

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Невинномысский технологический институт (филиал) СКФУ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Общая химическая технология»
для студентов очной формы обучения
направления подготовки
18.03.01 Химическая технология
Направленность (профиль) Технология неорганических веществ

Ставрополь 2022

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Общая химическая технология». Указания предназначены для студентов направления подготовки 18.03.01 Химическая технология.

Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

Составители

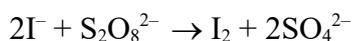
К.С. Сытко.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ИОДИД-ИОНА ПЕРСУЛЬФАТОМ

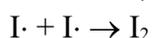
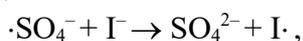
Цель занятия: измерить оптическую плотность раствора, построить кинетические кривые накопления йода в реакции и интегральным и дифференциальным методами определить порядки реакции по ионам йода и персульфата.

Теоретическая часть

Реакция окисления иодид-иона персульфатом в водном растворе протекает согласно следующему уравнению:



Механизм реакции включает три кинетически значимые стадии:



Первая стадия является медленной (лимитирующей), две последующие идут очень быстро. За ходом реакции удобно наблюдать по изменению концентрации выделяющегося йода. Поскольку раствор йода имеет соответствующую окраску, то в эксперименте измеряют оптическую плотность раствора в зависимости от времени.

Закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера устанавливает прямую пропорциональную зависимость между концентрацией вещества и измеряемой оптической плотностью в полосе его поглощения:

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \epsilon_{\lambda} Cl$$

где D - оптическая плотность; I_0 - интенсивность падающего света; I - интенсивность света, прошедшего через образец; ϵ_{λ} - коэффициент молярного поглощения (экстинкции) при длине волны λ ; C - концентрация вещества; l - толщина поглощающего слоя.

Коэффициент экстинкции ϵ_{λ} , измеряемый обычно в максимуме полосы поглощения, является молекулярной константой данного вещества. Закон Бугера-Ламберта-Бера выводится из предположения о независимости ϵ_{λ} от концентрации вещества, толщины поглощающего слоя и наличия в реакционной смеси других веществ. Поэтому фактически определение концентрации данного компонента связано только с измерением оптической плотности в его полосе поглощения.

В действительности есть области концентраций и интенсивности излучения, где эти предположения не выполняются. Кроме того, известно, что растворитель из-за взаимодействия с веществом смещает максимум полосы поглощения. Поэтому для определения концентрации веществ (в настоящей задаче йода) из данных по оптической плотности растворов пользуются градуировочными графиками, для чего измеряют оптическую плотность серии растворов вещества известной концентрации (градуировка предварительно выполняется сотрудником практикума и находится на «Рабочем столе» компьютера).

Задания

Общий вид установки представлен на рисунке 1.

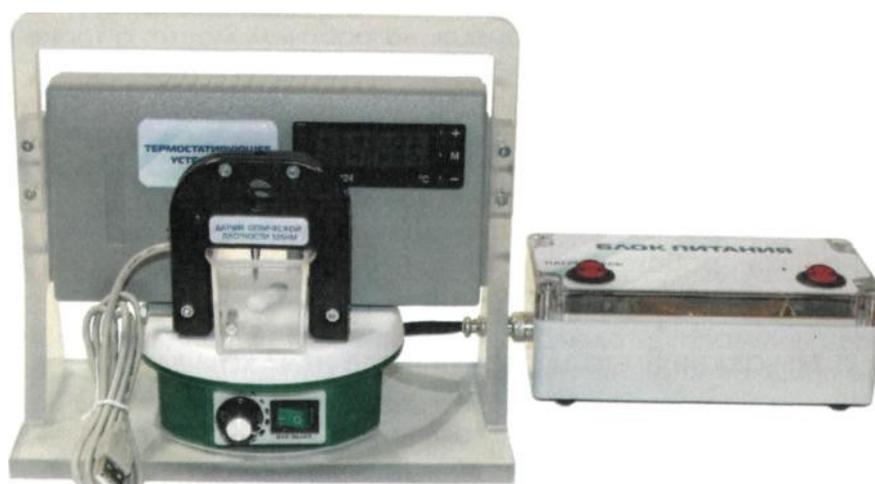


Рисунок 1 – Общий вид

1. Опыт проводится четыре раза с различными начальными концентрациями исходных веществ. Значения объёмов реагентов приведены в таблице 1.

2. Для первого опыта в мерную колбу на 100 мл налейте 10 мл 1 М раствора KI, доведите объём раствора дистиллированной водой до метки и перемешайте.

Таблица 1 – Объёмы и концентрации исходных растворов.

Рабочие растворы: $C(KI) = 1 \text{ М}$, $C((NH_4)_2S_2O_8) = 0.1 \text{ М}$

№	$V_0(KI)$, мл	$V_0((NH_4)_2S_2O_8)$, мл	$C_0(KI)$, М	$C_0((NH_4)_2S_2O_8)$, М
1	10	5		
2	20	5		
3	20	2		
4	10	2		

1. Подключите датчик оптической плотности ($\lambda = 525 \text{ нм}$) к компьютеру через USB-порт. Наденьте датчик на кювету, слегка закрепив его винтом. Не допускайте чрезмерной затяжки винта, т.к. это может привести к деформации кюветы. Кювету поместите на магнитную мешалку. Вылейте содержимое колбы в кювету, запустите процесс перемешивания.

2. Запустите программу «Цифровая лаборатория». Программа автоматически обнаружит датчик, на экране появится рабочее окно.

5. Настройте датчик оптической плотности.

1. Шприцем отберите 5 мл 0.1 М раствора $(NH_4)_2S_2O_8$. В строке окна измерений нажмите кнопку «Старт» и быстро вылейте в кювету из шприца раствор персульфата аммония. Когда оптическая плотность достигнет значения $0.5 \div 0.6$ или когда пройдёт 300 с, закончите опыт, нажав кнопку «Стоп».

2. Для сохранения данных нажмите кнопку «Файл» - «Сохранить», задайте название файла и путь его сохранения. В файле данные представлены в следующем виде: в первой колонке содержатся значения времени в секундах, во второй - значения оптической плотности.

в. Вылейте содержимое кюветы, промойте кювету с якорем магнитной мешалки водой, сполосните дистиллированной водой и промокните фильтровальной бумагой.

9. Повторите эксперимент ещё три раза, используя значения объёмов растворов, приведённые в табл. 1. Рассчитайте концентрации исходных веществ в растворе с учётом разбавления и запишите их в таблицу 2.

Содержание отчета

Для расчёта порядка реакции по персульфату необходимо построить график зависимости концентрации персульфата от времени. Для этого сначала по прилагаемому градивочному графику (выдает преподаватель) на основании значений оптической

плотности рассчитайте концентрацию выделившегося йода. Затем рассчитайте текущую концентрацию персульфата по разности между исходной концентрацией персульфата C_0 $(NH_4)_2S_2O_8$ и концентрацией выделившегося йода. Таким образом, обработайте данные всех кинетических опытов.

Постройте графики зависимости концентрации персульфата от времени для всех четырёх опытов в Excel или другом графическом редакторе.

Порядок реакции по персульфату можно определить двумя способами.

1) В интегральном методе (методе подстановки) необходимо линеаризовать полученные кинетические кривые и определить коэффициент корреляции. Сначала проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $C(S_2O_8^{2-}) = A + Bt$, соответствующей нулевому порядку ($\alpha=0$). Запишите значения коэффициента корреляции в таблицу 2.

Затем проведите линеаризацию кинетических данных в полулогарифмических координатах $C(S_2O_8^{2-}) = A + Bt$, соответствующих первому порядку реакции по персульфату ($\alpha = 1$).

Коэффициенты корреляции для $\alpha = 1$ также запишите в табл. 2.

Аналогичным образом проведите линеаризацию кинетических кривых в координатах

$\frac{1}{C(S_2O_8^{2-})}$, что соответствует второму порядку по персульфату. Коэффициенты корреляции для $\alpha = 2$ занесите в табл. 2

Таблица 2 – Значения коэффициентов корреляции при определении порядка реакции методом подстановки

№	Коэффициент корреляционной прямой линии	
	$\alpha=1$	$\alpha=2$
1		
2		
3		
4		

Установите порядок реакции по персульфату на основании сравнения полученных коэффициентов корреляции, выбрав те координаты, экспериментальные данные в которых линеаризуются наилучшим образом. Распечатайте все графики.

Обратите внимание, что из-за погрешности эксперимента и калибровочной кривой начальные значения концентрации персульфата могут превышать значение рассчитанной Вами исходной концентрации C . Отбросьте при обработке данных эти лишённые физического смысла значения.

2) Чтобы определить порядки реакции по персульфату и йодид-ионудифференциальным методом, на исходной кривой зависимости концентрации персульфата от времени приблизительно установите начальный участок, где концентрация персульфата зависит от времени линейно (примерно первые сорок точек). Проведите обработку данных на этом участке в виде линейной аппроксимации $C(S_2O_8^{2-}) = A + Bt$. Если коэффициент корреляции окажется низким, можно уменьшить длину начального линейного участка и провести повторную обработку данных. Значение коэффициента - B равно начальной скорости реакции по персульфату v_0 . Запишите полученные значения начальной скорости в таблицу 4. Распечатайте графики. Отметим, что скорость реакции по иодид-иону таким образом определить невозможно, т.к. KI берётся в избытке и его концентрацию можно считать постоянной.

Таблица 3 – Результаты кинетического эксперимента

№	$v_0(S_2O_8^{2-})$ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$\alpha(S_2O_8^{2-})$	$v(I^-)$	k
1				
2				

3				
4				
				$k = \dots \pm \dots$

Чтобы определить порядки реакции по персульфату α и иодид-иону β , запишите выражение для начальной скорости реакции

$$v_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = k C_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})^\alpha C_0(\text{I}^-)^\beta$$

и прологарифмируйте его

$$\ln v_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = \ln k + \alpha \ln C_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) + \beta \ln C_0(\text{I}^-). \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\ln v_{02} - \ln v_{03}}{\ln C_{02}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - \ln C_{03}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}$$

Если начальная концентрация персульфата одинакова в двух опытах (первом и втором), а концентрация иодид-иона изменяется, то из разности начальных скоростей реакции в первом v_{01} и втором v_{02} опытах можно определить порядок реакции β по I-:

$$\beta = \frac{\ln v_{01} - \ln v_{02}}{\ln C_{01}(\text{I}^-) - \ln C_{02}(\text{I}^-)}$$

Рассчитайте таким же образом величину β для опытов 3 и 4.

Если начальная концентрация иодид-иона практически не меняется, например, во втором и третьем (или первом и четвёртом) опытах, а концентрация персульфата является переменной, то из разности начальных скоростей реакции во втором v_{02} и третьем v_{03} (или первом v_{01} и четвёртом v_{04}) опытах можно определить порядок реакции α по $(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$

Запишите полученные значения порядков реакции по персульфату и иодид-иону в таблицу 3, округлив средние найденные величины порядков реакции до десятых долей. Подставьте полученные значения порядков реакции в выражение (1) и рассчитайте константу скорости реакции во всех четырёх опытах. Определённые значения константы запишите в таблицу 4. Найдите среднее значение константы скорости и её погрешность.

