максимальная удельная производительность) для такого процесса достигается при осуществлении первого его периода (до минимума обратной скорости) в аппарате полного смешения, а последующего периода – в реакторе идеального вытеснения. При этом точку минимума легко найти по точке перегиба автокаталитической кривой, приравнявая к нулю производную $\frac{dr_A}{dX_A}$.

Следует иметь в виду, что для реакций, характеризующихся индукционным периодом или автокаталитическим участком, есть другие, часто химические методы ускорения реакций – добавление в исходную реакционную массу веществ, способных ускорять реакцию – катализаторов, инициаторов. Примером такого решения является добавление к исходному изопрропилбензолу части реакционной массы, содержащей гидропероксид изопрропилбензола.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

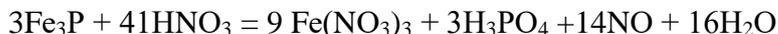
Технический анализ металлов, цели и методы технического анализа. Определение фосфора

В настоящее время в промышленности используются разные металлы и сплавы. Химический состав сплавов регламентируются ГОСТами, главной целью технического анализа является установление марки или сорта металла или сплава, которые и определяют качество и назначение материала.

Наиболее распространенным методом технического анализа является химический анализ, при помощи которого устанавливают содержание отдельных элементов в материале.

Наиболее распространенным методом определения фосфора в стали является объемный или алкалиметрический метод.

Навеску стали растворяют в кислотах, обладающих сильными окислительными свойствами, а иногда в царской водке. При этом фосфор, находящийся в стали в виде фосфидов, окисляется до фосфорной кислоты:



Для предупреждения возможности образования кислот, образованных элементом фосфором в более низкой степени окисления, например фосфористой кислоты, в раствор прибавляют перманганат калия:



Раствор перманганата калия прибавляется в избытке, поэтому за счет разложения перманганата калия образуется темно-коричневый осадок оксида марганца (IV)



Осадок оксида марганца (IV) растворяют сульфатом железа (II):



Для определения фосфора фосфорную кислоту осаждают раствором молибдата аммония:



Осаждение фосформолибдата аммония проводят из слабокислого раствора, в который добавляют 5-10% нитрата аммония для понижения растворимости осадка. Слишком высокая концентрация азотной кислоты может привести к разрушению комплексного соединения, а пониженное содержание может привести к загрязнению осадка молибденовой кислотой, которая плохо растворима в воде в разбавленных кислотах. Оптимальной температурой для осаждения является 60 – 70 °С. Выпадение осадка задерживается при наличии в растворе больших количеств сульфатов, соляной и фтороводородной кислот. Мешают определению мышьяковая и кремниевая кислоты, так как они также дают комплексные соединения с молибдатом аммония.

Полученный осадок фильтруют, отмывают от кислоты и титруют щелочью:



По количеству щелочи, пошедшей на титрование, рассчитывается количество фосфора.

Осадок высушивают при 105 °С и взвешивают в виде $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. При прокаливании (температура 400-500 °С) это вещество разлагается и дает вещество состава $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3$.

Цель работы: Определить количество фосфора в стали.

Оборудование и материалы:

1. азотная кислота (1 : 2)
2. 2% раствор перманганата калия
3. насыщенный раствор сульфата железа (II)
4. 20 – 25% раствор аммиака
5. раствор молибдата аммония (молибденовая жидкость)
6. 1% раствор (нейтральный) нитрата аммония или калия.
7. 0,02% водный раствор метилового оранжевого
8. титрованный раствор азотной кислоты
9. раствор фенолфталеина
10. бюретки, колбы, мерные цилиндры, фильтры

Проведение работы

2 г стали помещают в коническую колбу на 250 мл и приливают к ней 45 мл азотной кислоты, разбавленной 1 : 2. Кислоту приливают небольшими порциями, так как реакция протекает бурно. Затем раствор нагревают до полного растворения стали.

К горячему раствору прибавляют раствор перманганата калия до появления устойчивого малинового окрашивания, на что требуется около 5 мл раствора. Раствор кипятят 5 мин и к горячему раствору для растворения выпадающего оксида марганца (IV) прибавляют по каплям раствор сульфата железа (II). После этого раствор еще кипятят 1 – 2 мин, охлаждают до 60 – 70 °С., нейтрализуют раствором аммиака до образования небольшого осадка гидроксида железа (III). Осадок растворяют в концентрированной азотной кислоте, которую прибавляют в раствор по каплям. Затем прибавляют еще 5 мл азотной кислоты. К прозрачному раствору, имеющему температуру около 60 -70 °С, приливают 30 мл раствора молибдата аммония. Смесь энергично взбалтывают в течение 1 – 3 мин до появления желтого осадка и оставляют стоять в течение 0,5 – 1 ч для более полного осаждения фосформолибдата аммония. Желтый осадок отфильтровывают через двойной фильтр с синей лентой, промывают колбу и осадок на фильтре 5% раствором нитрата аммония или нитрата калия до нейтральной реакции. Промытый осадок вместе с фильтром переносят в колбу, в которой проводилось осаждение, приливают 20 мл титрованного раствора щелочи и взбалтывают до тех пор, пока фильтр не распадется на волокна и желтый осадок полностью не растворится. Щелочь должна быть в небольшом избытке, на что указывает окраска фенолфталеина. При отсутствии окраски в раствор прибавляют еще 10 15 мл титрованного раствора щелочи. Затем в колбу прибавляют 20 мл свежепрокипяченной воды, обмыв стенки колбы водой, раствор титруют раствором азотной кислоты до исчезновения малиновой окраски.

Содержание фосфора в стали рассчитывают по формуле:

$$\%P = \frac{T_P(V - V_1 \cdot C) \cdot 100}{m}$$

T_P – титр раствора щелочи по фосфору

V – количество миллилитров раствора щелочи, взятой для растворения осадка

V_1 – количество миллилитров азотной кислоты, пошедшей на титрование избытка щелочи

C – соотношение между концентрациями щелочи и азотной кислоты

Рекомендуется, чтобы значение C было равно или приближалось к единице. Это соотношение находят путем титрования кислоты щелочью. Оно представляет частное от деления количества миллилитров щелочи на количество миллилитров кислоты.

Титр едкого калия по фосфору рассчитывается по формуле:

$$T_P = \frac{T_{\text{KOH}} \cdot 30,98}{1290,3}$$

Допустим, на титрование осадка фосформолибдата аммония пошло 10 мл едкого кали.

Тогда

$$\%P = \frac{T_P \cdot 10 \cdot 100}{m}$$

m - навеска стали

К осадку следует прилить не 10 мл щелочи, а некоторый ее избыток, например 25 мл. Для определения истинного количества щелочи, пошедшей на взаимодействие с осадком, из 25 мл щелочи нужно вычесть количество миллилитров щелочи, не вступившей в реакцию. Для этого вычитают количество миллилитров кислоты, пошедшей на титрование избытка щелочи, умноженное на соотношение между щелочью и кислотой.

Оформление результатов работы

Записать методику работы. Полученные цифровые данные занести в таблицу.

Навеска стали	Объем щелочи мл	Объем кислоты мл	Титр щелочи	Содержание фосфора %
---------------	--------------------	---------------------	-------------	-------------------------

--	--	--	--	--

Контрольные вопросы

1. Какое количество едкого кали нужно взять для открытия 0,003 г фосфора в виде фосформолибдата аммония?
2. Каков титр едкого кали по фосфору, если его титр равен 0,0072?
3. Почему осадок фосформолибдата аммония не титруют непосредственно щелочью, а щелочь прибавляют в избытке и избыток оттитровывают кислотой?

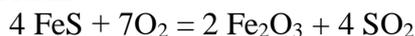
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

Определение серы в стали

Сера находится в сталях в виде сульфидов железа и сульфида марганца. Содержание серы в стали определяют объемным йодометрическим методом (метод сжигания), методом отгонки (в виде сероводорода) и гравиметрическим методом.

Объемный йодометрический метод определения серы заключается в сжигании навески стали в токе кислорода с последующим определением количества образующегося оксида серы (IV).

Оксид серы (IV) образуется при окислении сульфидов железа, марганца и некоторых других металлов, присутствующих в стали:



Оксид серы (IV) вместе с избытком кислорода поступает через сосуд с водой, где образуется сернистая кислота. Ее количество определяют титрованием раствором йода:



Содержание серы рассчитывается количества йода, пошедшего на титрование.

Точность метода 0,001%.

Цель работы: Определить в стали количество серы объемным йодометрическим методом.

Оборудование и материалы:

1. Баллон с кислородом.
2. Газометр.
3. Промывалка с серной кислотой.
4. Колонка с хлоридом кальция.
5. Печь на 1200 °С.
6. Фарфоровая трубка длиной 600 мм и диаметром 18-20 мм.
7. Прокаленные фарфоровые лодочки.
8. Бюретки с титрованным раствором йода (0,01н) в йодиде калия.
9. Водный раствор крахмала.
10. Крючки из медной проволоки, служащей для вдвигания лодочек и для вытаскивания их из трубки.
11. Термопара.
12. Два стеклянных цилиндра высотой 250 мм и диаметром 40 мм.
13. Аналитические весы.

Проведение работы

Схема установки для определения серы приведена на рисунке. Кислород из баллона поступает в промывалку 1, наполненную серной кислотой, и в колонку 2, наполненную хлоридом кальция. Промывалка одновременно является счетчиком пузырьков. Если в системе повышается давления кислород попадает в газометр и выходит через его воронку. С этой целью в газометр нужно наливать небольшое количество воды. Затем кислород поступает в

сжигательную трубку 8, где находится навеска стали. Образующийся оксид серы (IV) вместе с избытком кислорода проходит через раствор йода с крахмалом, находящийся в цилиндре 5. При сжигании стали образуется небольшое количество дыма, который мешает определению серы. Поэтому газовую смесь предварительно пропускают через U-образную трубку 6, наполненную ватой или асбестом.

Электропечь включают за 1 – 1,5 ч до работы, в течение этого времени температура постепенно доводится до 1200 °С.

На аналитических весах отвешивают 1 г анализируемой стали или 0,2 – 0,4 г чугуна (в виде стружки) и рассыпают навеску по дну лодочки. Одновременно в другую лодочку помещают около 1 г стальных стружек с известным содержанием серы. Аппаратуру проверяют на отсутствие сернистых соединений и других восстановителей. Для этого сначала в цилиндр наливают 6 мл воды, прибавляют несколько капель йода, крахмала и смесь перемешивают. Раствор должен быть окрашен в синий цвет. Одновременно готовят такой же раствор йода в другом цилиндре и оба цилиндра ставят рядом. Затем из баллона через систему пропускают ток кислорода. Электропечь в это время должна быть нагретой до 1200 °С. При пропускании кислорода через раствор йода не должно наблюдаться ослабления окраски по сравнению со стандартным раствором. Прекращают ток кислорода, вынимают пробку, быстро в середину трубки вдвигают при помощи проволочного крючка лодочку с навеской стандартной стали и трубку снова закрывают. Затем через трубку пропускают ток кислорода. Чтобы не исчезла окраска йода, необходимо все время из бюретки приливать титрованный раствор йода, следя за тем, чтобы окраска его в цилиндре равнялась окраске стандартного раствора. Процесс заканчивается, когда прекращается изменение окраски раствора йода. Лодочку вынимают при помощи крючка и помещают на асбестированную сетку.