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Что называется скоростью гомогенной химической реакции?
2. Что называется порядком химической реакции? Чем порядок отличается от молекулярности?
3. Получите уравнения зависимости концентрации от времени для реакций разных порядков.
4. Получите уравнения для связи периода полураспада с исходной концентрацией в реакциях разного порядка.
5. Что такое катализ? Какими особенностями он обладает?

Повышенный уровень

1. Как меняется скорость реакции с увеличением концентрации реагирующих веществ?
2. Что такое порядок химической реакции, какие способы его определения Вам известны?
3. Что такое энергия активации? Какие частицы являются активными?
4. Как найти энергию активации?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

- 1 Кондауров, Б.П., Александров, В. И., Артемов, А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. – М.: Академия, 2012.

2 Общая химическая технология. Методология проектирования химических процессов: учебник/ под ред. Х. Э. Харлампи. – СПб.: Лань, 2013

Дополнительная литература:

- 1 Зимон, А. Д. Коллоидная химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон ; - Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ Учебное пособие для студентов вузов- М.: Химия, 2002 г.-688с.
- 2 Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.С.. Общая химическая технология. Учебник для технических вузов.- М.: ИКЦ "Академкнига". 2003.-520с.
- 3 Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя- Спб.: "Иван Федоров", 2002.-240с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ИОНА ТРИОКСАЛАТОМАНГАТА (III)

Цель занятия: измерить оптическую плотность раствора, построить кинетические кривые реакции разложения при разных температурах; определить начальные скорости, константы скорости и периоды полупревращения при этих температурах; рассчитать энергию активации реакции тремя методами.

Теоретическая часть

Комплексный ион $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ в кислой среде разлагается по реакции:

$$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + 2.5\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2.5\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{CO}_2.$$

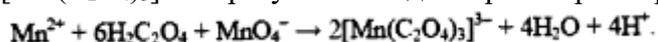
Реакция имеет первый порядок, константа скорости может быть записана в виде

$$k_1 = (1/t) \ln (C_0/C(t)),$$

где C_0 – начальная концентрация иона,

$C(t)$ – его концентрация к моменту времени t .

Исходный комплекс $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ образуется в водном растворе по реакции



Раствор, который содержит этот ион, окрашен в бурый цвет, а раствор с продуктами разложения является бесцветным. Поэтому для изучения кинетики разложения $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ может быть использовано измерение оптической плотности раствора в зависимости от времени.

Задания

Общий вид установки представлен на рисунке 2.



Рисунок 2 – Общий вид

1. Эксперимент проводится с одинаковыми начальными концентрациями реагентов, но при четырёх разных температурах: комнатной, 30, 40 и 50°C.

2. В мерную колбу на 100 мл налейте 5 мл 0.1 М раствора $MnSO_4$, 3.5 мл 1 М раствора $H_2C_2O_4$, доведите объём раствора дистиллированной водой до метки и перемешайте.

3. Проведение эксперимента осуществляется при комнатной температуре.

4. Запишите в таблицу 4 значение комнатной температуры, при которой проводится эксперимент.

1. Подключите датчик оптической плотности ($\lambda = 405 \text{ nm}$) к компьютеру через USB-порт. Подключите термостатирующее устройство. Блок питания термостата включите в сеть. Наденьте датчик оптической плотности на кювету, слегка закрепив его винтом.

2. Не допускайте чрезмерной затяжки винта, т.к. это может привести к деформации кюветы. Вылейте содержимое колбы в кювету, запустите процесс перемешивания.

3. Запустите программу «Цифровая лаборатория». Программа автоматически обнаружит датчики.

4. Настройте датчик оптической плотности.

5. Шприцем отберите 1 мл 0.1 М раствора $KMnO_4$. В строке окна измерений нажмите кнопку «Старт» и быстро вылейте в кювету из шприца раствор перманганата калия. Когда значение оптической плотности приблизится к нулю или когда пройдёт 400 с, закончите опыт, нажав кнопку «Стоп».

10. Для сохранения данных в формате .txt нажмите кнопку «Файл» – «Сохранить», задайте название файла и путь его сохранения. Данные сохраняются в следующем виде: в первой колонке – время в с, во второй - оптическая плотность. Значение температуры ранее записано Вами в таблице 4.

11. Вылейте содержимое кюветы, промойте кювету с якорем магнитной мешалки водой, сполосните дистиллированной водой и промокните фильтровальной бумагой.

Проведение эксперимента с использованием термостатирующего устройства

1. Для проведения экспериментов при 30, 40 и 50 °C кроме датчика оптической плотности наденьте на кювету термостатирующее устройство.

2. Для включения термостата нажмите кнопку «Сеть», «Нагреватель». На термостате выставите температуру эксперимента. Дождитесь, когда температура достигнет заданной.

1. Для дальнейшего проведения опыта нажмите кнопку «Старт» и быстро вылейте в кювету из шприца 1 мл 0.1 М раствора $KMnO_4$. По окончании измерения нажмите кнопку «Стоп» и сохраните данные.

2. Аналогичным образом проведите измерения при 40 и 50 °С. Рассчитайте начальные концентрации реагентов в растворе и запишите их в таблицу 4.

Содержание отчета

Таблица 4 – Результаты кинетического эксперимента. $C_0(\text{MnSO}_4) = \dots \text{M}$, $C_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \dots \text{M}$, $C_0(\text{KMnO}_4) = \dots \text{M}$.

№	t, °C	T, K	1/T, K ⁻¹	v ₀ , ед.опт.пл.с ⁻¹	ln v ₀	τ1/4, C	ln τ1/4	k, с ⁻¹	ln k
1									
2									
3									
4									
				EA(1)=...±...	EA(2)=...±... МОЛЬ	кДж•		EA(3)=...±...	

Обработка результатов эксперимента

Удалите в таблице файлов данных несколько первых строк с данными, где оптическая плотность меньше максимального значения. Это' максимальное значение оптической плотности в дальнейшем будет принято за начальное значение D₀ при данной температуре.

Постройте в Excel или другом графическом редакторе графики зависимости оптической плотности от времени D(t) при разных температурах. На полученных кривых найдите начальные участки, где оптическая плотность зависит от времени линейно. Проведите обработку данных на этих участках в виде линейной аппроксимации D = A + Bt. Если коэффициент корреляции окажется низким, можно уменьшить длину начального линейного участка и провести повторную обработку. Значение коэффициента B равно начальной скорости v₀ = - dC/dt = - dD/dt/ Запишите найденные значения v₀ в табл. 4. Найдите ln v₀. Распечатайте графики.

Определите по построенным кинетическим кривым значения периодов превращения комплекса на 1/4, т.е. времени, за которое разлагается четвертая часть.

Исходного количества $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, при разных температурах. Запишите определённые значения τ1/4 и ln τ1/4 в табл. 4.

Так как значение оптической плотности прямо пропорционально концентрации окрашенного иона $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, то константа скорости может быть рассчитана как

$$kl = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_0}{c(t)} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{D_0}{D(t)}$$

Поэтому постройте графики зависимости $\ln \frac{D_0}{D(t)}$ от времени при разных

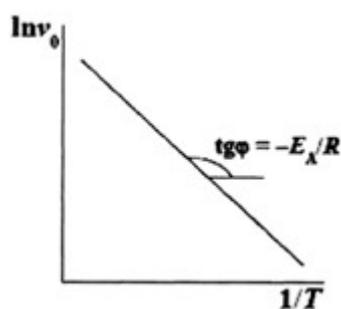
температурах, проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $\ln \frac{D_0}{D(t)} = A + Bt$

и по тангенсу угла наклона прямой определите значения константы скорости, запишите их в табл. 4. Рассчитайте ln k .

Определить энергию активации из экспериментальных данных можно тремя способами: 1) методом начальных скоростей; 2) методом равнопроцентных выходов; 3) по уравнению Аррениуса.

1) По полученным данным постройте график зависимости $\ln v_0$ от $1/T$ (рис.2).

Рисунок 2 –



Проведите
аппроксимации

Определение энергии активации по
зависимости скорости реакции от
температуры

обработку данных в виде линейной
 $\ln v_0 = A + B/T$

Найдите из коэффициента B энергию активации реакции $E_A = -BR$ и её погрешность $\Delta E_A = \pm \Delta B \cdot R = \pm \Delta T \cdot S_B \cdot R$. Запишите значение энергии активации с указанием погрешности в табл. 4. Распечатайте график.

2) Постройте график зависимости $\ln \tau_{1/2}$ от $1/T$ (рис.3).

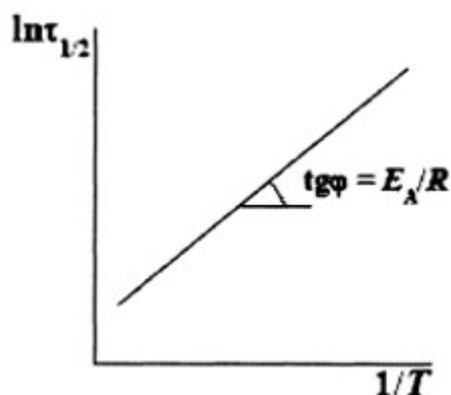


Рисунок 3 – Определение энергии активации по зависимости времени полупревращения от времени

Проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации $\ln \tau_{1/2} = A + B/T$.
Найдите из значения коэффициента B энергию активации реакции $E_A = -BR$ и её погрешность. Запишите найденное значение с указанием погрешности в табл. 3.3.2.
Распечатайте график.

3) Постройте график зависимости $\ln k$ от $1/T$ (рис.4).

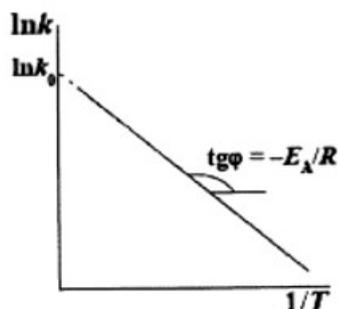


Рисунок 4 – Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя по зависимости константы скорости реакции от температуры

Контрольные вопросы
Базовый уровень

1. Пояснить термин «энергия активации реакции». Как он определяется?
2. Каков диапазон изменения значения энергии активации?
3. Энергия активации каких реакций равна нулю?
4. В чем физический смысл предэкспоненты и экспоненты в уравнении Аррениуса?
5. Каким образом действует катализатор ?
6. Что такое промоторы и каталитические яды ?
7. Что не может изменить катализатор в реагирующей системе?
8. Какие реакции называют автокаталитическими?

Повышенный уровень

1. В соответствии с уравнением Аррениуса, скорость реакции экспоненциально увеличивается с ростом температуры. Всегда ли это справедливо? При какой температуре прекратится экспоненциальный рост скорости реакции, если энергия активации $E = 250$ кДж/моль. Можно ли экспериментально обнаружить это явление?
2. Почему ферменты являются эффективными катализаторами?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

- 1 Кондауров, Б.П., Александров, В. И., Артемов, А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. – М.: Академия, 2012.
- 2 Общая химическая технология. Методология проектирования химических процессов: учебник/ под ред. Х. Э. Харлампыди. – СПб.: Лань, 2013

Дополнительная литература:

- 1 Зимон, А. Д. Коллоидная химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон ; - Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ Учебное пособие для студентов вузов- М.: Химия, 2002 г.-688с.
- 2 Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.С.. Общая химическая технология. Учебник для технических вузов.- М.: ИКЦ "Академкнига". 2003.-520с.
- 3 Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя- Спб.: "Иван Федоров", 2002.-240с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ (ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА) НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОГО ОСНОВАНИЯ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Цель занятия: расчетно-экспериментальным методом определить тепловой эффект реакции нейтрализации

Теоретическая часть

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций называется термохимией. Все химические процессы сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты из системы в окружающую среду, называются экзотермическими, сопровождающиеся поглощением теплоты из окружающей среды, называются эндотермическими. Тепловой эффект реакции, измеренный при постоянных температуре и давлении, называется теплотой реакции Q_p , а противоположная ему по знаку величина, описывающая изменение состояния системы в результате протекания реакции энтальпией реакции $\Delta_r H$.

Расчеты тепловых эффектов химических реакций основаны на применении закона Гесса (1836 г.): Тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении и объеме, не зависит от способа ее проведения, а зависит лишь от начального и конечного состояния реагирующих веществ.

Наиболее важное для практики следствие закона Гесса: - энтальпия химической реакции равна разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции минус и суммой энтальпий образования исходных веществ (реагентов).

$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H_{\text{прод.}} - \sum \Delta_f H_{\text{исх.в-в}}$$

При нейтрализации слабой кислоты сильным основанием или сильной кислоты слабым основанием тепловой эффект реакции будет зависеть от того, какая слабая кислота или слабое основание вступает в реакцию. (Другими словами от природы этих веществ). Это связано с тем, что слабые кислоты и основания существуют в растворах преимущественно в виде молекул.

Задания

Общий вид установки представлен на рисунке 5.



Рисунок 5 – Общий вид

1. В стакан наливаем 25 мл 0,1 н раствора NaOH. Включаем магнитную мешалку. Запускаем программу «Цифровая лаборатория», подключаем Датчик температуры 0-100, программа автоматически определяет датчик. Для вывода всего графика на экран задаем максимальный масштаб по осям. Для начала эксперимента нажимаем кнопку «Старт». На мониторе регистрируется зависимость температуры от времени. Шприцем отмеряем 25 мл 0,1 н раствора HCl.
2. Быстро и аккуратно вносим раствор кислоты в стакан шприцем при непрерывном

перемешивании. Регистрируем изменение температуры до плавного изменения температуры и ее постоянства. Если в течение нескольких минут температура не меняется, то опыт заканчиваем нажатием кнопки «Стоп».

3. В ходе опыта наблюдаем три периода: 1) температура повышается, так как идет экзотермическая реакция нейтрализации; 2) температура стабилизируется и некоторое время остается постоянной; 3) температура понижается из-за рассеивания тепла (рис.6).

4. Сохраняем результаты эксперимента в формате .txt. Открываем файл, в которой два столбца; первый – значения времени, второй – значения температуры. Переносим значения в программу MS Excel или любой другой графический редактор, строим график зависимости температуры от времени $T=f(x)$. В результате проведения данного опыта необходимо определить Δt ($\Delta t = t_k - t_n$) - изменение температуры реакционной смеси. За t_k принимаем то время, при котором наблюдали самую высокую температуру реакционной среды, чтобы его определить, проводим экстраполяцию плавного линейного хода температуры конечного периода к моменту начала реакции (рис. 6). Пересечение этой прямой и оси температур дает t_k . Начальная температура t_n – это среднеарифметическая температура кислоты и щелочи. Определяем тепловой эффект реакции нейтрализации. Плотность раствора равна 1 г/см^3 , его удельная теплоемкость - теплоемкость воды, т.е. $4,184 \text{ Дж/г}\cdot\text{град}$, а удельная теплоемкость стекла $0,753 \text{ Дж/г}\cdot\text{град}$.

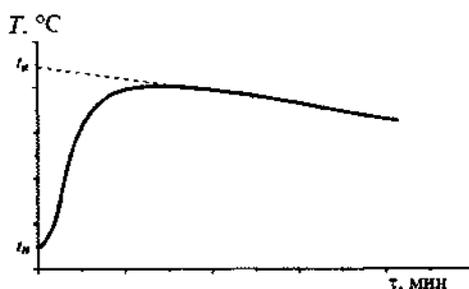


Рисунок 6 – Изменение температуры при растворении соли

$$Q = (m_{\text{HCl}} + m_{\text{NaOH}}) \cdot \Delta t \cdot 4.184$$

где m_{NaOH} – масса NaOH,

m_{HCl} – масса HCl,

$\Delta t = t_k - t_n$,

t_k – конечная температура,

t_n – начальная температура.

5. Составляем уравнение реакции нейтрализации. Рассчитываем тепловой эффект нейтрализации 1 моля эквивалентов кислоты (в кДж), учитывая, что 25 мл 1 н содержат 0,025 моль эквивалента кислоты.

$$Q_1 = \frac{Q}{0.025 \cdot 1000}$$

6. Записываем термохимическое уравнение реакции нейтрализации.

7. Рассчитываем количество молей нейтрализованной кислоты или количество молей полученной воды, учитывая заданную молярную концентрацию и объем раствора.

8. Определяем ΔH°_T нейтрализации

$$\Delta H^{\circ}_T = -Q \text{ (кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{)}.$$

и, пользуясь стандартными энтропиями образования веществ, рассчитываем изменение энтропии ΔS°_T , после чего рассчитываем экспериментальное значение изменения энергии Гиббса реакции нейтрализации по уравнению

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \cdot \Delta S^{\circ}_T \text{ (кДж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)},$$

где T – температура в лаборатории, К;

ΔS°_T – (Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

Содержание отчета

Сравните экспериментальную и теоретическую величину ΔG°_T . Сделайте вывод о соответствии найденной Вами величины ΔG°_T самопроизвольному течению реакции нейтрализации.

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Как описывается первый закон термодинамики при протекании изопроцессов различного типа?
2. Как связан закон Гесса с первым законом термодинамики?
3. Какие следствия закона Гесса Вы знаете?
4. Что называется теплотой образования соединения?

Повышенный уровень

1. Назовите какие реакции называются экзотермическими, эндотермическими? Изобарными, изохорными?
2. Чему равен тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, при постоянном объеме?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

- 1 Кондауров, Б.П., Александров, В. И., Артемов, А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. – М.: Академия, 2012.
- 2 Общая химическая технология. Методология проектирования химических процессов: учебник/ под ред. Х. Э. Харлампида. – СПб.: Лань, 2013

Дополнительная литература:

- 1 Зимон, А. Д. Коллоидная химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон ; - Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ Учебное пособие для студентов вузов- М.: Химия, 2002 г.-688с.
- 2 Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.С.. Общая химическая технология. Учебник для технических вузов.- М.: ИКЦ "Академкнига". 2003.-520с.
- 3 Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя- Спб.: "Иван Федоров", 2002.-240с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.

5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ВАНТ-ГОФФА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ИОДИД-ИОНА

Цель занятия: определить коэффициент Вант-Гоффа реакции окисления иодид-иона персульфатом $2KI + K_2S_2O_8 = I_2 + 2K_2SO_4$.

Теоретическая часть

Приближенно зависимость скорости реакции от температуры описывается правилом Вант-Гоффа, в соответствии с которым при повышении температуры на каждые десять градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза. Таким образом, при одинаковых начальных концентрациях реагентов скорость реакции зависит от температуры по уравнению:

$$v_2 / v_1 = \gamma^{(T_2 - T_1) / 10} \quad (1)$$

где v_1 – скорость реакции при температуре T_1 ,

v_2 – то же при T_2 ,

γ – коэффициент Вант-Гоффа.

Для реакций, протекающих при комнатной температуре с заметной скоростью, этот коэффициент лежит в интервале от 2 до 4, хотя может быть как больше, так и меньше. Чтобы найти коэффициент Вант-Гоффа, определяют скорость реакции при двух известных температурах и подставляют полученные значения в вышеприведенное уравнение.

Задания

Общий вид установки представлен на рисунке 7.

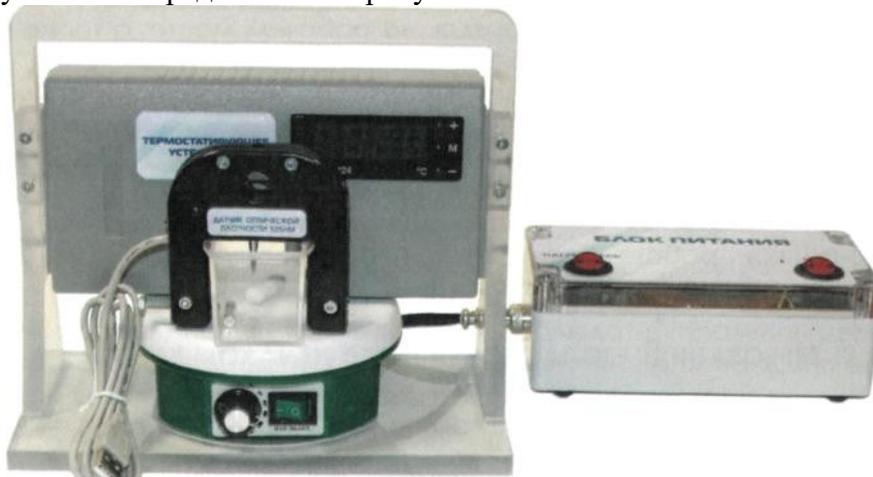


Рисунок 7 – Общий вид

1. В мерную колбу на 100 мл налейте 20 мл 1 М раствора KI 0.1М, доведите объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешайте.

2. Подключите датчик оптической плотности ($\lambda = 525$ нм) к компьютеру через USB-порты. Наденьте датчик оптической плотности на кювету, слегка закрепив его винтом. Не допускайте чрезмерной затяжки винта, т.к. это может привести к деформации кюветы. Вылейте содержимое колбы в кювету, запустите процесс перемешивания.

3. Запустите программу «Цифровая лаборатория». Программа автоматически обнаружит датчик.

4. Настройте датчик оптической плотности.

5. Шприцем отберите 5 мл 0.1 М раствора $K_2S_2O_8$ 0.1 М. В строке окна измерений нажмите кнопку «Старт» и быстро вылейте в кювету из шприца раствор персульфата аммония. Когда пройдет 2 минуты, закончите опыт, нажав кнопку «Стоп».

5. Для сохранения данных в формате .txt нажмите кнопку «Файл» – «Сохранить», задайте название файла и путь его сохранения. Данные в файле представлены в следующем виде: в первой колонке - время в с, во второй – оптическая плотность.

6. Вылейте содержимое кюветы, промойте кювету с якорем магнитной мешалки водой, сполосните дистиллированной водой и промокните фильтровальной бумагой.

Проведение эксперимента с использованием термостатирующего устройства

1. Измеряют скорость реакции при более высокой температуре, а именно при 40 °С. Для проведения эксперимента кроме датчика оптической плотности наденьте на кювету термостатирующее устройство.