Затем рассчитывают титр раствора йода, выраженный в граммах серы.

$$T_{I/S} = \frac{\%S \cdot m}{100 \cdot V_{I_2}}$$

V_{I_2} – объем раствора йода, пошедший на титрование оксида серы (IV), в миллилитрах;

m – навеска стали в гаммах;

$\%S$ – процент серы в стали

Находят количество серы в анализируемой навеске, т.е. определяют количество миллилитров йода, пошедшее на титрование оксида (IV), полученной при сжигании стали или чугуна.

$$\%S = \frac{T_{I/S} \cdot V \cdot 100}{m}$$

$T_{I/S}$ – титр раствора йода, выраженный в граммах серы;

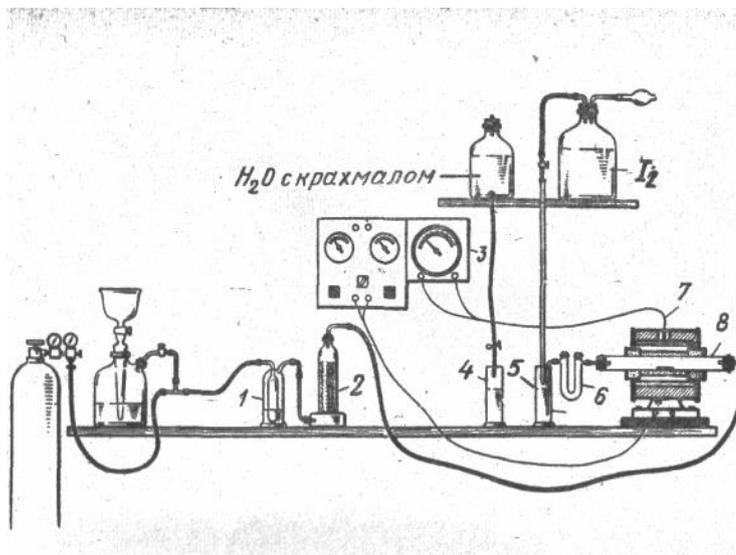
V – объем раствора, пошедший на титрование, в миллилитрах;

m – навеска стали или чугуна в граммах

Оформление результатов работы

Записать методику анализа. Результаты анализа оформить в виде таблицы.

Навеска стали (в г)	Объем йода (в мл)	Содержание серы в стали (в %)



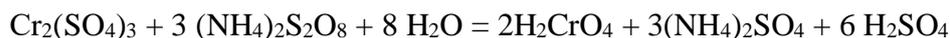
Контрольные вопросы

1. Определите титр йода по сере, если на титрование пошло 7,8 мл йода; навеска нормали имеет массу 0,853 г и содержит 0,02% серы.
2. Навеска стали 0,9500 г. на титрование оксида серы (IV), полученной при сжигании нормали, пошло 17 мл йода. Навеска нормали равна 1 г, а количество серы в ней 0,03%. Рассчитайте количество серы в анализируемой стали, если на титрование пошло 12 мл йода.
3. Как влияет сера, находящаяся в стали, на свойства стали?
4. С помощью, каких реакций серу удаляют из стали?

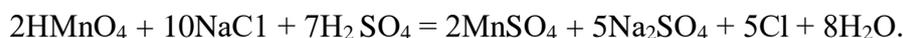
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

Определение содержания хрома в стали

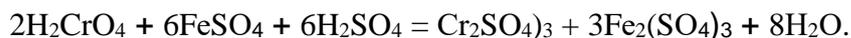
Одним из наиболее распространенных методов определения хрома в стали является серебрено-персульфатный метод. Сталь растворяют в кислоте и трехвалентный хром окисляют персульфатом аммония в присутствии ионов катализаторов серебра:



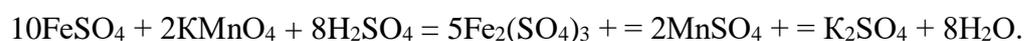
После окисления хрома происходит окисление двухвалентного марганца до марганцовой кислоты, которая окрашивает раствор в малиновый цвет. Появление этой окраски указывает на окончание процесса окисления хрома. Для разрушения марганцовой кислоты к раствору прибавляют небольшое количество раствора хлорида натрия:



Затем к раствору прибавляют избыточное количество титрованного раствора сульфата железа (II). При этом происходит восстановление хрома до трехвалентного состояния:



Избыток двухвалентного железа оттитровывают раствором перманганата калия:



Количество хрома в стали рассчитывают на основании количества двухвалентного железа, пошедшего на титрование шестивалентного хрома.

Для растворения стали используют смесь серной и фосфорной кислот. Фосфорная кислота с ионом трехвалентного железа дает бесцветное комплексное соединение.

Цель работы: серебряно-персульфатным методом определить количество хрома в стали.

Оборудование и материалы:

1. Смесь для растворения стали.
2. Нитрат серебра (0,6 %-й раствор).
3. Персульфат аммония (15 %-й раствор).
4. Азотная кислота (плотность 1,4 г/мл).
5. Соль Мора (титрованный раствор).
6. Перманганат калия (титрованный раствор).
7. Хлорид натрия (5 %-й раствор).
8. Бюретка, колбы, пипетка (на 25 мл).

Проведение работы

Навеску стальной стружки (1 г) растворяют при нагревании в 50 мл смеси для растворения стали в конической колбе емкостью 500 мл (тяга!). Карбиды, находящиеся на дне колбы, и двухвалентное железо окисляют концентрированной азотной кислотой, которую по каплям приливают к горячему раствору (до прекращения выделения оксидов азота). Раствор кипятят до удаления оксидов азота и прибавляют к нему 100 мл дистиллированной воды, 5 мл раствора нитрата серебра и 15 мл персульфата аммония. Раствор выдерживают некоторое время при 60-80°C, а затем нагревают до кипения и выдерживают в горячем состоянии до полного разрушения персульфата аммония, что узнается по прекращению выделения пузырьков кислорода. Затем к раствору при кипячении прибавляют 5-10 мл раствора хлорида натрия до исчезновения малиновой окраски марганцовой кислоты. На дно колбы выпадает белый осадок хлорида серебра. При высоком содержании марганца в стали осадок иногда бывает окрашен в коричневый цвет за счет оксида марганца (IV). В этом случае раствор необходимо прокипятить еще некоторое время.

Подготовленный раствор снимают с электроплитки, прибавляют к нему около 250 мл холодной дистиллированной воды и, охладив до комнатной температуры, приливают к нему пипеткой 20-25 мл раствора соли Мора. После взбалтывания раствор должен иметь светло-зеленую окраску, без малейшего желтого оттенка. Что указывает на полное восстановление хромат-иона. Затем раствор титруют перманганатом калия до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего при взбалтывании в течение 1 мин.

После титрования устанавливают соотношение между раствором перманганата калия и раствором соли Мора. Для этого в колбу с оттитрованным раствором, где проводилось определение хрома, прибавляют пипеткой 10-20 мл раствора соли Мора и титруют перманганатом калия до появления устойчивой розовой окраски.

Количество хрома в стали (Cr, %) рассчитывается по формуле:

$$Cr = \frac{T_{KMnO_4Cr} (V \cdot C - V_1) \cdot 100}{m},$$

где T_{KMnO_4Cr} - титр раствора перманганата калия, выраженный в граммах хрома; V - объем раствора соли Мора, добавленной для восстановления шестивалентного хрома, мл; V_1 - объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование избытка соли Мора, не вступившей в реакцию с шестивалентным хромом, мл; C - соотношение между растворами соли Мора и перманганата калия (оно равно числу мл раствора перманганата калия, пошедшего на титрование, соли Мора, деленному на число мл раствора соли Мора); m - масса образца, г.

Оформление результатов работы

Записать методику выполнения работы. Полученные при анализе данные занести в таблицу 2.1.

Таблица 2.1

Навеска стали, г	Объем раствора соли Мора, мл	Объем раствора перманганата калия, мл	Соотношение Fe^{2+}/MnO_4^{-1}	Содержание хрома в стали, %

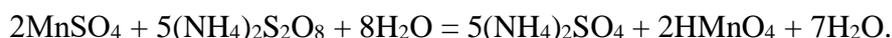
Контрольные вопросы и задачи

1. В чем заключается метод перманганатометрии?
2. Почему появление малиновой окраски указывает на полноту окисления хрома?
3. Насколько изменятся результаты анализа при окислении хрома, если не удалить марганцовую кислоту хлоридом натрия?
4. Что такое хромовая смесь и что происходит при ее нагревании? Написать уравнения реакции.
5. Для чего после растворения стали в смеси кислот к раствору прибавляют небольшое количество азотной кислоты? Как может измениться результат анализа, если азотная кислота не будет добавлена?
6. Определите содержание хрома в стали, если в раствор было прибавлено 25 мл соли Мора и на титрование ее избытка пошло 2 мл перманганата калия, 1 мл которого открывает 0,001762 г хрома. На титрование 20 мл соли Мора пошло 19 мл перманганата калия. Навеска стали равнялась 0,85 г.
7. При промышленном получении медного купороса медный лом окисляется при нагревании кислородом воздуха и полученный оксид меди (II) растворяется в серной кислоте. Вычислите теоретический расход меди и 80 %-й серной кислоты на 1 т $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
8. Почему происходит неполное осаждение малорастворимого $BaCrO_4$ при взаимодействии растворов $BaCl_2$ и $K_2Cr_2O_7$? Написать уравнения реакций. Что следует добавить к этой системе: для практически полного осаждения $BaCrO_4$ и для предотвращения его образования?
9. Какую массу сплава феррохрома надо прибавить к стали массой 60 кг, чтобы массовая доля хрома в стали составила 1 %? Массовая доля хрома в феррохроме равна 0,65.
10. Сколько ферросплавов нужно для получения в дуговой электропечи 650 т стали, если степень использования ферросплавов 90 %, массовая доля легирующих металлов в каждом 50 %?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7

Определение содержания марганца в стали

Одним из наиболее распространенных и быстрых методов определения марганца в стали, при его содержании не более 1,5 %, является персульфатный метод. Сталь растворяют в смеси серной и фосфорной кислот и двухвалентный марганец окисляют персульфатом аммония в присутствии ионов серебра в качестве катализатора до марганцовой кислоты:



Ионы серебра осаждают также ионы хлора, которые могут присутствовать в кислотах в виде следов. Их присутствие мешает окислению марганца, так как ионы хлора в кислой среде являются восстановителем по отношению к семивалентному марганцу.

Полученный раствор титруют раствором тиосульфата натрия. В результате сложной реакции происходит восстановление марганцовой кислоты до соли двухвалентного марганца, и вследствие этого раствор обесцвечивается.

Сталь растворяют в смеси серной и фосфорной кислот. Фосфорная кислота дает с ионом трехвалентного железа бесцветное комплексное соединение и поэтому предупреждает появление бурой окраски, вызываемой ионом трехвалентного железа.

Взаимодействие марганцовой кислоты с тиосульфатом носит сложный характер. Поэтому титр тиосульфата устанавливают по навеске стали с известным содержанием марганца.

Цель работы: определить количество марганца в стали.

Оборудование и материалы

1. Смесь для растворения стали,
2. Азотная кислота (плотность 1,4 г/мл).
3. Персульфат аммония (15 %-й раствор).
4. Тиосульфат натрия (раствор).
5. Бюретка, колбы, пипетка (на 25 мл).

Проведение работы

Навеску стали (0,1-0,2 г) растворяют при нагревании в 25 мл смеси кислот в колбе на 150 мл (тяга!). Колбу нагревают на асбестовой сетке. Раствор при этом кипятить не следует. После растворения на дне колбы остается небольшой осадок карбидов. Для окисления карбидов к раствору прибавляют по каплям азотную кислоту. Для удаления оксидов азота раствор еще некоторое время нагревают. Затем к раствору прибавляют 40 мл теплой дистиллированной воды и около 10 мл раствора персульфата аммония. Раствор некоторое время выдерживают горячим, а затем нагревают до начала закипания. Если розовая окраска не появится, то к раствору приливают ещё около 3-5 мл персульфата аммония. После окисления марганца и появления розовой окраски марганцовой кислоты раствор снимают с плитки, несколько раз взбалтывают и оставляют стоять до прекращения выделения пузырьков кислорода из персульфата аммония. Затем его охлаждают и титруют раствором тиосульфата натрия до исчезновения розовой окраски.

Одновременно в тех же условиях проводят анализ стали с известным содержанием марганца. По количеству мл раствора тиосульфата натрия, пошедшего на второе титрование, определяют титр раствора тиосульфата натрия по марганцу. Количество марганца пропорционально количеству мл раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование. Его количество (Mn, %) рассчитывается по формуле:

$$\text{Mn} = \frac{V_1 \cdot \% \text{Mn}_{\text{эт}}}{V_2},$$

где $\% \text{Mn}_{\text{эт}}$ ~ содержание марганца в эталоне, %; V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование марганца в анализируемой стали, мл; V_2 - объем раствора тиосульфата, пошедшего на титрование марганца в стали известного состава, мл.

Количество марганца в стали можно определить по формуле?

$$\text{Mn} = \frac{T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{Mn}) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \%}{m} \cdot 100;$$

$$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{Mn}) = \frac{\% \text{Mn} \cdot m}{100 \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}.$$

Оформление результатов работы

Записать методику выполнения работы. Полученные при анализе данные занести в таблицу 1.

Таблица 1

Навеска стали, г	Объем тиосульфата натрия, израсходованного на титрование образца, мл	Содержание марганца в стали, %

Контрольные вопросы и задачи

1. Почему, зная количественное содержание тиосульфата натрия в растворе, нельзя рассчитать его титр по марганцу?
2. Для чего к серной кислоте, применяемой для растворения навески, прибавляют фосфорную кислоту? Какую роль она играет при титровании марганцовой кислоты тиосульфатом натрия?
3. Можно ли проводить описанным методом анализ стали на марганец при более значительном содержании в ней хрома? В виде какого соединения будет находиться хром после окисления персульфатом аммония?
4. Напишите уравнение реакции тиосульфата натрия с марганцовой кислотой считая, что в результате основной реакции сера окисляется до шестивалентного состояния.
5. Почему иногда после титрования марганцовой кислоты полученный бесцветный раствор постепенно снова приобретает малиновую окраску? На какую неточность в работе это указывает? Какое из прибавляемых во время анализа веществ осталось неразложившимся?
6. Рассчитайте годовую производительность крупнотоннажного конвертора в слитках, если известно, что разовая загрузка в него металлической шихты - 275 т, продолжительность плавки - 45 мин, бракованные слитки составляют 7 % от массы шихты, конвертор работает 320 суток в году.
7. Имеется смесь металлического железа с оксидами железа (II) и железа (III). 1 г этой смеси обработали соляной кислотой и получили 112 мл (н. у.) водорода. Такие же 1 г смеси восстановили водородом и получили 0,215 г воды. Чему равна массовая доля оксида железа в смеси?
8. Имеются два стакана с одинаковым раствором соли MeCl_2 . В первый опустили железную пластинку, а во второй – кадмиевую. Через некоторое время масса первой пластинки возросла на 1 г, а второй уменьшилась на 6 г. Установите металл, входящий в состав соли.
9. Имеется 25 г смеси хлорида натрия и хлорида калия. К водному раствору этой смеси прибавили 0,5 моль нитрата серебра. Осадок отфильтровали, а в фильтрат опустили медную пластинку массой 100 г. Через некоторое время масса пластинки составила 101,55 г. Найдите массовые доли солей в исходной смеси.
10. Гептагидрат сульфата цинка смешали в молярном соотношении 5:1 с безводным сульфатом цинка. Такую смесь массой 10 г растворили в 50 мл воды. В полученном растворе выдержали до окончания реакции 10 г магниевой стружки. Какой объем воды следует выпарить из раствора, чтобы получить гептагидрат сульфата магния?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8

Моделирование процесса получения серной кислоты нитрозным способом

Окисление оксида серы (IV) при получении серной кислоты нитрозным способом осуществляется оксидом азота (IV). Ранее этот процесс проводился в больших свинцовых камерах в присутствии паров вод. Производительность была невелика, так как реакция шла в газовой фазе и камеры приходилось делать объемом в несколько сот кубических метров.

В современно башенном способе окислителем является нитроза и реакцию проводят в жидкой фазе, что резко повысило производительность аппаратуры. Нитроза образуется при растворении оксидов азота в серной кислоте.

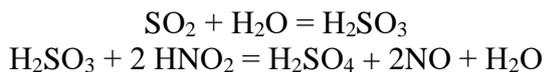


Нитроза представляет собой раствор нитрозилсерной кислоты в серной кислоте.

Нитрозилсерная кислота в растворе находится в равновесии с азотистой кислотой



При растворении оксида серы (IV) в нитрозе азотистая кислота окисляет сернистую кислоту до серной кислоты:



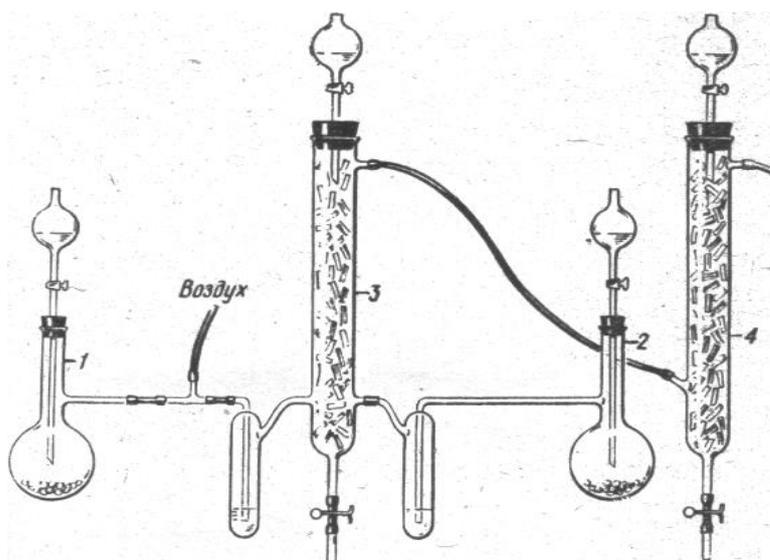
Цель работы: Лабораторное моделирование процесса получения серной кислоты нитрозным способом.

Оборудование и материалы:

1. установка для получения серной кислоты
2. медные или латунные стружки или медная проволока
3. концентрированная азотная кислота
4. сульфит или гидросульфит натрия
5. концентрированная серная кислота
6. 0,1 н. раствор щелочи
7. мерная колба на 250 мл, пипетка на 20 – 25 мл.

Проведение работы

Получение серной кислоты нитрозным методом проводят в установке, схема которой на рисунке



Оксид азота (IV) получают в колбе 1 взаимодействием 7 – 10 мл концентрированной азотной кислоты с медными стружками. Оксид серы (IV) получают в колбе 2 при взаимодействии 3 – 5 г сульфита или гидросульфита натрия (взвешивают с точностью до 0,01 г) с избытком серной кислоты (1 : 1), взятой в количестве 15 – 20 мл.

Газы проходят через промывалки с разбавленной серной кислотой и поступают в реактор, который выполняет роль продукционной башни. Приливать обе кислоты нужно небольшими порциями, лучше по каплям, чтобы получались примерно одинаковые объемы газов, о чем судят по количеству пузырьков, проходящих через промывалки. Реактор заполняют короткими стеклянными трубками, которые смачивают водой. В результате взаимодействия оксидов серы, азота и воды в реакторе образуется серная кислота.

Образующийся оксид азота (II) выходит из реактора и поступает в поглотитель, заполненный насадкой из нарезанных стеклянных трубок, которые смочены концентрированной серной кислотой.

В поглотитель должна поступать смесь равных объемов NO и N₂O₃. Поскольку в реакторе образуется оксид азота (II), для его окисления через тройник во время опыта вводят из газометра кислород отдельными порциями по 3 – 5 мл. Для того чтобы окисление оксида серы

(IV) и поглощение оксидов азота проходило наиболее полно, подачу газов нужно проводить медленно, примерно в течение 20 – 25 мин. Необходимо следить, чтобы из поглотителя не выходили оксиды азота. В противном случае нужно прекратить подачу газов в реактор, смочить насадку небольшим количеством серной кислоты, пропустить небольшое количество кислорода и только после этого продолжать синтез серной кислоты.

Во время работы нужно следить, чтобы оксиды азота и оксид серы (IV) поступали в реактор небольшими порциями, по одному пузырьку в 2 – 3 с. Наличие бурой окраски допустимо только в нижней части реактора. Если же весь реактор будет заполнен бурыми парами оксида азота (IV), то подачу оксидов азота нужно прекратить и несколько увеличить подачу оксида серы (IV).

После окончания работы небольшое количество образовавшейся серной кислоты нужно слить из реактора в стаканчик, промыть реактор 3 – 4 раза отдельными порциями воды, по 10 – 12 мл, сливая промывные воды в тот же стаканчик. Затем раствор серной кислоты перелить в мерную колбу на 200 или 250 мл, долить до метки водой и после перемешивая оттитровать 0,1 н раствором щелочи.

Рассчитать количество полученной серной кислоты. На основании массы взятого сульфита или гидросульфита натрия рассчитать выход серной кислоты. Для этого сначала нужно определить количество оксида серы (IV), которое образуется из взятой навески соли. В поглотителе остается нитрозо. Ее сливают в стаканчик и поглотитель промывают небольшим количеством серной кислоты, подготовив тем самым установку к следующему опыту.

Оформление результатов работы

Зарисовать установку, записать порядок работы и уравнения реакций. Заполнить таблицу.

Взято сульфита или гидросульфита (в г)	Количество серно кислоты		Выход (%)
	Получено (в г)	Должно получиться (в г)	

Контрольные вопросы и задачи

1. В одном случае для приготовления нитрозилсерной кислоты была взята концентрированная серная кислота, а в другом – разбавленная. В каком случае концентрация раствора нитрозилсерной кислоты будет выше?

2. Почему для нормальной работы продукционной башни нитрозо должна содержать воду?

3. Для синтеза серной кислоты в описанной выше установке было взято 3 г безводного сульфита натрия. Какое количество серной кислоты должно получиться теоретически?

4. Химический анализ показал наличие в серном колчедане 44% серы. Определите: а) сколько процентов в колчедане чисто сульфида железа; б) сколько из 1 т колчедана указанного состава получится оксида серы (IV) если при его обжиге в оксид серы (IV) переходит 98% серы.

5. Определите процентное содержание оксида серы (IV) в обжиговом газе, если в результате обжига получается оксид железа (III) и оксид серы (IV). При расчете необходимо учесть, что 3/11 всего кислорода расходуется на образование оксида железа (III), а 8/11 – на образование оксида серы (IV).

6. Какое количество оксида серы (IV) необходимо затратить по массе и объему для получения 1 т серной кислоты?

7. Какое количество обжигового газа, содержащего 7% оксида серы (IV) (по объему), необходимо затратить для получения 1 т серной кислоты, если степень использования оксида серы (IV) составляет 95%?

8. Сколько процентов SO_2 должен теоретически содержать обжиговый газ, если кислород воздуха полностью поступит в реакцию, а исходные вещества FeS_2 и ZnS не содержат примесей?

9. Степень использования оксида серы (IV) при получении серной кислоты составляет 95%. Определите расход оксида серы (IV) на 1 т кислоты, если обжиговый газ содержит 7 – 9%.