2. Для включения термостата нажмите кнопку «Сеть», «Нагреватель». На термостате выставите температуру эксперимента.

1. Дождитесь, когда температура достигнет заданной.

2. Наберите в шприц 5 мл раствора $K_2S_2O_8$. Нажмите кнопку «Старт» и быстро вылейте в кювету из шприца раствор персульфата аммония. По окончании измерения (через 2 минуты) нажмите кнопку «Стоп» и сохраните данные.

5. Аналогичным образом можно провести измерение при 50 °С.

Содержание отчета

Файлы с результатами представляют собой два столбца. Первый столбец - время, второй - оптическая плотность. Переносят данные в программу Excel или другой графический редактор. В третий столбец вводят концентрацию йода (соответствующую текущему значению оптической плотности), которую рассчитывают по калибровочному графику.

Строят график зависимости концентрации йода от времени.

Для расчета начальной скорости аналитически приближают прямой первые двадцать точек. Тангенс угла наклона полученной прямой и будет скоростью реакции по йоду (следите за размерностями).

Сделайте выводы о зависимости скорости реакции от температуры. Рассчитайте коэффициент Вант-Гоффа изучаемой реакции по формуле (1).

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1 Сформулируйте закон действия масс.

2 Что называется скоростью химических реакций?

- 3 Что называется химическим равновесием системы?
4. Сформулируйте закон Вант-Гоффа.

Повышенный уровень

1. При помощи каких изменений концентраций реагирующих веществ можно сместить равновесие в сторону прямой реакции
2. Сформулируйте принцип Ле-Шатель

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

- 1 Кондауров, Б.П., Александров, В. И., Артемов, А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. – М.: Академия, 2012.
- 2 Общая химическая технология. Методология проектирования химических процессов: учебник/ под ред. Х. Э. Харлампида. – СПб.: Лань, 2013

Дополнительная литература:

- 1 Зимон, А. Д. Коллоидная химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон ; - Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ Учебное пособие для студентов вузов- М.: Химия, 2002 г.-688с.
- 2 Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.С.. Общая химическая технология. Учебник для технических вузов.- М.: ИКЦ "Академкнига". 2003.-520с.
- 3 Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя- Спб.: "Иван Федоров", 2002.-240с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5. ТЕХНИЧЕСКАЯ ВОДОПОДГОТОВКА

Цель занятия: изучение методов очистки воды и водоподготовки в промышленности.

Теоретическая часть

Очистку сточных вод химических предприятий осуществляют механическими, физико-химическими, биохимическими и термическими методами.

Механические методы очистки включают в основном отстаивание, осветление и фильтрование. Они используются для удаления крупнодисперсных взвесей.

Физико-химические методы применяют для очистки сточных вод от мелкодисперсных, коллоидных и растворенных веществ. К числу этих методов относятся: флотация, дистилляция, ректификация, абсорбция, ионный обмен, обратный осмос и др.

Флотация широко применяется для осветления сточных вод, загрязненных легкими и высокодисперсными взвесями. Принцип флотации заключается в том, что диспергированные в суспензии пузырьки воздуха прилипают к частицам взвеси и всплывают вместе с ними на поверхность жидкости, образуя над ней пену. При этом в пенный слой помимо твердых взвесей переходят многие эмульсии, а также растворенные в сточных водах поверхностно-активные, вещества разных классов.

Мелкодисперсные и коллоидные частицы, а также низко концентрированные эмульсии удаляют из сточных вод при помощи *коагулянтов* и *флокулянтов*. В качестве коагулянтов используют чаще всего $Al_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$ как отдельно, так и в смеси. В последнем случае процесс коагуляции протекает в более широком интервале рН и температур. Повышение эффекта коагуляции достигается при добавлении флокулянтов (полиакриламида, активной кремниевой кислоты и др.) Добавление флокулянтов ускоряет образование хлопьев, улучшает их структуру и повышает эффективность осветления воды.

Растворимые неорганические соединения удаляют из сточных вод с использованием различных ионных процессов: перевод в малодиссоциированные соединения (нейтрализация, комплексообразование), фиксация на твердой фазе ионитов (H- и Na-катионирование, OH-анионирование), сепарация изменением фазового состояния воды с переводом ее в парообразное состояние (дистилляция) или в твердую фазу (вымораживание, гидратообразование), перераспределение ионов в жидкой фазе (экстракция, обратный осмос), разделение ионов в электрическом поле и т.п. Чаще всего установками для осуществления этих процессов дополняют основные очистные сооружения.

Растворенные в сточных водах газы и молекулярно-растворимые органические вещества удаляются с помощью активного угля, применение которого основано на том, что растворенные в воде примеси вступают в молекулярное взаимодействие с высокоразвитой поверхностью угля и более или менее прочно на ней закрепляются. На углях хорошо сорбируются малорастворимые в воде соединения.

Биохимические методы очистки сточных вод применяются для обработки стоков, содержащих органические вещества в растворенном или тонкодисперсном виде. Некоторые микроорганизмы способны перерабатывать и неорганические соединения углерода, азота, фосфора, калия и других элементов.

Растворенные органические соединения удаляют из воды регенерационными (перегонка, экстракция, ректификация, адсорбция, ионный обмен, обратный осмос и ультрафильтрация, флотация и др.) и *деструктивными* (огневое обезвреживание, жидкофазное окисление, термокаталитическое окисление в паровой фазе, озонирование) методами.

В процессе *промышленной водоподготовки* применяют механические, физические, химические и физико-химические методы: осветление, умягчение, ионный обмен, обескремнивание и дегазацию. Питьевую воду, кроме того, дезинфицируют. В приведенной схеме показаны основные методы водоподготовки.

8 — *Схема воды*

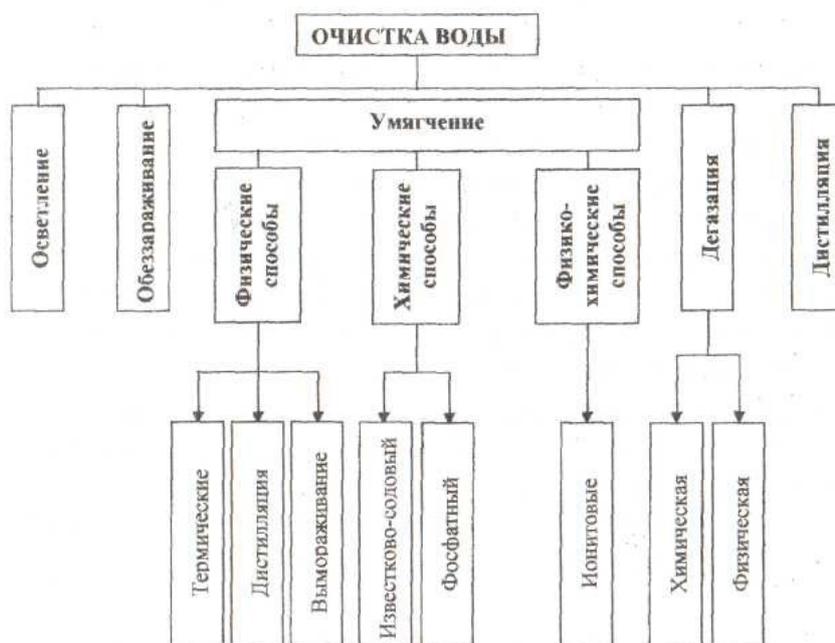


Рисунок очистки

Осветление воды осуществляется в основном методами осаждения примесей, выделяющихся из воды в виде осадка. Эти методы называют также реагентными, так как для выделения примесей в воду вводят специальные реагенты. К процессам осаждения, применяемым для осветления воды, относятся коагуляция, известкование и магниальное обескремнивание.

Под коагуляцией понимают физико-химический процесс слипания коллоидных частиц и образования грубодисперсной микрофазы (флокул) с последующим ее осаждением. В качестве реагентов, называемых коагулянтами, обычно применяют сульфаты

Повышение эффекта коагуляции достигается при добавлении флокулянтов (полиакриламида, активной кремниевой кислоты и др.). При этом ускоряется образование хлопьев и улучшается их структура.

Образовавшуюся хлопьевидную массу, состоящую в основном из гидроксидов Al и Fe и примесей, выделяют из воды в отстойниках или специальных осветлителях (осадок в них поддерживается во взвешенном состоянии потоком поступающей снизу воды), напорных или открытых фильтрах и контактных осветлителях с загрузкой из зернистых материалов (кварцевый песок, дробленый антрацит, керамзит, шунгизит и др.), а также во флотаторах, гидроциклонах, намывных фильтрах. Для частичного удаления крупнодисперсных примесей и фитопланктона, образующегося при цветении водоемов, применяют сетчатые микрофильтры, плоские и барабанные сетки.

Известкование воды производится для снижения гидрокарбонатной щелочности воды. Одновременно с этим уменьшаются жесткость, солесодержание, концентрации грубодисперсных примесей, соединений железа и кремниевой кислоты.

Реагентом для этого процесса является гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которая подается в воду в виде суспензии (известкового молока). Для повышения эффективности удаления кремниевой кислоты в воду добавляют каустический магнезит (70-80% MgO).

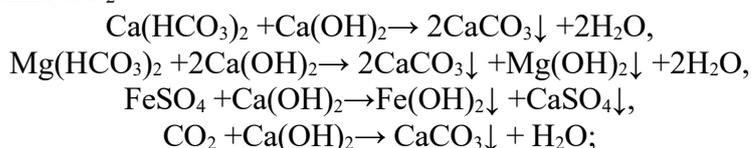
Эти процессы, как правило, совмещаются и проводятся одновременно в одном аппарате – осветлителе. Окончательная очистка осадка осуществляется с помощью процесса фильтрования. В зависимости от соотношения размеров фильтруемых частиц и эффективного диаметра пор удержание частиц может происходить как в объеме

фильтрующего слоя (адгезионное фильтрование), так и на его поверхности (пленочное фильтрование).

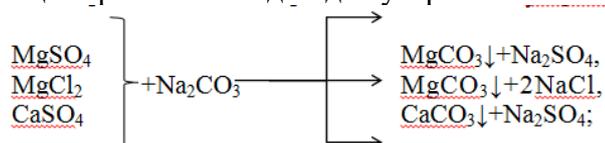
В качестве фильтрующих материалов в основном используют кварцевый песок, дробленый антрацит, сульфуголь, целлюлозу, перлит, вулканические шлаки, керамзит и др.

Умягчением воды называется ее очистка от соединений кальция и магния, обуславливающих жесткость воды. Одним из наиболее эффективных способов умягчения воды является известково-содовый в сочетании с фосфатным. Процесс умягчения основывается на следующих реакциях:

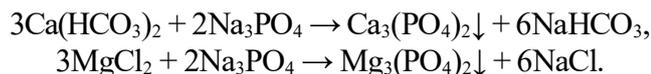
1 обработка гашеной известью для устранения временной жесткости, удаления ионов железа и связывания CO_2 :



2 обработка кальцинированной содой для устранения постоянной жесткости:



3 обработка тринатрийфосфатом для более полного осаждения катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} :



Растворимость фосфатов кальция и магния ничтожно мала, что обеспечивает высокую эффективность фосфатного метода.