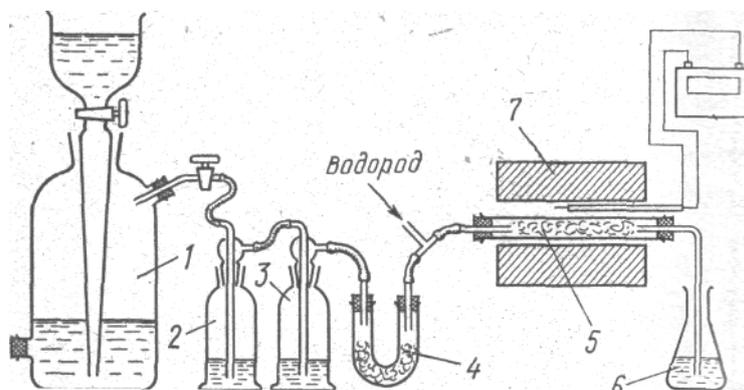
10. Сколько теоретически потребуется (кг и м^3) оксида серы (IV) для получения 1 т серной кислоты?

ЛАБОРАТОРНАЯ №9 Получение аммиака

Цель работы. Получить водный раствор аммиака. Познакомиться с методом получения азота из воздуха и электролитическим методом получения водорода. Определить выход аммиака по водороду.

Оборудование и материалы:

1. Трубчатая печь.
2. Газометр.
3. Поглотители кислорода (щелочной раствор пирогаллола и взвесь гидроксида железа (II)).
4. Фарфоровая или кварцевая трубка с железным катализатором.
5. U-образный осушитель с гидроксидами калия и натрия.
6. Источник водорода (электролизер, аппарат Кипа).
7. Термопара с пирометрическим гальванометром.
8. Поглотитель для аммиака.
9. Раствор метилового оранжевого.
10. 0,01 н раствор соляной кислоты.
11. Бюретка для титрования.



- 1 – газометр с воздухом
- 2 – промывалка с щелочным раствором пирогаллола
- 3 – промывалка со взвесью гидроксида железа (II)
- 4 - U-образная трубка с едким кали
- 5 – трубка с катализатором
- 6 – приемник с водой
- 7 – электропечь

Проведение работы

Азот получают, пропуская воздух из газометра 1 через промывалки 2 с щелочным раствором пирогаллола и через взвесь гидроксида железа (II). Для приготовления раствора пирогаллола берут 10 – 15% раствор щелочи, наливают ее в промывную склянку и туда же всыпают при взбалтывании пирогаллол до насыщения. Наличие некоторого количества пирогаллола на дне промывалки не мешает работе. Склянку после приготовления раствора

нужно тут же закрыть. Следы кислорода, не поглощенные пирогаллолом, взаимодействуют с гидроксидом железа (II). Для его приготовления в склянку 2 наливают теплый насыщенный раствор хлорида железа (II) или соль Мора, приливают раствор щелочи и тут же склянку закрывают. Гидроксид железа (II) очень активен по отношению к кислороду. Для осушки азот пропускают через твердый гидроксид калия или натрия. При использовании для осушки азота растворов серной кислоты или едких щелочей возможно искажение результатов опыта, так как при пробулькивании газа через растворы указанных осушителей возможен их захват газом в виде мельчайших брызг.

Осушенный азот смешивается с водородом и поступает в фарфоровую или кварцевую трубку с катализатором.

При проведении работы вначале через трубку с катализатором 5 пропускают некоторое количество азота, затем печь нагревают до 480 °С и, продолжая пропускать азот, включают электролизер, заметив время. Напряжение на электролизере во время работы следует поддерживать постоянным (5 – 10 А). Количество пузырьков азота и водорода, пробулькивающих через промывалки, должно быть примерно одинаковым, т.е. азот берется в некотором избытке. В приемник с водой наливается вода с индикатором – метиловым оранжевым, который находится в щелочной форме, т.е. имеет розовую окраску. Для этого в приемник заранее приливают по каплям разбавленную уксусную кислоту. Смесь газов пропускают через нагретый катализатор до перехода окраски индикатора. После этого смесь газов пропускают еще в течение 10 – 15 мин., чтобы в приемнике накопилось некоторое количество раствора аммиака. Затем выключают электролизер и электрическую печь, замечают время и пропускают в течение 2 – 3 мин азот. Полученный раствор аммиака титруют 0,05 н раствором соляной кислоты до перехода окраски индикатора и рассчитывают его количество в граммах. Количество полученного аммиака небольшое, так как при атмосферном давлении в равновесии находится всего 0,4% аммиака.

Для нахождения выхода продукта по водороду вначале рассчитывают количество водорода, которое пропорционально электрохимическому эквиваленту водорода, времени и силе тока. Например, синтез длится 0,5 ч, через электролизер шел ток силой 10 А, тогда количество выделившегося водорода равно

$$\frac{10 \cdot 0,5 \cdot 1}{26,8} = 0,18(g)$$

Затем подсчитывают количество азота, которое могло бы вступить в реакцию с указанным количеством водорода. Выход аммиака подсчитывается как процентное отношение количества полученного аммиака к его количеству, которое могло бы получиться теоретически.

Оформление результатов работы

Зарисовать схему установки и описать ход работы. Рассчитать выход аммиака. Полученные данные оформить в таблицы.

Время опыта	Сила тока (в А)	Выделилось водорода (в г)	Выход аммиака (в %)

При отсутствии электролизера водород получают с помощью аппарата Кипа действием разбавленной серной кислоты (1 : 4) на цинк или действием щелочи (25 – 30 %) на алюминий или цинк. В первом случае водород будет загрязнен кислотой, а во втором – щелочью. Объясняется это тем, что когда пузырьки водорода лопаются на поверхности жидкости, образуются мельчайшие капли жидкости, которые увлекаются током газа. Загрязнение водорода кислотой может привести к нейтрализации полученного аммиака, а присутствие щелочи приведет к завышенному выходу аммиака. Для удаления из водорода загрязнителей рекомендуется его пропустить через фарфоровую трубку, наполненную битым фарфором и нагретую в трубчатой печи до 850 – 900 °С.

Выход аммиака рассчитывают по азоту. Для этого измеряют объем воздуха, поступившего в систему из газометра (газометр предварительно градуируется), и рассчитывают

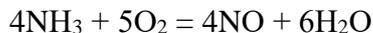
количество аммиака, которое теоретически должно получиться из азота, содержащегося в воздухе.

Контрольные вопросы и задачи

1. При медленном пропускании трех объемов аммиака и одного объема азота через слой порошкообразного железа, нагретого до 500°C , в отходящей газовой смеси находится около 0,4% аммиака. Сколько находится аммиака в газовой смеси, если через слой порошкообразного железа пропустить при указанных условиях чистый аммиак?
2. Сколько литров азота и водорода нужно взять для получения 1 г аммиака при нормальном давлении? Выход аммиака составляет 0,4%.
3. При 400°C и давлении 295 Па в равновесии с азотоводородной смесью находится 47% аммиака (по объему). Исходя из уравнения реакции определите количество аммиака, азота и водорода, находящихся при указанных условиях в 1 м^3 газовой смеси.
4. Колонна синтеза аммиака имеет производительность 200 т аммиака в сутки. Синтез проводится при 450°C и давлении в 300 ат. При этих условиях в газовой смеси находится 35,8% по объему аммиака. Определите, сколько получится аммиака за сутки и сколько водорода и азота вступит в реакцию.
5. Определите высоту колонны синтеза аммиака по следующим данным: производительность колонны – 165 т/сут, объемная скорость газа – 25500 ч^{-1} , концентрация аммиака на входе – 4 об., на выходе – 18 об. % , внутренний диаметр колонны – 0,85 м, коэффициент использования внутреннего объема – 35%, плотность аммиака – $0,771\text{ кг/м}^3$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10 Получение азотной кислоты

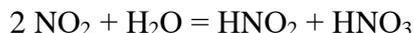
При окислении аммиака кислородом в присутствии определенных катализаторов можно получить оксид азота (II):



В промышленности катализатором служит сетка из платины; в лаборатории можно применять оксиды хрома, железа, кобальта, марганца, ванадия.

Окисление аммиака на платиновом катализаторе протекает с большой скоростью, примерно в 100 раз быстрее по сравнению со скоростью реакций при использовании других катализаторов, но водородные соединения серы и фосфора необратимо отравляют платиновый катализатор.

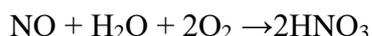
Получаемые в результате окисления аммиака нитрозные газы содержат до 10–11% оксида азота (II). Переработка нитрозных газов в азотную кислоту включает в себя две основные стадии: окисление оксида азота (II) кислородом воздуха до оксида азота (IV) и поглощение последнего водой:



Азотистая кислота в кислых растворах и при достаточной концентрации разлагается на азотистую кислоту и оксид азота (II):



При избытке кислорода в воздухе последний снова окисляется до оксида азота (IV) и азотной кислоты:



Цель работы: лабораторное моделирование получения разбавленной азотной кислоты окислением аммиака и определить ее выход.

Оборудование и материалы

1. Установка для получения азотной кислоты
2. Аммиак (12% раствор)
3. Гидроксид натрия (0,1н раствор)
4. Фенолфталеин (спиртовой раствор)
5. Приемник для улавливания оксидов азота

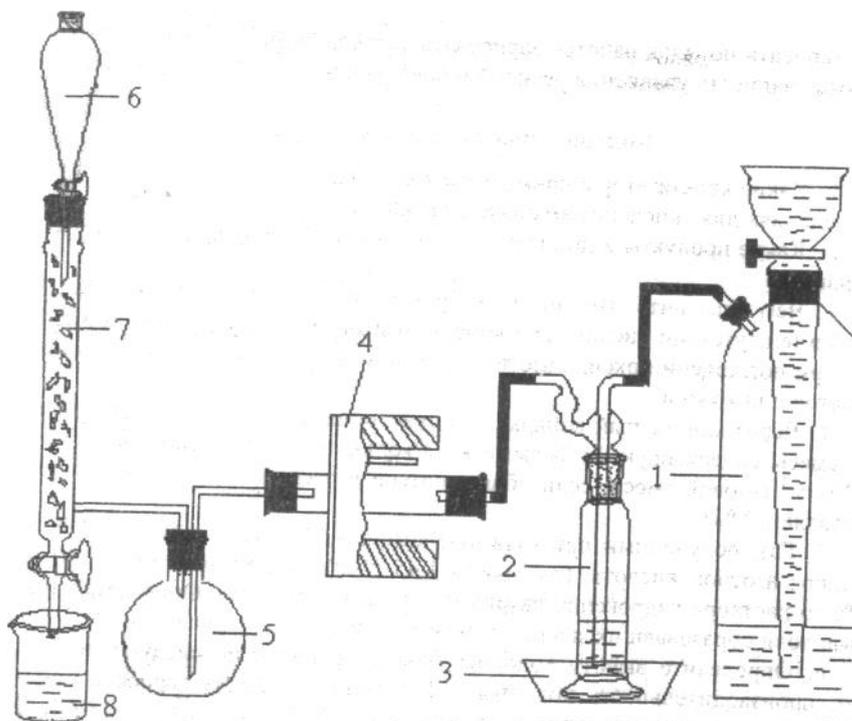
6. Газометр
7. Мерная колба на 200-250 мл

Проведение работы

Для получения азотной кислоты собирают установку, схема которой приведена на рисунке. Воздушно-аммиачную смесь получают просасыванием воздуха через колбу 2 с 12 % водным раствором аммиака. Для создания тока воздуха применяют газометр 1.

Сначала нагревают электропечь 4 до $750 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем пропускают через трубку с катализатором воздушно-аммиачную смесь. Через некоторое время приемник 5 наполняется бурыми парами оксида азота (IV). В В поглотитель 7 пускают воду (1 - 2 капли / с) из делительной воронки 6. Через 5 - 10 мин ток воздуха прекращают и азотную кислоту выливают из приемника в колбу 8.