В настоящее время для умягчения, обессоливания и обескремнивания воды широко применяется метод *ионного обмена*. Его сущность состоит в том, что твердое тело – ионит – поглощает из раствора электролита положительные или отрицательные ионы в обмен на эквивалентное количество других, одноименно заряженных ионов. В соответствии со знаком заряда обменивающихся ионов различают катиониты и аниониты.

Катиониты – практически нерастворимые в воде вещества, представляющие собой соли или кислоты с анионом, обуславливающим нерастворимость в воде; катион же (натрий или водород) способен вступать в определенных условиях в обменную реакцию с катионами раствора, в котором находится катионит. Катиониты соответственно называются Na-катионитами и H-катионитами.

Аниониты – основания или соли с твердым нерастворимым катионом. Аниониты содержат подвижную гидроксильную группу (ОН-аниониты).

В качестве Na-катионитов применяют алюмосиликаты: глауконит, цеолит, пермутит и др.; в качестве H-катионитов – сульфуголь, синтетические смолы; к ОН-анионитам относятся искусственные смолы сложного состава, например, карбамидные.

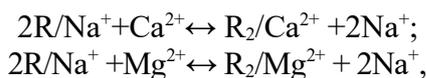
Ионный обмен между раствором и ионитом имеет характер гетерогенной химической реакции. Следует отметить, что примеси, удаляемые ю воды методом ионного обмена, не образуют осадка, и что такая обработка не требует непрерывного дозирования компонентов.

Важной характеристикой ионитов является обменная емкость, показывающая способность ионита поглощать определенное количество ионов в данных условиях. Обменная емкость определяет продолжительность рабочего цикла ионитовых фильтров. При достижении заданного предела обменной емкости ионита проводят процесс его восстановления (ионный обмен, проводимый в обратном порядке).

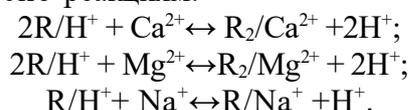
В основе катионного процесса умягчения лежат реакции обмена ионов натрия и водорода катионитов на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Обмен ионов натрия называется Na-

катионированием,
H-катионированием:

а ионов водорода –

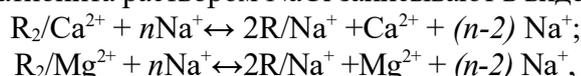


где: R – комплекс матрицы и функциональной группы, не участвующей в ионном обмене (его принято считать одновалентным). Обмен катионов при H-катионировании протекает согласно реакциям:



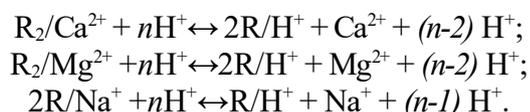
При достижении катионитами заданного предела обменной емкости их регенерируют промывкой раствором NaCl и H₂SO₄.

Реакции регенерации катионита раствором NaCl записывают в виде:

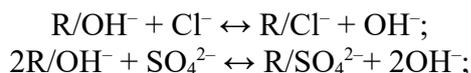


где: (n-2) – избыток NaCl относительно его стехиометрического количества.

Регенерация H-катионного фильтра производится 1-1,5%-ным раствором серной кислоты согласно уравнениям:



При фильтровании через слой анионита происходит сорбция анионов по следующим уравнениям реакций:



Регенерация анионитовых фильтров производится обычно 4%-ным раствором NaOH, при этом происходят следующие реакции:



На рисунке 2 представлена схема установки для умягчения воды с последовательным применением H-катионирования и OH-анионирования. При прохождении воды через катионит она высвобождается от ионов кальция и магния в H-катионитовом фильтре 1, а затем в анионитовом фильтре 2 из нее удаляются анионы. Далее вода проходит через дегазатор 3, где она освобождается от кислорода и диоксида углерода, и далее через сборник 4 к потребителю. Для регенерации в фильтр 1 подается раствор серной кислоты, а в фильтр 2 – гидроксида натрия.

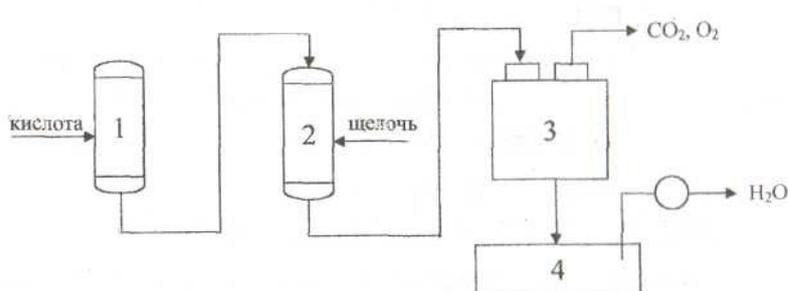


Рисунок 9 – С установки для умягчения воды с последовательным применением H-катионирования и OH-анионирования

1 – катионитовый фильтр; 2 – анионитовый фильтр; 3 – дегазатор;
4 – сборник воды

Важная часть комплексного технологического процесса водоподготовки - удаление из воды растворенных газов. Наличие газов в воде объясняется как их сорбцией и протеканием химических реакций в процессе образования примесей в природной воде, так и появлением их в процессе различных стадий очистки. Эти газы можно разделить на химически не взаимодействующие (H_2 , O_2 , CH_4) и химически взаимодействующие с водой и ее примесями (NH_3 , CO_2 , Cl), а также на коррозионно-активные (O_2 , NH_3 , CO_2 , Cl_2 , H_2S) и инертные (H_2 , N_2 , CH_4). Концентрация газов в воде зависит от многих факторов; основные из них – физическая природа газа, степень насыщения, давление в системе и температура воды.

Основной способ удаления из воды растворенных газов – *десорбция (термическая деаэрация)*. Принцип ее заключается в создании контакта воды с паром, в котором парциальное давление газа, удаляемого из воды, близко к нулю, что является необходимым условием процесса десорбции. Этот процесс осуществляется в основном в деаэраторах (вакуумных, атмосферных, постоянного давления) которые по способу распределения воды и пара разделяют на струйные, пленочные и барботажные. Интервал рабочего давления в вакуумных деаэраторах составляет 0,0075-0,05 МПа.

В ряде случаев используют химические методы. Так, для удаления кислорода в воду добавляют сильные восстановители (например, сульфит натрия); для удаления H_2S воду хлорируют.

Для получения дистиллята, необходимого для производства химически чистых реактивов, лекарственных препаратов, проведения различных анализов, в лабораторной практике применяется термическое обессоливание воды. Этот процесс осуществляется в испарителях кипящего типа. При этом дистиллят производят в основном из воды, предварительно умягченной на ионитовых фильтрах.

Наличие в воде болезнетворных микроорганизмов и вирусов делает ее непригодной для хозяйственно-питьевых нужд, а присутствие в воде некоторых видов микроорганизмов (например, нитчатых, зооглейных, сульфатовосстанавливающих бактерий, железобактерий) вызывает биологическое обрастание, а иногда разрушение трубопроводов и оборудования. Обеззараживание воды осуществляют, в основном, путем хлорирования ее жидким или газообразным Cl_2 , гипохлоритами $-NaClO$, $Ca(ClO)_2$, ClO_2 . Для обеззараживания воды применяют также озон и ультрафиолетовое облучение.

Водооборотные циклы технологических систем отдельных производств, цехов, предприятий и целых промышленных комплексов являются одним из главных направлений охраны и рационального использования водных ресурсов. В этих циклах осуществляется многократное использование воды без выбросов загрязненных стоков в водоемы, а расходование свежей воды и восполнение ее связаны только с необходимыми технологическими превращениями и естественной убылью (испарение, брызгоунос ит.п.).

В настоящее время применяют три основные схемы водооборотных циклов. При этом вся вода в процессе производства может только нагреваться либо только загрязняться, либо нагреваться и загрязняться одновременно. В первом случае ее охлаждают в градирне или другом аппарате, во втором - подвергают очистке, а в третьем – очищают и охлаждают, после чего она вновь поступает в производство.

В процессе многократной циркуляции вода оборотных систем нагревается, охлаждается, частично упаривается, аэрируется, минерализуется, может становиться менее стабильной, более коррозионно-активной, способной к отложениям минеральных солей и бактериологическим обрастаниям.

Основными ионами, которые могут приводить к отложениям минеральных солей в системах циркуляционного водоснабжения, являются анионы HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , а также катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{3+} . Наиболее часто встречающийся компонент солевых отложений – $CaCO_3$. Предотвратить отложение карбонатов можно подкислением воды H_2SO_4 и HCl , ее рекарбонизацией, действием полифосфатов ($NaPO_3$)₆ и $Na_5P_3O_{10}$, органических фосфатов и др. Для предотвращения (уменьшения) коррозии труб и теплообменного оборудования в воду добавляют ингибиторы коррозии полифосфаты,

ингибиторы на основе хромато-цинковых смесей и др. Для предупреждения обрастания оборудования бактериями воду в основном хлорируют (содержание Cl_2 до 5 мг/дм^3), а иногда озонируют.

Требования к качеству воды в системах водооборотных циклов устанавливают для каждого технологического процесса. Чаще всего водооборотные циклы используют для охлаждения. Специальные водооборотные системы, использующие очищенную воду в том же или другом технологическом процессе, применяют пока реже. Например, такие системы применяются в производстве ацетилена, при получении аммиака, в нефтехимической промышленности, при газификации сланцев и бурого угля и др.

Критерием эффективности водооборотного цикла на предприятии является коэффициент использования воды:

$$K = \frac{Q_3 - Q_{сб}}{Q_3}$$

где: Q_3 и $Q_{сб}$ – количества забираемой из источника свежей воды и сбрасываемой в водоем сточной воды.

Широкое внедрение водооборота в химико-технологические процессы, замена водяного охлаждения воздушным, а также совершенствование технологических процессов – основные мероприятия для сокращения потребления воды в химической промышленности.

Задания

Методика №258-А- выполнение измерений мутности фотоколориметрическим методом

Методика предназначена для определения мутности в речной осветленной, фильтрованной питьевой воде оборотных циклов.

Метод измерений – фотоколориметрический, основан на поглощении и рассеянии проходящего света взвешенными частицами, обуславливающим и мутность воды.

Мутность характеризует наличие в воде взвешенных частиц (частиц песка, глины, ила, планктона, водорослей и других).

Мутность воды в мг/дм^3 рассчитывают по формуле:

$$C = 0,58 \cdot C_{гр} \cdot 100 / V(\text{H}_2\text{O}),$$

где: $C_{гр}$ – величина мутности в мг/дм^3 , найденная по калибровочному графику;

$V(\text{H}_2\text{O})$ – объем воды, взятой на анализ, дм^3 ; 0,58 – пересчет единиц мутности в мг/дм^3 .

Методика №87-А-выполнение измерений массовой концентрации хлоридов в водах меркуриметрическим методом

Методика предназначена для измерения массовой концентрации хлоридов в сырой, обработанной воде и в конденсатах. Диапазон измерения массовой концентрации хлоридов от 3 до 350 мг/дм^3 .