По окончании работы приемник и поглотитель азотной кислоты промывают 2 - 3 раза дистиллированной водой (по 15 - 20 мл), сливают раствор полученной кислоты и промывные воды в мерную колбу на 200 - 250 мл и оттитровывают 0,1 н раствором гидроксида натрия.



Оформление результатов работы

1. Записать порядок работы,
2. зарисовать установку для получения азотной кислоты,
3. написать уравнения реакций.
4. составить принципиальную технологическую схему производства,
5. предложить метод анализа полученной кислоты,
6. оформить таблицу

NH ₃					HNO ₃			
V ₁ , мл	V ₂ мл	G ₁ г/мл	G ₂ г/мл	m NH ₃	m _{теор}	V ₃ мл	m _{прак}	η %

V₁ – объем раствора аммиака до реакции (40 мл)

V₂ - объем раствора аммиака после реакции

G_1 и G_2 – содержание аммиака в растворе до реакции и после реакции, соответственно

$m_{\text{теор}}$ - теоретически возможный выход азотной кислоты

V_3 - объем 0,1N раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование аликвоты раствора азотной кислоты

$m_{\text{прак}}$ – практический выход азотной кислоты

$$m_i = \frac{0,0063 \cdot V \cdot V_3}{V}$$

$V = 250$ мл – объем мерной колбы

$V = 25$ мл – аликвотная проба

0,0063 – масса азотной кислоты, эквивалентная 1 мл 0,1 N раствора гидроксида натрия

Контрольные вопросы

1. Через контактный аппарат для окисления аммиака пропустили газовую смесь, содержащую 11% аммиака. Сколько получится азотной кислоты из 20 м³ газовой смеси, если общие потери в расчете на азотную кислоту составляют 2%?

2. Газ, полученный при взаимодействии 9,52 г меди с 50 мл 81% раствора азотной кислоты (плотность 1,45 г/мл), при пропустили через 150 мл 20% раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл). Определите массовые доли образовавшихся в растворе веществ.

3. Составьте материальный баланс производства 1 т 85% азотной кислоты по следующим данным: на окисление ежечасно подается 137 тыс. м³ аммиачно-воздушной смеси, содержащей 12% аммиака, степень окисления аммиака – 0,53, степень адсорбции оксидов азота – 0,98, потери аммиака – 3 об. %, состав воздуха – 21 об% кислорода и 78 об.% азота.

Минеральные удобрения

Минеральные удобрения являются одним из важнейших для хозяйственной деятельности человека видов продукции химической промышленности.

Рост численности населения выдвигает перед всеми странами одну и ту же проблему – умелое управление способностью природы воспроизводить жизненные ресурсы и прежде всего продовольственные. Задача расширенного воспроизводства продуктов питания уже давно решается путем применения в сельском хозяйстве минеральных удобрений.

Классификация минеральных удобрений

Минеральные удобрения классифицируют по трем главным признакам - агрохимическому назначению, составу и свойствам.

По агрохимическому назначению удобрения подразделяют 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 относятся, например, известковые удобрения, применяемые для нейтрализации кислых почв, структурообразующие удобрения, способствующие агрегированию частиц тяжелых и суглинистых почв и др.

Прямые минеральные удобрения могут содержать один или несколько разных питательных элементов. По количеству питательных элементов удобрения подразделяют на простые (односторонние) 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 элемента. По числу главных питательных элементов комплексные удобрения подразделяют на двойные (например, типа NP или PK) и тройные (NPK). Последние называют также полными. Удобрения, содержащие значительные количества питательных элементов и мало балластных веществ называют концентрированными.

Комплексные удобрения, кроме того, подразделяют на смешанные и сложные. Смешанными называют механические смеси удобрений, состоящие из разнородных частиц. Если же удобрение представляет собой сложные соединения, являющиеся результатом химического взаимодействия, то они относятся к сложным.

Удобрения, предназначенные для питания растений элементами, стимулирующими их рост и требующиеся в малых количествах, называются микроудобрениями, а содержащиеся в них питательные элементы – микроэлементами. Такие удобрения вносят в почву в очень малых количествах. К ним относятся соли, содержащие бор, марганец, медь, цинк, и др. элементы.

По агрегатному состоянию удобрения подразделяют на твердые и жидкие (например, аммиачная вода, водные растворы и суспензии).

К физическим свойствам минеральных удобрений предъявляется ряд требований. Водорастворимые соли должны быть сыпучими, легко рассеиваться, не быть сильно гигроскопичными, не слеживаться при хранении, должны обладать такими свойствами, чтобы сохраняться в почве в течение некоторого времени, не слишком быстро вымываться дождевой водой и не сдуваться ветром. Этим требованиям в наибольшей степени отвечают крупнокристаллические и гранулированные удобрения. Гранулированные удобрения можно вносить на поле с помощью туковых машин и сеялок в количествах, строго соответствующих агрохимическим требованиям.

Эффективным свойством для уменьшения слеживаемости является обработка поверхности гранул поверхностно-активными веществами. В последние годы стали рассматриваться способы создания вокруг гранул специальных оболочек, которые с одной стороны предохраняют удобрение от слеживания, с другой – позволяют регулировать во времени процесс растворения питательных веществ в почвенных водах, т.е. создавать долговременно действующие удобрения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11

Получение сульфата аммония

Цель работы: лабораторное моделирование производства сульфата аммония.



План работы

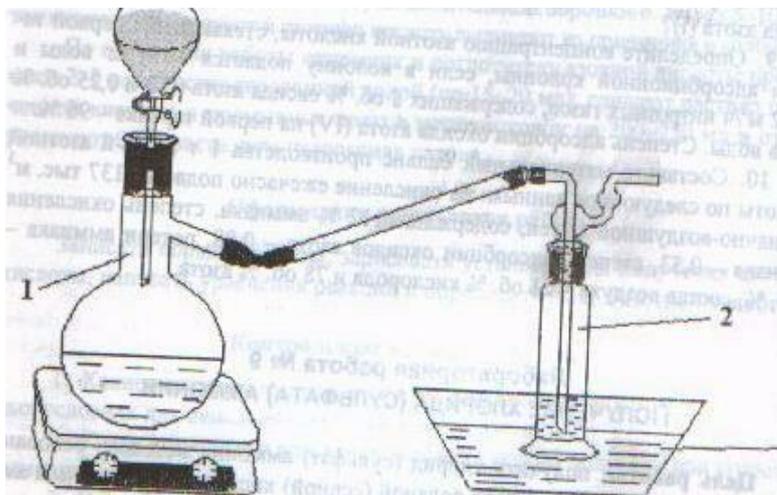
1. Проанализировать химизм и основные технологические принципы производства сульфата аммония
2. Составить операционную схему процесса
3. Составить принципиальную технологическую схему процесса
4. Оценить, по каким параметрам необходимо осуществлять технологический контроль производства.
5. Предложить метод анализа полученного продукта

Оборудование и материалы

1. Аммиак (25% раствор)
2. Серная кислота (10 % раствор)
3. Колба Вюрца, сатуратор, кристаллизатор
4. Фарфоровая чашка для выпаривания
5. Электрическая плитка.

Проведение работы

Для получения сульфата аммония собирают установку, согласно рисунку.



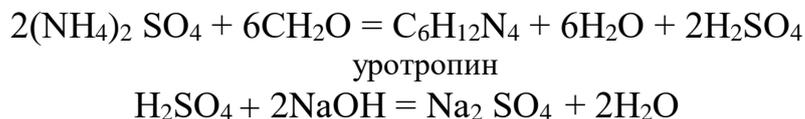
В колбу Вюрца 1 заливают 50 мл 25% -го раствора аммиака, в сатуратор 2 – 30 мл 10%-го раствора серной кислоты. Сатуратор помещают в кристаллизатор 3 с холодной водой. Колбу Вюрца плотно закрывают пробкой и начинают медленно нагревать. Выделяющийся в результате нагревания газообразный аммиак поступает в сатуратор, где реагирует с раствором серной кислоты, образуя сульфат аммония.

После прекращения выделения аммиака содержимое сатуратора выливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и выпаривают на электрической плитке. Охлажденную на воздухе до комнатной температуры фарфоровую чашку взвешивают и рассчитывают массу полученных кристаллов сульфата аммония.

Полученные кристаллы могут содержать примеси.

Определение содержания сульфата аммония в кристаллах.

Определение проводится формальдегидным методом. Навесу кристаллов 1 г, взятую на аналитических весах, растворяют в воде и количественно переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят до метки и перемешивают. К аликвоте раствора 25 мл, помещенной в коническую колбу для титрования, приливают градуированной пипеткой 2 мл раствора формальдегида и 2-3 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1 М раствором гидроксида натрия до устойчивой розовой окраски.



Оформление результатов работы

1. Рассчитать теоретически возможную массу сульфата аммония

$$m_{\text{д}} = \frac{M(\text{нйёё}) \cdot m_{\text{к}}}{M(\text{ёёнйёёду})} = \frac{132 \cdot m_{\text{к}}}{98}$$

$m_{\text{к}}$ – масса серной кислоты в абсорбере, в пересчете на 100% H_2SO_4

$$m_{\text{к}} = V \cdot G_{\text{к}}$$

$V = 15$ мл – объем кислоты в абсорбере

$G_{\text{к}}$ – содержание H_2SO_4 в растворе (г/мл), определенное по плотности (по таблице)

Практически полученная масса $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$:

$$m_{\text{г}} = \frac{0,0066 \cdot V \cdot V_1 \cdot m_1}{V_2 \cdot m_{\text{ёё}}} = \frac{0,066 \cdot m_1 \cdot V}{m_{\text{ёё}}}$$

0,0066 – пересчетный коэффициент – масса $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$, эквивалентная 1 мл 0,1М р-ра гидроксида натрия

$V = 250$ мл – объем мерной колбы

V_1 – объем 0,1М раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование, мл

$V_2 = 25$ мл – аликвотная проба на титрование

$m_{кр}$ – масса кристаллов в чашке

m_1 – навеска кристаллов, г

2. Рассчитать выход сульфата аммония
3. Сделать вывод.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №12

Получение простых веществ восстановлением оксидов. Получение металлов и сплавов металлотермическим методом

Оксидные и сульфидные руды – сырье для получения металлов и некоторых неметаллов. Сульфидные руды перед выделением металла переводят в оксидные. Для этого измельченную руду обжигают в присутствии кислорода воздуха.

При выделении простых веществ из оксидов учитывают физические и химические свойства исходных и получаемых веществ. Выбор восстановителя зависит от прочности оксидов, которая определяется значением их изобарно-изотермических потенциалов.

Наиболее прочными оксидами являются оксиды подгруппы скандия, магния и щелочноземельных металлов. Элементы, проявляющие разную степень окисления, образуют несколько оксидов. Наиболее прочные из них – оксиды, в состав которых входят элементы в низшей степени окисления. Поэтому возможность получения металла или неметалла из оксида определяется прочностью низшего оксида.

Реакции металлов с оксидами, протекающие с выделением теплоты, называются *металлотермическими*.

Применение в качестве восстановителей нашли наиболее активные по отношению к кислороду вещества: кальций, магний, алюминий, кремний. Реакции с участием этих восстановителей соответственно называются кальцито-, магнито-, алюмино-, и силикотермическими.

Характер протекающих реакций определяется количеством выделяющихся теплоты и температурами плавления получающихся продуктов. Если теплоты, выделяющейся во время реакции, не хватает, для нагревания получающихся продуктов выше температуры их плавления, то в результате реакции получается смесь оксида и металла. Это может быть при использовании в качестве восстановителя магния или кальция, оксиды которых плавятся при 2800 и 2570 °С. Получающиеся частички металла как бы изолированы тугоплавкими оксидами.