Хлориды и сульфаты благодаря своей высокой растворимости присутствуют во всех природных водах обычно в виде натриевых, кальциевых и магниевых солей. Они, помимо других составляющих, характеризуют химический состав воды.

Меркуриметрический метод измерения основан на взаимодействии двухвалентных ионов ртути с ионами хлора с образованием малодиссоциированной соли хлорида ртути HgCl_2 . Конец реакции определяется появлением сиреневой окраски.

Массовую концентрацию ионов хлора в воде $C(\text{мг/дм}^3)$ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot K \cdot 1000}{V}$$

где: a – количество раствора азотнокислой ртути $C(\text{H}_2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,35 \text{ моль/дм}^3$, пошедшее на титрование пробы, см^3 ;

K – поправочный коэффициент для приведения действительной молярной концентрации раствора азотнокислой ртути к номинальной $C(\text{H}_2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}) = 1,35 \text{ моль/дм}^3$;

Например, если нужно приготовить 6 ммоль/дм³, то в воде кальция Ca²⁺ и магния Mg²⁺ содержится по 3 ммоль/дм³. Массу солей выводим из формулы:

$$Ж = m / Mг \cdot V,$$

где: m – масса соли; Mг – молярная масса соли (кальция или магния), деленная на валентность металла;

V – объем воды, взятый на приготовление жесткости.

$$m = Ж \cdot Mг \cdot V$$

Приготовленную воду разделим на две колбы по 1000 см³, одну оставляем, а вторую пропускаем через катионитовую трубку.

Правила работы на иономере ЭВ –74

1. Включить иономер ЭВ - 74 в сеть за 30-40 минут до начала работы тумблером «сеть» (загорается светодиод).

2. Нажать следующие кнопки на иономере:

- «анионы-катионы»

- «рХ»

- диапазона грубых измерений «1-19».

1. Тщательно промыть вспомогательный и измерительный электроды дистиллированной водой, осушить их фильтровальной бумагой и погрузить в стакан с раствором (пробой), рН которого необходимо измерить.

2. В стакан с раствором (пробой) погрузить запаянный металлический стержень – мешалку. Установить стакан намагнитную мешалку и включить ее.

3. По показаниям иономера в диапазоне грубых измерений (нижняя шкала «1-19») выбрать более точный диапазон измерений, соответственно нажимая переключатель диапазонов: «1-19», «4-9», «9-14».

4. При работе в диапазоне «4-9», «9-14» отсчет значений рН производится по шкале «0-5» (вторая нижняя шкала вольтметра), показания которой необходимо суммировать со значением нижнего выбранного предела точного диапазона измерений (4,9, 14 рН).

1. При установлении стрелки шкалы (обычно необходимы 1-2 минуты) снять показания иономера с соответствующей выбранному диапазону шкалы.

2. По окончании проведения анализа пробы выключить магнитную мешалку. Переключатель диапазонов измерений рН вернуть в исходное положение («1-9»). Убрать стакан с пробой. Тщательно промыть электроды дистиллированной водой, затем погрузить их либо в стакан со следующей пробой, либо в стакан с дистиллированной водой.

Измеряем рН приготовленной воды до и после прохождения через катионитовую трубку. Приготовленную воду оставляем на две недели. Расчеты и измерения записываем в тетрадь.

Приготовление реактивов

1. Приготовление аммиачно-буферного раствора

20 г хлористого аммония (х. ч.) взвешивают сначала на технических, а затем на аналитических весах, с помощью воронки переносят в колбу на 1000 см³, добавляют 100 см³ 25%-ного раствора аммиака и доводят дистиллированной водой до метки.

2. Приготовление сульфида натрия 2%

2 г сульфида натрия взвешивают на технических весах, а затем на аналитических до четвертого знака после запятой. С помощью воронки переносят в коническую колбу и растворяют в 98 см .

3. Приготовление индикатора ЭХЧ-Т

а) Сухой индикатор ЭХЧ-Т (эриохром черный Т) 0,1 г индикатора растирают с 30 г хлоридом натрия.

б) Сухой индикатор ЭХЧ-Т 0,5 г индикатора взвешивают сначала на технических весах, а затем на аналитических весах с помощью

воронки переносят в мерную колбу на 100 см³, приливают 20 см³ аммиачно-буферного раствора и доводят до метки этиловым спиртом. Раствор хранят не более 10 суток.

Приготовление Na-ЭДТА (трилон Б) 0,1 моль/дм³

18,61 г трилона Б взвешивают на технических весах, а затем на аналитических весах высушенного при 20°C с помощью воронки перенести в мерную колбу на 1000 см³ и довести дистиллированной водой до метки.

Правило работы с бюретками

Для работы с бюреткой используем посуду: химические стаканы на 250 см³ и на 50 см³, воронку маленькую (перед работой с бюреткой сначала промываем ее мыльным раствором, а затем дистиллированной водой). В бюретку наливают с помощью воронки приготовленный ранее раствор трилон Б, ополаскивают 2-3 раза и доводят до верхней метки (0).

Правило работы с пипеткой

Пипетку предварительно ополаскивают сначала дистиллированной водой, а затем приготовленной водой.

Ход работы

Из колбы 1 отбирают пипеткой пробу (на 25 см³), помещают в коническую колбу на 250 см³, прибавляют 5 см³ аммиачно-буферного раствора, 4-5 капель раствора Na₂S, 2-3 капли индикатора или один полный шпатель сухого индикатора и медленно титруют раствором трилоном Б (Na₂H₂Y), все время энергично перемешивая содержимое колбы до изменения окраски из винно-красной в голубую. Эту операцию проделываем 3 раза. Свидетелем может служить перетитрованная проба, т. к. при прибавлении избытка раствора, трилона Б окраска больше не изменяется. Аналогично эти операции проделываем с колбой 2.

Содержание отчета

Расчет результатов определения общей жесткости воды

Общую жесткость воды, ммоль/дм³, рассчитываем по формуле:

$$H^o = C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot 1000/a,$$

где: C(Na₂H₂Y) – молярная концентрация трилона Б, моль/дм³
V(Na₂H₂Y) – объем трилона Б, израсходованного на титрование, см³;
a – объем воды, взятой для титрования (объем пипетки).

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Охарактеризовать методы очистки сточных вод применяемых в промышленности.
2. Дайте характеристику физико-химическим методам очистки сточных вод.
3. Привести уравнения реакций при известковании воды.
4. Привести уравнения реакций при обработке воды содой.
5. Привести уравнения реакций при обработке воды тринатрийфосфатом.
6. Охарактеризовать ионитную очистку воды.

Повышенный уровень

1. Что такое термическая деаэрация воды?
2. Дать характеристику водооборотным циклам в химической промышленности.
3. Назовите современные марки используемых реагентов (коагулянтов и флокулянтов) для очистки воды, применяемые ингибиторы коррозии.
4. Охарактеризовать аналитические методики, применяемые в лабораторной работе.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

- 1 Кондауров, Б.П., Александров, В. И., Артемов, А.В. Общая химическая технология: учеб. пособие. – М.: Академия, 2012.
- 2 Общая химическая технология. Методология проектирования химических процессов: учебник/ под ред. Х. Э. Харлампыди. – СПб.: Лань, 2013

Дополнительная литература:

- 1 Зимон, А. Д. Коллоидная химия : учебник для вузов / А. Д. Зимон ; - Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ Учебное пособие для студентов вузов- М.: Химия, 2002 г.-688с.
- 2 Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.С.. Общая химическая технология. Учебник для технических вузов.- М.: ИКЦ "Академкнига". 2003.-520с.
- 3 Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя- Спб.: "Иван Федоров", 2002.-240с.

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам
- 2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».
- 3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО
- 4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.
- 5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6. АНАЛИЗ ВОДЫ И ЕЕ УМЯГЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА ИЛИ ИЗВЕСТКОВО-СОДОВЫМ МЕТОДОМ

1. Цель работы

1. Определение карбонатной и общей жесткости воды
2. Изучение процессов умягчения воды химическим методом и методом ионного обмена.
2. Теоретическая часть

Одним из основных показателей качества воды, учитываемых в расчетах большинства производств является ее жесткость.

Жесткость воды – мера содержания в воде растворенных в ней солей Са и Mg, выражаемая количеством миллимолей ионов Са и Mg или их эквивалентов в 1л воды.

Различают три вида жесткости: временную, постоянную и общую.

Временная (карбонатная, или устранимая) жесткость (Жк) обуславливается присутствием в воде бикарбонатов кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, которые при кипячении переходят в нерастворимые соли и выпадают в виде плотного осадка(накипи):



Постоянная (некарбонатная) жесткость (Жн) обуславливается наличием в воде сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов, фосфатов кальция и магния, остающихся при кипячении в растворенном состоянии.

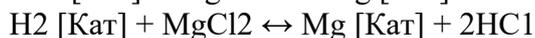
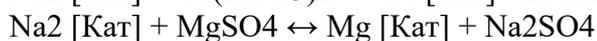
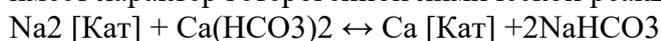
Сумма временной и постоянной жесткости называется общей жесткостью: $\text{Жоб} = \text{Жк} + \text{Жн}$. При оценке жесткости воды ее характеризуют следующим образом:

Мягкая 1,5 – 3 ммоль/л

Умеренно жесткая 3-6 ммоль/л

Жесткая 6-10 ммоль/л

В основе катионного процесса умягчения лежат реакция обмена ионов натрия и водорода катионитов на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . К катионитам относятся; алюмосиликаты, сульфированные угли, синтетические смолы. Характерной особенностью катионитов является наличие в них большого числа кислотных групп: силикатных, карбоксильных и сульфогрупп. Эти кислотные группы содержат ионы водорода, которые подвижны и могут быть заменены на различные катионы. Ионный обмен между умягчаемой водой и ионитом имеет характер гетерогенной химической реакции:

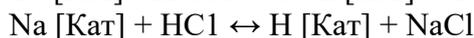
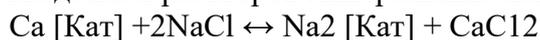


Аниониты. представляют собой аминосмолы, содержащие амино ($-\text{NH}_2$) и имино ($-\text{NH}$) группы. Способность этих групп образовывать соли с различными анионами и используется для анионного обмена.

Основной технологической характеристикой ионитов является их обменная емкость, характеризующая способность ионита поглощать определенное количество ионов в данных условиях. Обменная емкость выражается в грамм-эквивалентах на 1 м³ ионита. Например, емкость поглощения сульфогля равна 1000 г-экв/м³; эспатита — 1700 г-экв/м³; алюмосиликатов — 850 г-экв/м³.

При достижении предела обменной емкости ионита проводят его регенерацию.

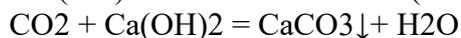
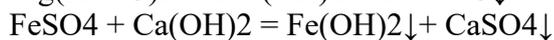
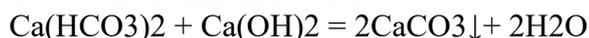
Регенерацию Na-катионитов осуществляют при помощи растворов NaCl, а H-катионитов - введением растворов минеральных кислот.



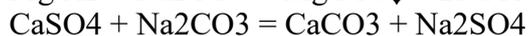
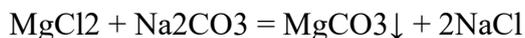
Химические способы умягчения воды – воздействие химических соединений, переводящих ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в малорастворимые и легко удаляемые соединения. Для устранения временной жесткости используют известковый способ (гашенная известь) и натронный (едкий натр), для устранения постоянной жесткости – содовый (кальцинированная сода).

Процесс одновременного устранения и временной и постоянной жесткости основывается на следующих реакциях:

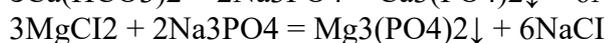
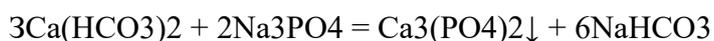
1. Обработка гашеной известью для устранения временной жесткости, удаления ионов железа и связывания CO_2 :



Обработка кальцинированной содой для устранения постоянной жесткости:

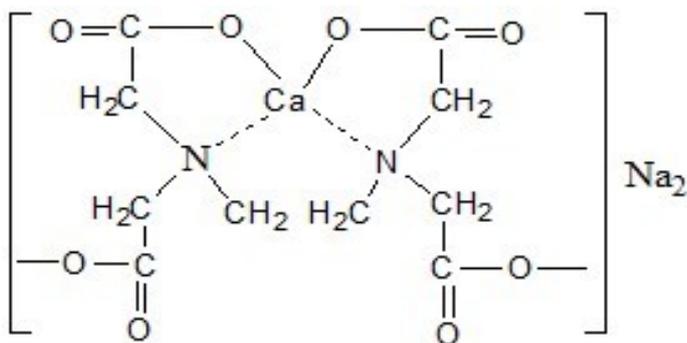


Обработка тринатрийфосфатом для более полного осаждения катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} :



3. Экспериментальная часть

Химические реактивы, посуда, приборы



В коническую колбу объемом 250 мл при помощи пипетки переносят 100 мл исследуемой воды, прибавляют цилиндром 5мл аммиачного буферного раствора. Добавляют из бюретки 5-6 капель индикатора – водного раствора красителя хромового темно-синего. При этом проба приобретает красную окраску. Пробу, хорошо перемешивая, медленно титруют 0,1М раствором трилона Б до изменения цвета раствора от красного до синего.

Общую жесткость воды рассчитывают по формуле:

$$Ж_{об} = \frac{v_1 \cdot C \cdot 1000}{v_2} \quad Ж_{об} = \frac{v_1 \cdot C \cdot 1000}{v_2} \quad (2)$$

где v_1 – объем трилона Б, который пошел на титрование, мл; v_2 – объем воды, взятой для анализа, мл; C – концентрация трилона Б, моль/л.

Установка ионного обмена

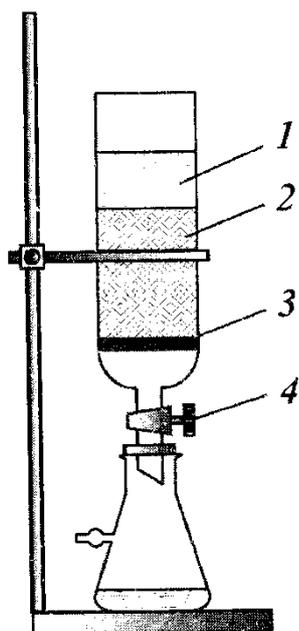


Рис. 2.2. Ионнообменная колонка: 1-дистиллированная вода, 2-ионит, 3-стеклянная вата, 4-кран

В качестве катионитовой колонки применяют стеклянную трубку диаметром 2—3 см и длиной 80—90 см (рис. 2.2).

Для того чтобы катионит не высыпался, в нижнюю часть трубки впаивают стеклянную пластинку с отверстиями и конец трубки оттягивают. Можно также использовать и обычную трубку, закрыв ее нижнюю часть пробкой с узкой стеклянной трубкой.

Ионитовую колонку наполняют катионитом так, чтобы высота слоя составляла 50—60 см. Приготавливают 6—8% - ный раствор хлорида натрия (относительная плотность 1,06—1,085) и пропускают 600—700 мл его через колонку. Затем избыток соли отмывают дистиллированной водой до практически полного исчезновения реакции на хлорид-ион (проба с нитратом серебра). Обычно на отмывку расходуется около 1000 мл воды.

4. Обработка результатов

1. Умягчение воды фосфатным методом.

Рассчитывают количество тринатрийфосфата Na_3PO_4 , необходимое для умягчения 0,5 л исследованной воды.

При расчете используют закон эквивалентов, т. е. на 1 мг экв. Общей жесткости воды берут 1 мг экв. Умягчителя. Умягчитель берется с избытком 10-15% от расчетного количества, учитывается содержание чистого умягчителя в техническом продукте.

Пример расчета: рассчитать количество Na_3PO_4 , необходимое для умягчения 0,5 л исследуемой воды, общая жесткость которой равна 20,8 ммоль/л, если содержание чистого Na_3PO_4 в техническом продукте составляет 95%. Избыток умягчителя принять равным 15% от расчетного количества.

$$\text{Масса 1 мг экв. Na}_3\text{PO}_4 = \frac{M_r}{z} = \frac{164}{3} = 55 \text{ г} \quad \frac{M_r}{z} = \frac{164}{3} = 55 \text{ г}$$

В 1 л исследуемой воды содержится 10,4 мг экв. Солей жесткости, в 0,5 л – 5,2 мг экв.

Для осаждения 5,2 мг экв. Солей жесткости требуется 5,2 мг экв. Na_3PO_4 , т. е. $5,2 \times 55 = 286$ мг. С учетом 15%-го избытка и 95%-го содержания чистого Na_3PO_4 в техническом продукте требуемое количество Na_3PO_4 составляет:

$$\frac{286 \cdot 1,15}{0,95} = 345 \text{ мг} = 0,345 \text{ г}$$

Навеску Na_3PO_4 , взятую с точностью до 0,01 г, растворяют в 0,5 л исследуемой воды при интенсивном перемешивании в течение 3 – 5 минут, дают отстояться и фильтруют через бумажный фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают. Затем из фильтрата отбирают пипеткой 100 мл воды, переносят ее в коническую колбу объемом 250 мл и определяют общую жесткость комплексонометрическим методом, используя раствор трилона Б концентрацией 0,01 моль/л. Общую жесткость рассчитывают по формуле 2.

2. Умягчение воды методом ионного обмена.

Умягчение исследуемой воды методом ионного обмена осуществляется в ионообменной колонке, наполненной Na-катионитом (см. рис.2), который находится под слоем дистиллированной воды.

Дистиллированная вода спускается до поверхности катионита, и в колонку заливается исследуемая вода. Первые 70-100 мл воды, вытекающей из колонки, отбрасываются, так как содержат только дистиллированную воду.

После отмывки катионита через него пропускают 200 мл воды, подлежащей умягчению, например [водопроводной](#). Затем определяют жесткость профильтрованной (умягченной) воды. Для этого в коническую колбу емкостью 250 мл отмеряют 100 мл анализируемой воды и 5 мл буферного раствора и титруют 0,1 н. раствором трилона Б в присутствии индикатора до перехода [вишнево-красной](#) окраски раствора в сине-фиолетовую (см. выше). После окончания умягчения катионит заливают дистиллированной водой. Общую жесткость определяют по формуле (2).

5. Задания и оформление работы

Определить временную и общую жесткость разных проб воды, включая водопроводную воду. Умягчить воду методом ионного обмена или химическим способом.

В выводах оценить эффективность использованного метода умягчения воды.

Блиц – тест

1. Какими веществами может быть обусловлена постоянная жесткость воды?

1. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; 2. $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; 3. CaCl_2 ; 4. MgCl_2 ; 5. CaSO_4 ; 6. MgSO_4

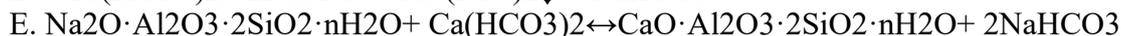
A. 1, 2 B. 2, 3 C. 3, 4 D. 4, 5 E. 3, 4, 5, 6

2. Укажите из нижеперечисленных способов умягчения воды известковый способ:

A. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

B. $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$

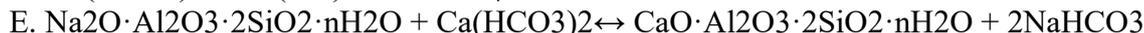
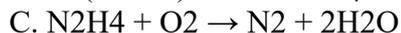
C. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{NaOH} = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$



3. К какому типу по классификации жесткости относится вода с содержанием ионов Ca^{2+} (или Mg^{2+}) 3-6 мг-экв/л?

- A. очень мягкой В. Мягкой С. умеренно жесткой
D. жесткой Е. очень жесткой

4. В основе термического метода устранения карбонатной жесткости лежит реакция:



5. За единицу жесткости принимают содержание:

A. 12,16 мг/л ионов Ca^{2+} или 20,04 мг/л ионов Mg^{2+}

B. 40,08 мг/л ионов Ca^{2+} или 34,32 мг/л ионов Mg^{2+}

C. 34,32 мг/л ионов Ca^{2+} или 40,08 мг/л ионов Mg^{2+}

D. 20,04 мг/л ионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л ионов Mg^{2+}

E. 10,16 мг/л ионов Ca^{2+} или 30,04 мг/л ионов Mg^{2+}

Контрольные вопросы

1. Какие основные показатели качества воды вы знаете?

2. Перечислите операции промышленной водоподготовки.

3. Классифицируйте воду по жесткости.

4. Как достигается полное обессоливание воды?

5. Дайте определение временной и общей жесткости.

6. По каким параметрам контролируют качество воды?

7. Перечислите способы умягчения воды.

8. На титрование 100 мл воды пошло 2 мл 0,1н. Раствора трилона Б. Рассчитайте жесткость воды.

9. При титровании осадка оксалата кальция, полученного при осаждении ионов кальция оксалатом аммония, пошло 10 мл 0,01н. раствора перманганата калия. Определите количество ионов кальция, содержащихся в 1л.

10. Чему равна кальциевая жесткость воды (в жет-экв/л), если для ее устранения к 50л воды добавлено 8,1г карбоната натрия?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7. ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРФОСФАТА И ЕГО АНАЛИЗ

1. Цель работы

1. Получение суперфосфата (15-20 г)

2. Анализ полученного суперфосфата

2. Теоретическая часть

Процессы, происходящие при обработке природных фосфатов – апатитов и фосфоритов – кислотами, могут служить примерами гетерогенных процессов в многофазной системе жидкость-твердое-газ, лимитируемых кинетикой диффузии и массообмена между фазами.

При разложении кислотами фосфатов образуется многофазная система, включающая жидкую фазу (раствор), несколько новых твердых фаз (гипс, монокальцийфосфат, фосфаты железа и алюминия и т. п.), а также новую газовую фазу (фтористый водород).