При восстановлении оксидов алюминием теплоты выделяется меньше, но оксид алюминия плавится при температуре 2050 °С, поэтому он при восстановлении многих оксидов получается в расплавленном виде. Большинство металлов имеют более низкие температуры плавления и большую плотность (по сравнению с оксидом алюминия), поэтому они плавятся и оседают на дно тигля. При охлаждении получается кусок металла, называемый корольком.

Таблица 1

Состав смеси оксидов при алюмотермическом получении сплавов

вар	Состав шихты	вар	Состав шихты
	11% CrO ₃ + 89% Cr ₂ O ₃	2	55% Co ₃ O ₄ + 45% TiO ₂
	37% MoO ₃ + 63% Cr ₂ O ₃	3	50% Fe ₂ O ₃ + 50% TiO
	37% Fe ₂ O ₃ + 63% Cr ₂ O ₃	4	60% Fe ₂ O ₃ + 40% TiO
	50%Co ₃ O ₄ + 50% Cr ₂ O ₃		60% V ₂ O ₅ + 40% TiO

		5	
	50% CoO + 50% Cr ₂ O ₃	6	55%NiO + 45%TiO
	55% NiO + 45% Cr ₂ O ₃	7	70%Mn ₃ O ₄ + 30%TiO
	75%Fe ₂ O ₃ + 25%B ₂ O ₃	8	70% MoO ₃ + 30% SiO ₂
	80% Fe ₂ O ₃ + 20%B ₂ O ₃	9	75%CuO + 25% SiO ₂
	75% V ₂ O ₅ + 25%B ₂ O ₃	0	80% V ₂ O ₅ + 20% SiO ₂
0	80%CoO + 20%B ₂ O ₃	1	80% NiO + 20% SiO ₂
1	85% Mn ₃ O ₄ + 15%B ₂ O ₃	2	90% Mn ₃ O ₄ + 10% SiO ₂

Количество выделившейся теплоты, рассчитанное на 1 г шихты, называется *удельным тепловым эффектом реакции* и обозначается *q*.

Состав двухкомпонентного сплава рассчитывают по формуле:

$$\%Mem_1 = \frac{\frac{Ar_2 \cdot n_2 \cdot \%Ok_2}{Mr_2}}{\frac{Ar_1 \cdot n_1 \cdot \%Ok_1}{Mr_1} + \frac{Ar_2 \cdot n_2 \cdot \%Ok_2}{Mr_2}} \cdot 100$$

Mr_1 и Mr_2 – молекулярные массы первого и второго оксидов;

Ar_1 и Ar_2 – атомные массы первого и второго металлов;

n_1 и n_2 – количество атомов в молекуле первого и второго оксидов;

$\%Ok_1$ и $\%Ok_2$ – процентное содержание первого и второго оксидов в шихте.

Практическая часть

Цель работы: Получить алюмотермическим методом один из металлов или двухкомпонентный сплав. Определить выход в процентах металла или сплава. Рассчитать теоретический состав сплава и удельный тепловой эффект реакции. Приготовить глиняный тигель для проведения реакции.

Оборудование и материалы:

1. Прокаленный оксид выбранного металла.
2. Порошкообразный алюминий.
3. Шамотный или глиняный тигель объемом 50 – 70 см³.
4. Пероксид бария.
5. Лента или проволока магния.
6. Подставка с песком.
7. Технохимические весы с разновесом.

Проведение работы:

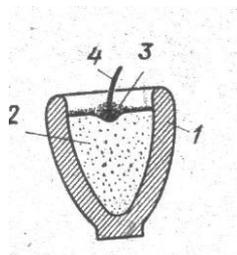
- Подготовка материалов.
- Отвешивание шихты.
- Осуществление реакции.
- Определение выхода продукта.

Для проведения опыта нужно взять 20 – 50 г сухих и измельченных оксидов, отдельные частички которых должны быть не более 0,5 мм. Если получают двухкомпонентный сплав, то количество оксидов берут с учетом данных таблицы. Число гамов алюминия рассчитывают в соответствии с уравнением реакции.

Вещества отвешивают на теххимических весах с точностью до 0,01 г, тщательно перемешивают шпателем на листе бумаги и пересыпают в тигель. Тигель помещают на слой песка. Верх шихты засыпают тонким слоем (1 – 2 мм) зажигательной смеси, которую составляют из 8 мас. ч. Пероксида бария и 1 мас. ч. Порошкообразного алюминия. Зажигательную смесь перемешивают и перетирают в ступке.

Смесь загорается от ленты магния, которую поджигают горелкой или лучиной. Вызвать реакцию можно и другим путем: зажечь ленту магния, зажав ее щипцами, и тут же бросить горящий магний на зажигательную смесь.

После охлаждения полученных продуктов тигель разбивают и королек металла или сплава, находящийся на дне тигля, отбивают молотком на бруске железа от шлака и взвешивают. Если при ударе королек раскололся, то собирают и взвешивают его кусочки.



- 1- тигель
- 2- шихта
- 3- зажигательная смесь
- 4 – лента магния

Для определения выхода продукта полученный металл взвешивают и на основании количества взятых оксидов проводят вычисления. Результаты опытов оформляют в таблице.

Состав смеси		Взято алюминия	Получено сплава (г)	Должно получиться сплава (г)	Выход сплава (%)	q реакции (в Дж/г)
в %	в граммах					

Контрольные вопросы

1. В результате реакции между оксидом хрома (III) и алюминием получается смесь, состоящая из оксида алюминия и мельчайших кусочков хрома. Металлический хром получается в виде куска только в том случае, если оксид хрома (III) предварительно нагреть до 500 – 600 °С. или добавить к нему определенное количество хрома (VI). Какую роль играет добавление оксида хрома (VI) в шихту или ее предварительный нагрев?

2. В результате алюмотермического восстановления оксида железа (III) получается (теоретически) по массе 54,42% железа и 45, 58% оксида алюминия. Определить: 1) среднюю удельную теплоемкость полученной смеси, если средняя удельная теплоемкость железа в пределах от 0 до 2500 °С равна 0,000878 Дж/г, а оксида алюминия 1,67 Дж/г; 2) количество теплоты, выделяющееся на 1 г смеси; 3) температуру горящего термита, если тепловые потери составляют 15%.

3. Сколько нужно взять алюминия для восстановления 50 г смеси, состоящей из 40% оксида железа (III) и 60% оксида хрома (III)? Сколько должно теоретически получиться феррохрома? Составьте материальный баланс.

4. Сколько выделиться теплоты при восстановлении алюминием 100 смеси оксидов, составленной из 50% оксида железа (III) и 50% оксида титана (IV).

5. Хромовая руда одного из месторождений имеет состав 60,91% Cr_2O_3 , 14,67% FeO , 8,28% Al_2O_3 , 11,51% MgO , 2,15% SiO_2 . Если к такой руде добавить 10% CrO_3 , то ее можно непосредственно восстанавливать алюминием без обогащения. Определите количество алюминия, необходимое для восстановления 1 т смеси руды с оксидом хрома (VI). Какой состав имеет феррохром, если в шлаке теряется 6% оксида хрома (III) и 1% оксида железа (II)? Какое количество феррохрома должно получиться из указанного количества исходных веществ? При ответе учтите, что оксиды кремния, магния, алюминия переходят в шлак.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №13

Получение стекла и испытание его свойств

Стеклом называется прозрачный, бесцветный или окрашенный сплав силикатов с кремнеземом, с неупорядоченной кристаллической решеткой, не изменяющейся от действия воздуха, воды и слабых кислот. В отличие от кристаллических веществ стекло не имеет определенной температуры плавления и на перевод стекла в жидкое состояние теплота почти не затрачивается. При охлаждении стекла происходит постепенное повышение его вязкости.

Вещества, образующие стекла, называются стеклообразователями. К ним относятся следующие оксиды: V_2O_5 , GeO_2 , SiO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , Al_2O_3 , V_2O_5 и некоторые другие. Оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}$ и ЭO могут входить в состав стекла, но в индивидуальном состоянии они стекло не дают. При образовании стекол сложного состава катионы металлов в степени окисления +1 и +2 располагаются в силикатной (или другой) решетке в соответствующих пустотах, не нарушая расположения атомов кремния и кислорода. Таким образом, стекла имеют своеобразный каркас, построенный из молекул стеклообразователя (SiO_2 , B_2O_3 и др.), в который входят ионы щелочных" или щелочноземельных металлов.

Свойства стекла определяются его составом. Например, BaO , GeO_2 , PbO повышают показатель преломления стекла (оптическое стекло), Al_2O_3 увеличивает механическую прочность (тарная посуда) и т. д. Многие оксиды, растворяясь в стекле, сообщают ему соответствующую окраску. В наибольших количествах готовится простое силикатное стекло, которое имеет примерный состав (оконное стекло) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$

Приготовление стекла включает следующие стадии:

1. дробление или помол оксидов и их просев;
2. дозировка оксидов;
3. перемешивание оксидов;
- 4 варка стекла.

В лабораторных условиях варку стекла удобно проводить в электрических печах. Особенно легко готовятся легкоплавкие стекла — свинцовые и борсвинцовые, так как для их изготовления требуются сравнительно невысокие температуры. На базе этих стекол можно легко приготовить и окрашенные стекла.

Цель работы: изучить сущность химических и физико-химических процессов варки стекла. Получить 10 г легкоплавкого окрашенного стекла и определить его химическую стойкость.

Оборудование и материалы:

1. Оксид свинца (II) (или сурик)
2. оксид бора (III) (или борная кислота)
3. Оксид кремния
4. Соляная кислота (0,01 н раствор)
5. Метиловый красный (0,1% раствор)
6. Набор красителей и глушителей стекла
7. Газовая горелка
8. Фарфоровые тигли небольшого размера
9. Фарфоровая ступка с пестиком
10. железная проволока

11. Водяная баня
12. Обратный холодильник
13. Металлическая пластинка
14. Конические колбы на 50 -100 мл и 250 мл

Проведение работы

Выбрав один из вариантов состава стекла (табл1), произвести расчет шихты, необходимой для получения 10 г стекла.

Если в качестве сырья берется борная кислота, то учитывается, что она содержит 56,45% B_2O_3 и 43,55% H_2O . При использовании в качестве сырья сурика Pb_3O_4 учитывается, что он содержит 97,66% PbO и 2,34% O_2 .

Взвешенную смесь сырьевых компонентов тщательно перемешивают, переносят в фарфоровый тигель, который помещают в кольцо штатива и нагревают на газовой горелке до тех пор, пока не пройдут все реакции силикатообразователя и стеклообразования. После этого, усиливая нагревание, дают возможность стекломассе осветлиться и приобрести однородность.

Для проверки готовности стекла делают пробу на провар. Для этого в стекломассу погружают металлическую проволоку, а затем, быстро удаляя ее, вытягивают стеклянную нить. Если нить не имеет утолщений (узелков), значит стекломасса проварилась и весь кремнезем растворился в расплаве силикатов.

Когда стекло будет сварено, примерно половину полученной массы каплями выливают на металлическую пластину и сохраняют для последующего испытания на химическую стойкость. Оставшуюся стекломассу используют для получения окрашенного стекла.

Таблица 1

Состав легкоплавких свинцово-бор-силикатных, свинцово-борных и свинцово-силикатных стекол

Состав (в %)			Температура плавления (в °С)
PbO	B_2O_3	SiO_2	
84,5	11,0	4,5	484
86,0	10,6	3,4	486
87,5	11,4	1,1	488
75,0	15,0	10	540
86,6	13,4	-	497
93,7	6,3	-	560
92,7	7,3	-	565
91,8	-	8,2	714
88,1	-	11,9	723

Для того чтобы варка стекла проходила успешно, выбирают те смеси (по указанию преподавателя), температура плавления которых примерно на 50—100 °С ниже температуры печи. Предварительно оксиды растирают в ступке и просеивают через сито с мелкими отверстиями так, чтобы размер частичек был не более 0,1 мм. Оксиды взвешивают на теххимических весах с точностью до 0,01 г и тщательно перемешивают на листе бумаги или в ступке. Затем 8—10 г смеси всыпают в тигель и помещают его в нагретую печь. Вследствие вспенивания расплавленная масса может перелиться через край тигля и испортить футеровку печи. Особенно вспенивание наблюдается при использовании борной кислоты. Полученная стекломасса должна быть совершенно однородной. Для этого ее выдерживают в расплавленном состоянии в течение 10—15 мин. Варка стекла ускоряется при перемешивании стекломассы проволокой. Однако если для этой цели применяется не платиновая проволока, а, например, железная, то стекло немного загрязняется оксидами железа. После окончания варки тигель вынимают из печи и стекло выливают на чистую железную или никелевую пластинку или керамическую плитку.

Варку 5—8 г наиболее легкоплавких стекол можно проводить и в стеклянных пробирках на пламени газовой горелки. 3—4 г стекла можно приготовить и на пламени спиртовки. Приготовление стекла на пламени газовой горелки занимает не более 5 мин. Нагрев нужно проводить до полного расплавления стекломассы. Затем ее быстро выливают на керамическую плитку или на чистый железный лист. Если для варки использовать обычные пробирки, то при вылипании стекло часто застывает на холодных стенках пробирки. Поэтому нужно брать более короткие пробирки (длиной 4—5 см) и перед выливанием стенки пробирки необходимо прогреть. Если варка стекла проводится на пламени газовой горелки, то для приготовления стекла можно также взять небольшой фарфоровый тигель.

Для варки стекла оксид свинца PbO можно приготовить прокаливанием сурика, карбоната или нитрата свинца при 500 °С в течение 15—20 мин. Поташ и сода должны быть подсушены и прокалены при 500—600 °С. Хранить эти вещества нужно в плотно закрытых склянках. За неимением оксида бора для варки стекла можно воспользоваться борной кислотой. Поскольку она при нагревании сильно вспенивается, ее лучше перевести предварительно в оксид бора. Для этого борную кислоту прокаливают небольшими порциями (по 2—10 г) в платиновой или фарфоровой чашке при ~650 °С. Вязкую массу выливают на железную, никелевую или керамическую плитку. Остывшую хрупкую массу разбивают на кусочки. Дальнейшее обезвоживание нужно проводить небольшими порциями, по 2—3 г, в фарфоровой чашке или тигле при ~750 °С. За обезвоживанием необходимо все время наблюдать, так как вспенившаяся масса может вылиться из чашки и испортить муфель. Хранить оксид бора нужно в плотно закрытой склянке, так как он гигроскопичен. Порошок оксида бора, вводимого в шихту, готовят растиранием его в фарфоровой ступке. Ввиду того, что кусочки оксида бора при этом разбрасываются, на пестик нужно надеть лист бумаги, закрывающий ступку.

Приготовление окрашенного стекла.

Пользуясь таблицей 2, выбирают нужный оксид металла, рассчитывают его количество и, взяв навеску, высыпают в стекломассу, оставшуюся в тигле. Стеклomассу вновь расплавляют, осторожно перемешивают металлической проволокой, и дают время полностью окрашивающему оксиду раствориться в стекломассе.

Таблица 2

Важнейшие красители и глушители стекла,
примерные нормы их введения

Краситель	Количество оксидов (в %)	Окраска
FeO	0,2 - 0,3	Сине-зеленая
Fe ₂ O ₃	0,3 - 0,5	Желто-зеленая
CoO	0,003 - 0,1	Синяя
NiO	0,1 - 0,2	Сине-зеленая
CuO	0,1 - 0,2	Голубая до синей
Cr ₂ O ₃	0,05-0,1	Зеленая
Mn ₂ O ₃	0,01 - 0,05	Дымчато-красная
Ag(AgNO ₃)	0,1 - 0,3	Желтая
S	1 - 2	Черная
SnO ₂	5 - 6	Молочное стекло
Тальк	5 - 6	» »

Интенсивность окраски зависит от количества добавленного оксида. Для равномерного распределения краситель перетирают с шихтой, но его можно добавить и в сплавляемую массу при осторожном покачивании тигля или пробирки.

Серу для получения черного непрозрачного стекла нужно вводить после сплавления первых порций стекла прямо в жидкое стекло. Если же серу ввести в начале плавки, то она иногда выгорает.

В качестве красителей можно добавлять не только те оксиды, которые указаны в таблице, но также и другие. Вместо CoO , NiO можно брать любые оксиды кобальта и никеля, а также их соли, которые в условиях варки стекла разлагаются и переходят в оксиды с элементом в более низкой степени окисления. Вместо Mn_2O_3 можно брать MnO_2 и перманганат калия. Необходимо учесть, что Mn_2O_3 в условиях варки легко переходит в MnO , которая окрашивает стекло в желтоватый цвет. Поэтому с целью предупреждения восстановления Mn^{+3} полезно добавить в шихту 1—2 крупинки селитры.

Для варки стекла наиболее пригодны корундовые тигли, так как они не загрязняют стекло и термостойки. Варку стекла можно проводить и в фарфоровых тиглях, но они иногда трескаются. Если тигель развалится в печи или опрокинется, нужно немедленно выключить печь, снять для более быстрого охлаждения печи крышку и вынуть тигель. Расплавленное стекло сильно разъедает футеровку печи, а при попадании на спираль быстро выводит ее из строя. Поэтому стекло после охлаждения печи нужно полностью удалить. Тигель лучше ставить на подставку, сделанную из кирпича. Ее можно сделать и из обычной глины, которая после подсушивания и обжига приобретает необходимую механическую прочность.

Определение химической стойкости стекла

Полученное бесцветное стекло осторожно измельчают в фарфоровой ступке. Измельчение проводят так, чтобы по возможности образовались частица шарообразной формы. Для этого пестик должен ходить в ступке вкруговую, как бы окатывая частицы. Затем порошок стекла высыпают на лист плотной бумаги и, держа наклонно, дают возможность округлым частицам скатиться на чистый лист бумаги, а плоские частицы задерживаются на листе. Эту операцию повторяют три раза.

Аналогичным образом растирают в ступке небольшой кусок оконного или химического стекла.

2 г порошка всыпают в коническую колбу и трехкратным декантированием холодной дистиллированной водой отмывают от пыли. Промывные воды отфильтровывают, а зерна, попавшие на фильтр, вновь возвращают в колбу. Затем в колбу наливают 50 мл кипящей дистиллированной воды и наливают колбу в течение 1 часа на кипящей водяной бане.

Горячий раствор сливают в коническую колбу, не охлаждая, титруют 0,01 н раствором соляной кислоты в присутствии в качестве индикатора двух капель метилового красного.

Аналогично определяют расход соляной кислоты на титрование обыкновенного оконного стекла.

Пользуясь таблицей 3, определяют гидролитический класс полученного стекла и образца сравнения.

Таблица 3

Классы химической стойкости стекла

Гидролитический класс	Стекло	Количество израсходованного на титрование раствора 0,01 н соляной кислоты, мл
1	Неизменяемое водой	0,00-0,32
2	Устойчивое	0,32-0,65
3	Твердое (аппаратное)	0,65-2,80
4	Мягкое аппаратное	2,80-6,50
5	Неудовлетворительное	6,50 и больше

Оформление результатов работы

Записать состав шихты для получения наиболее легкоплавких стекол и методы их окраски. Описать методику приготовления стекла. Расчетные даны представить в виде таблицы.

Наименование сырьевых материалов	Состав шихты в %	Состав шихты для получения 10 г стекла, г	Переход в стекло (угар), г	Химическая стойкость стекла	
				Объем соляной кислоты, пошедшей на титрование, мл	Гидролитический класс стекла

Вопросы и задачи

1. Перечислите вещества, способные давать стекла.
2. Почему стекло иногда называют переохлажденной жидкостью?
3. Почему при медленном охлаждении расплавленного стекла оно иногда становится мутным?
4. Какие лучи поглощает стекло, окрашенное оксидом кобальта (II)?
5. Для чего перед изготовлением изделий из стекла расплавленную стекломассу несколько охлаждают?
6. Какую роль при изготовлении стекла выполняют осветители и глушители?
7. Сколько нужно взять кальцинированной соды, мела и кварцевого песка для приготовления 100 кг основного стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$?
8. Наиболее легкоплавким борвинцовосиликатным стеклом (температура плавления 484°C) является стекло следующего состава: PbO 84%, B_2O_3 11,5% и SiO_2 4,5%. Сколько нужно взять сурика (Pb_3O_4), борной кислоты и кварцевого песка для приготовления 10 г стекла указанного состава?
9. Для получения тугоплавкого стекла смесь поташа и известняка прокалили с кремнеземом. Выделившийся при этом газ был поглощен раствором гидроксида бария объемом 270 мл, в результате чего выпал осадок массой 9,85 г. Определите: объем газа, поглощенного баритовой водой; массовую долю и молярную концентрацию раствора гидроксида бария (плотность 1,10).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №14 Полукоксование твердого топлива

Цель работы: моделирование процесса низкотемпературного коксования (полукоксования) твердого топлива.

Полукоксованию подвергаются различные виды твердого топлива (бурый и каменный уголь, торф, сланцы). Выход продуктов зависит от температуры, степени измельчения топлива, давления, скорости нагрева. Выход смолы увеличивается с уменьшением скорости нагрева и размера частиц топлива.

План работы.

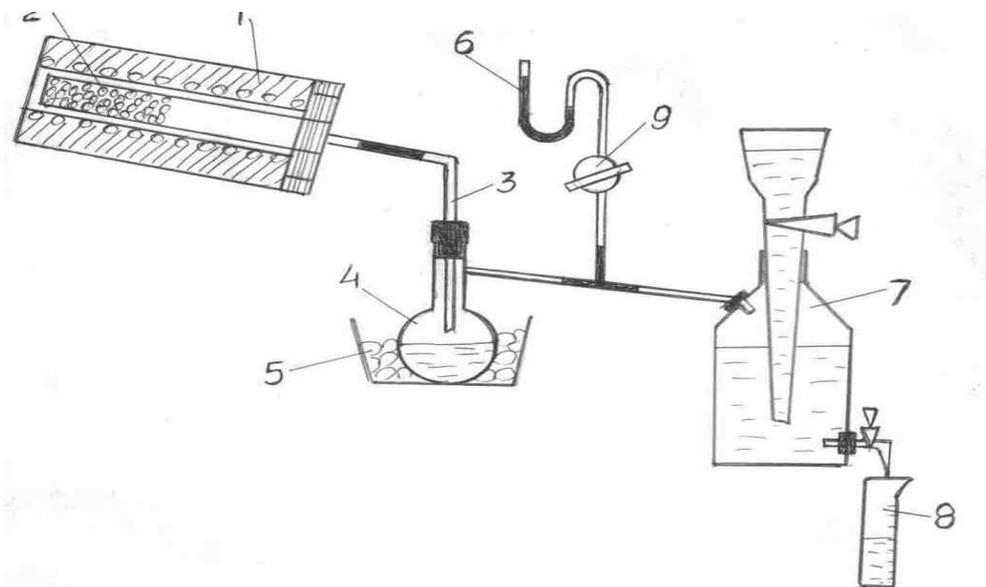
1. Проанализировать химизм и основные технологические принципы процессов коксования и полукоксования твердого топлива.
2. Составить операционную схему процесса полукоксования угля.
3. Составить принципиальную технологическую схему процесса.
4. Оценить перечень параметров, по которым необходимо вести контроль производства.
5. Предложить схему лабораторной установки для моделирования процесса.
6. Предложить методы анализа полученных продуктов и варианты их использования.

Работа состоит из двух частей:

- проведение полукоксования угля;
- анализ полученных продуктов.

Порядок работы.

Схема установки:



- 1 – электронагревательная печь;
- 2 – стальная реторта с углем;
- 3 – отводная трубка;
- 4 – колба Вюрца – приемник смолы;
- 5 – кристаллизатор с охлаждающей смесью льда с солью;
- 6 – манометр;
- 7 – газометр;
- 8 – мерный цилиндр.

Навеску угля 20 г, измельченного и просеянного (0,07-0,10 мм), помещают в реторту (не более $\frac{1}{2}$ объема!). завинчивают крышку реторты и затягивают болты, помещают в электропечь с термопарой, датчик температуры устанавливают на 510-550°C. Проверяют установку на герметичность, открыв кран 9 и плавно оба крана газометра. Если установка герметична вода из газометра перестанет вытекать через 2-3 мин. В противном случае проверить соединение, затянуть болты реторты, заменить асбестовую прокладку в реторте. Нагрев продолжают до тех пор, пока в приемнике не перестанут выделяться капли жидкости (~30 – 40 мин.). в процессе полукоксования в системе поддерживают небольшое разрежение сливом воды через кран газометра. По окончании процесса отключают нагрев печи, закрывают кран 9 и оба крана газометра. Замеряют объем газа в газометре, записывают атмосферное давление и температуру. После охлаждения реторты выгружают полукокк в предварительно взвешенную фарфоровую чашку и взвешивают на технических весах. Колбу – приемник охлаждают до комнатной температуры, тщательно вытирают снаружи и взвешивают. В колбе находится первичная смола и подсмольная вода. Содержание воды определяют азеотропной перегонкой в приборе Дина-Старка.

Для определения массы газа определяют его плотность, отбирая его из газометра во взвешенную колбу и взвешивая ее. Предварительно колбу тарируют по воздуху.

Результаты работы оформляют в виде таблицы материального баланса.

Приход		Расход	
Наименование	Масса, г	Наименование	Количество

			г	%
Уголь		Полукокс Смола Подсмольная вода Газ Потери		
ИТОГО		ИТОГО:		
:				

Для угля и полукокса определяют влажность, зольность, выход летучих веществ (см. лабораторные работы №№ 1,2)

Сформулировать выводы по работе.

Контрольные вопросы и задачи

1. Топливо как источник энергии и химическое сырье.
2. Виды топлива.
3. Коксование и полукоксование угля.
4. Происхождение и классификация твердого топлива.
5. Методы химической переработки твердого топлива: сухая перегонка, гидрирование, газификация.
6. Значение твердого топлива для расширения источников химического сырья и в энергетике.
7. Происхождение и классификация угля.
8. Проблемы дефицита коксующихся углей и методы ее расширения.
9. Подготовка сырья. Шихта.
10. Коксовая печь (РИВ-П) и коксовая батарея.
11. «Сухое» и «мокрое» тушение кокса.
12. Продукты коксования и полукоксования.
13. Переработка каменноугольной смолы и сырого бензола.
14. Переработка коксового газа. Производство водорода из обратного коксового газа.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №15

Получение уксусной кислоты из карбида кальция

Цель работы: лабораторное моделирование жидкофазной гидратации ацетилена и окисления ацетальдегида в уксусную кислоту.

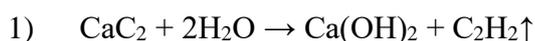
План работы:

1. Проанализировать химизм и основные технологические принципы производства уксусной кислоты из ацетальдегида.
2. Составить операционную схему производства.
3. Составить принципиальную технологическую схему производства.
4. Оценить, по каким параметрам необходимо осуществлять контроль производства.
5. Предложить схему лабораторной установки для моделирования процесса.
6. Предложить метод анализа полученной уксусной кислоты.

Ход работы

Опыт 1. Получение уксусной кислоты.

Ацетилен получают «мокрым» методом, разлагая карбид кальция водой:

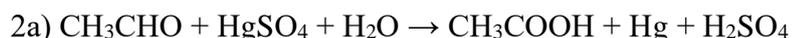


Реакция сильно экзотерична, для уменьшения ее скоростей разложения ведется не водой, а 10%-м раствором NaCl.

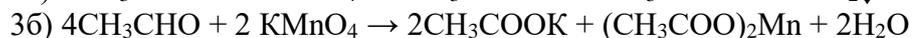
Жидкофазная гидратация ацетилена осуществляется по реакции Кучерова:



Реакция протекает при 70°C. Катализатор HgSO₄. Для предотвращения гидролиза HgSO₄ и для введения каталитического количества протонов в реакцию добавляется H₂SO₄. Побочная реакция:

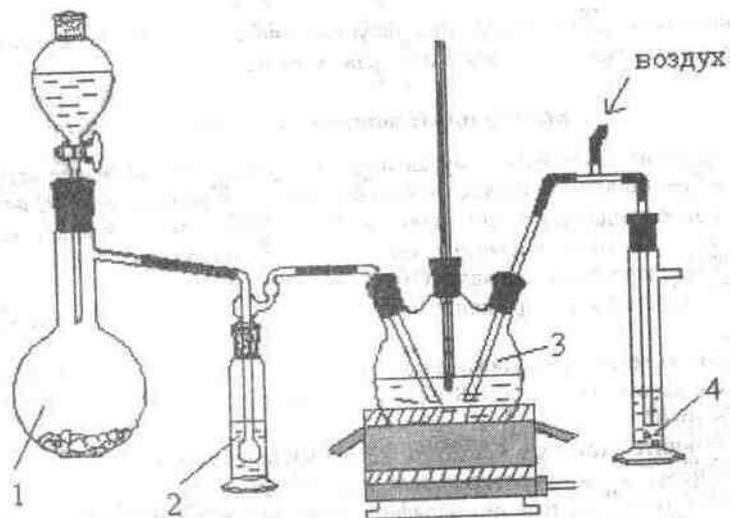


Ацетальдегид ($t_{\text{кип.}} = 20,8^\circ\text{C}$) отгоняется из реакционного пространства и вместе с парами воды поступает на третью стадию - окисление альдегида, осуществляемое кислородом воздуха или раствором KMnO₄ в нейтральной среде:



Схема

лабораторной



установки:

- 1 – колба с ацетиленом;
- 2 – промывная склянка;
- 3 – колба с сульфатом ртути;
- 4 – пробирка с раствором KMnO₄

Для получения уксусной кислоты собирают установку, схема которой приведена на рисунке. Ацетилен получают в колбе 1, приливая по каплям к карбиду кальция концентрированный раствор хлорида натрия. О количестве получаемого ацетилена судят по количеству пузырьков в промывной склянке 2. Ацетилен поступает в колбу 3 с насыщенным раствором сульфата ртути, где и происходит его гидратация и образование уксусного альдегида. Для предупреждения гидролиза сульфата ртути в колбу прибавляют 1-2 мл концентрированной серной кислоты. В случае отсутствия готового сульфата ртути его легко можно приготовить растворением оксида ртути (II) в серной кислоте.

Водный раствор сульфата ртути нагревают до 70°C и пропускают ацетилен. За температурой следят по показаниям термометра.

Уксусный альдегид, получающийся за счет гидратации ацетилена под влиянием катализирующего действия соли ртути, испаряется и поступает в пробирку 4 с разбавленным раствором перманганата калия, где происходит его окисление до уксусной кислоты.

Ацетилен следует пропускать в небольших количествах, около одного пузырька в секунду (в промывалке).

Пары альдегида перед поступлением в пробирку с перманганатом следует смешать с воздухом, который подается из газометра через тройник.

Опыт продолжают в течение 10 мин до исчезновения окраски перманганата калия и образования осадка оксида марганца (IV). После этого прекращают ток ацетилена и воздуха и отсоединяют пробирку с раствором уксусной кислоты.

Для отделения раствора уксусной кислоты от оксида марганца (IV) раствор отфильтровывают в пробирку. Наличие уксусной кислоты определяют по реакции с хлоридом железа (III) или по образованию уксусно-этилового эфира. Для этого к полученному раствору приливают раствор хлорида железа и нагревают. Появляется окраска напоминающая цвет крепкого чая.

Опыт 2. Анализ полученной уксусной кислоты.

По завершении опыта 1 содержимое склянки с 4 анализируют на содержание уксусной кислоты. Для этого содержимое склянки отфильтровывают от осадка MnO_2 и количественно переносят фильтрат в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой. Далее переносят в коническую колбу для титрования и оттитровывают 0,01М раствором NaOH до появления устойчивой розовой окраски.

По результатам работы рассчитывают выход уксусной кислоты: $\eta = \frac{m_{\text{ид.}}}{m_T} \cdot 100\%$.

Сформулируйте выводы по работе.

Контрольные вопросы и задачи

1. Производство и переработка ацетилена. Сравнительная оценка производства ацетилена из карбида кальция и углеводородного сырья.
2. Физико-химические основы и технологическая схема процесса окислительного пиролиза метана и электрокрекинга метана. «Закалка» продуктов реакции.
3. Производство ацетальдегида парофазной гидратацией ацетилена. Катализаторы процесса.
4. Механизм каталитической парофазной гидратации ацетилена. Технологическая схема процесса.
5. Альтернативные методы производства ацетальдегида. Производство ацетальдегида окислением этилена.
6. Переработка ацетальдегида в уксусную кислоту. Физико-химические основы и технологическая схема процесса.
7. Совмещенное производство уксусной кислоты и уксусного ангидрида.
8. При электрокрекинге природного газа (98% CH_4 и 2% об. N_2) в выходящем газе содержится 15% об. ацетилена. Рассчитать материальный баланс процесса на 1000 m^3 исходного природного газа без учета побочных реакций.
9. Рассчитать расходный коэффициент для технического карбида кальция в производстве ацетилена на 1 т C_2H_2 . Содержание CaC_2 в техническом карбиде кальция 83%, степень использования CaC_2 в производстве 88%.
10. При электрокрекинге метана получается газ состава (% мас.): ацетилен – 13,3; этилен – 0,9; метан – 27,5; H_2 – 48,4; высшие углеводороды – 9,9. определить состав газа (% мас.) после абсорбции ДМФА (не поглощаются CH_4 и H_2).
11. Рассчитать расходные коэффициенты по природному газу (98% об. CH_4) и кислороду для получения 1 nm^3 ацетилена методом окислительного пиролиза, если соотношение $CH_4:O_2 = 1:0,65$ (об.)
12. Рассчитать расходный коэффициент технического карбида кальция (85% мас. CaC_2) на производство 1 т уксусной кислоты, если выход на стадии гидролиза

карбида кальция – 97%, на стадии гидратации ацетилена – 95%, окисления ацетальдегида – 96%.

13. Рассчитать степень окисления ацетальдегида в уксусную кислоту, если 2% ацетальдегида вступает в побочные реакции, общая степень превращения ацетальдегида 98%; содержание ацетальдегида в исходном воздухе 99,5%.

14. Конверсия ацетилена в ацетальдегид по реакции Кучерова 50%; выход целевого продукта в расчете на превращенный ацетилен 90%, расход ацетилена на производство ацетальдегида 0,68 т/т. Определить расчетный коэффициент ацетилена на 1 т ацетальдегида и выход ацетальдегида.

15. Определить интенсивность окислительной колонны в производстве уксусной кислоты по 100%-ной кислоте, если ее производительность $2 \cdot 10^4$ т/год, высота – 16 м, диаметр – 0,9 м. объем охлаждающего змеевика в колонне 2 м^3 .

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Лабораторная работа № _____

- Название лабораторной работы
- Цель работы
- Оборудование и материалы
- Проведение работы
- Схема установки (прибора)
- Основная, побочная реакции, применяемый метод
- Расчеты и результаты работы
- Выводы
- Ответы на контрольные вопросы