В отличие от многих других гетерогенных процессов, происходящих в системах Ж-Г, Г-Т (катализ, [абсорбция](#), десорбция, обжиг и др.), получение минеральных солей, в частности фосфорных удобрений, разложением природных минералов кислотами является сложным многостадийным процессом, протекающим в целом экстенсивно. Это объясняется малыми скоростями отдельных этапов этого гетерогенного процесса: диффузия кислот в поры частиц минерала, иногда через корку кристаллических новообразований (подвод реагентов в зону реакции), а также кристаллизация новых твердых фаз – солей из жидкой фазы (отвод продукта из зоны реакции).

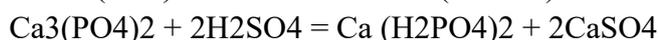
Простой суперфосфат относится к сравнительно дешевым, универсальным удобрениям, широко применяемым в [сельском хозяйстве](#). Он представляет порошок (или гранулы), содержащий водорастворимый однозамещенный фосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в смеси с сульфатом кальция CaSO_4 .

Двойной суперфосфат является высококонцентрированным удобрением и, в отличие от простого суперфосфата, представляет собой в основном монокальцийфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ без примеси сульфата кальция. Двойной суперфосфат содержит некоторое количество фосфатов железа, алюминия, кремнезема. Содержание усвояемой P_2O_5 в двойном суперфосфате составляет 40-50%, т. е. в 2-2,5 раза выше чем в простом.

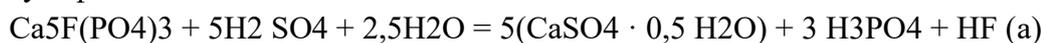
Сырьем для получения простого и двойного суперфосфата служат апатиты и фосфориты, содержащие фосфор в виде нерастворимых твердых солей: трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или фторапатита $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Апатитовый концентрат, полученный после флотации апатито-нефелиновой породы, содержит 39-41% P_2O_5 ; фосфориты имеют много примесей и даже после обогащения содержат 20-30% P_2O_5 .

Технология фосфорных удобрений заключается в переработке природных фосфатов, содержащих нерастворимые, трудно усваиваемые растениями соли фосфора, на удобрения, содержащие фосфор в водорастворимой или усвояемой форме (растворимой в почвенных кислотах), легко доступной растениям.

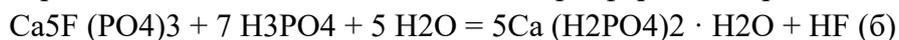
Переработка природных фосфатов в простой суперфосфат. Простой суперфосфат получают разложением апатита или фосфорита с серной кислотой:



Этот гетерогенный процесс, лимитируемый, в основном, диффузионной кинетикой, можно условно разбить на два этапа. Первый – это диффузия серной кислоты к частицам апатита или фосфорита, которая сопровождается быстрой химической реакцией, идущей на межфазной поверхности вплоть до полного израсходования кислоты, и кристаллизация сульфата кальция:



Второй этап взаимодействия – диффузия образовавшейся фосфорной кислоты в порах неразложившегося частиц апатита или фосфорита, сопровождаемая реакцией



и кристаллизация монокальцийфосфата.

Реакция (а) заканчивается в реакционной суперфосфатной камере за 30-60 мин в период схватывания и затвердевания суперфосфатной массы, который происходит вследствие сравнительно быстрой кристаллизации малорастворимого сульфата кальция. Вторая стадия процесса – образование и кристаллизация монокальцийфосфата – протекает более медленно и заканчивается на складе при вылеживании суперфосфата в течение 6-30 суток. Малая

скорость этой стадии объясняется замедленной диффузией фосфорной кислоты через образовавшуюся корку монокальцийфосфата, покрывающую зерна апатита, и крайне медленной кристаллизацией новой твердой фазы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Оптимальный режим в реакционной камере определяется не только кинетикой реакций и диффузии кислот, но и структурой образовавшихся кристаллов сульфата кальция, которая влияет на суммарную скорость процесса, а также на качество суперфосфата. Ускорить диффузию и реакции (а) и (б) можно, повышая концентрацию серной кислоты и температуру. Возрастание концентрации серной кислоты увеличивает движущую силу массопередачи и химических реакций, а повышение температуры – скорость диффузии частиц и скорость реакций (а) и (б). Однако рост концентрации серной кислоты выше оптимальной ведет к образованию плотной корки $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ на поверхности частиц; замедлению диффузии H_3PO_4 и получению продукта с плохими физическими свойствами. Для разложения апатитового или фосфоритового концентратов при непрерывном способе производства суперфосфата оптимальной является концентрация серной кислоты в пределах 67-68%. Этой концентрации кислоты соответствует температура в камере около 1100 С. Повышение температуры достигается за счет экзотермичности реакций (а) и (б).

Во всех случаях для ускорения созревания применяют избыток серной кислоты по отношению к теоретическому количеству, который затем нейтрализуют [аммиаком](#) или фосфоритной мукой.

Наиболее медленный этап – дозревание суперфосфата на складе – ускоряют охлаждением продукта и испарением из него воды, что повышает скорость кристаллизации монокальцийфосфата. Для этого на складе суперфосфат распыляют и перемешивают, в результате чего увеличивается и обновляется межфазная поверхность, и скорость массообмена возрастает.

Анализ суперфосфата. При анализе суперфосфата определяют общее содержание фосфора (в расчете на P_2O_5) и количество фосфора, который усваивается растениями. Для определения последнего суперфосфат обрабатывают водой, а затем аммиачным раствором цитрата [аммония](#). В водный раствор переходит свободная фосфорная кислота и дигидрофосфат кальция. В нитрате аммония растворяется главным образом гидрофосфат кальция, который в воде плохо растворим. Содержание влаги определяют высушиванием 10 г суперфосфата при 100-102°C в течение 3 ч.

Из раствора ион HPO_4^{2-} осаждают аммиачным раствором хлорида магния:



Выпавший осадок магний-аммоний фосфата отфильтровывают и прокаливают. При этом он переходит в пирофосфат магния. По массе пирофосфата магния рассчитывают количество фосфора в расчете на оксид фосфора (V).

3. Эспериментальная часть

Химические реактивы, посуда, приборы

Фосфорит Концентрированная серная кислота Железная ступка Сито с отверстиями в 0,2-0,3 мм Технохимические весы Стекланный цилиндр Ареометр Магнезиальная смесь Соляная кислота ($\rho = 1,9 \text{ г/см}^3$) Раствор Патермана Фенолфталеин 25%-ный раствор аммиака 2-3%-ный раствор аммиака Воронки, фильтры, колбы. Магнезиальная смесь Реактив Патермана

Приготовление реактивов

1. Магнезиальная смесь готовится растворением 55 г хлорида магния и 70 г хлорида аммония в 1 л воды.

2. Реактив Патермана (цитрат аммония) должен содержать в 1 л раствора 173 г неветрившейся лимонной кислоты, которую растворяют в 300 мл горячей воды. На это количество отмеряют такое количество 12-13%-ного раствора аммиака, чтобы в нем содержался 51 г аммиака. Для этого к концентрированному раствору аммиака прибавляют равный объем дистиллированной воды и по плотности определяют его концентрацию. По концентрации рассчитывают количество миллилитров раствора, необходимое для нейтрализации лимонной кислоты и содержащее 51 г аммиака.

Раствор аммиака наливают в мерную колбу емкостью 1 л и туда же при непрерывном помешивании и охлаждении приливают небольшими порциями раствор лимонной кислоты. Затем раствор цитрата аммония доливают до метки и перемешивают.

Порядок проведения работы

Получение суперфосфата

Фосфорит разламывают в металлической ступке, а затем растирают в фарфоровой ступке и просеивают. Отвешивают около 20-25 г фосфоритной муки на теххимических весах. Для реакции используют 62-64%-ную серную кислоту.

Количество кислоты (в мл), необходимое для разложения фосфорита или апатита, рассчитывают на основании реакции образования суперфосфата, считая, что состав фосфорита или апатита соответствует теоретическому. Поскольку в фосфорите всегда имеются примеси, кислоты берут на 15% больше теоретически рассчитанного количества. Лучше для работы использовать чистый фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Кислоту наливают в фарфоровый стакан и подогревают до 50-60°C. Затем в стакан отдельными порциями насыпают фосфористую муку или апатитовый концентрат. Смесь перемешивают стеклянной палочкой в течение 3-4 мин и ставят в сушильный шкаф при 110-150°C на 1 ч. Затем ее охлаждают и проводят анализ суперфосфата. При использовании апатита все работы по его кислотному расщеплению нужно проводить под сильной тягой ввиду выделения фтороводорода.

Анализ суперфосфата

Для анализа отвешивают на аналитических весах 2-2,5 г суперфосфата и растирают в фарфоровой ступке до уничтожения комочков. В ступку приливают 25 мл воды, смесь растирают и после отстаивания раствор фильтруют в мерную колбу (на 250 мл). В колбу предварительно наливают 5-6 капель соляной кислоты, которая предупреждает гидролиз солей кальция. Остаток в ступке еще 3 раза растирают с водой, прибавляя каждый раз воды по 20-25 мл, и каждый раз декантируют раствор на фильтр. Затем нерастворившийся остаток переносят на фильтр и промывают его водой, заполняя колбу до метки. Раствор тщательно перемешивают. Он содержит водорастворимый оксид фосфора (V).

Фильтр с нерастворившимися остатками переносят в другую мерную колбу емкостью в 250 мл, приливают 100 мл раствора Патермана и, закрыв колбу пробкой, сильно взбалтывают (фильтр распадается на волокна). Колбу нагревают до 60°C в течение 15 мин. Нагревание лучше проводить в термостате. Затем содержимое колбы охлаждают, доливают дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют через сухой

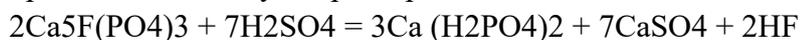
фильтр в колбу. Первые порции фильтра отбрасывают. Раствор содержит так называемый цитраторастворимый оксид фосфора (V).

Для определения общего количества цитрато- и водорастворимой фосфорной кислоты из водной вытяжки и цитратного раствора берут по 50 мл и выливают эти растворы в стакан. В стакан наливают 25 мл раствора Патермана, перемешивают и нейтрализуют 2-3% - ным раствором аммиака по фенолфталеину. Для осаждения фосфат-иона к раствору приливают 25-35 мл магнезимальной смеси, а затем 10-25 мл 25%-ного раствора аммиака. Содержимое стакана перемешивают в течение 30 мин или оставляют стоять в течение 5-15 ч. Выпавший осадок магний-аммоний фосфата фильтруют через плотный беззольный фильтр и промывают 2-3%-ным раствором аммиака. Затем фильтр с осадком переносят в тигель, высушивают, озоляют, прокаливают в муфеле при красном калении и взвешивают.

4. Обработка результатов

1. Получение суперфосфата.

Расчет стехиометрической нормы серной кислоты. Расчет нормы серной кислоты производится по суммарной реакции



На 3 моль P_2O_5 (426 г) требуется 7 моль H_2SO_4 (686 г), следовательно, на 1 вес. ч. P_2O_5 требуется 1,61 вес. ч. моногидрата H_2SO_4 .

Пример расчета нормы кислоты концентрацией 68% H_2SO_4 для разложения 100 г апатитового концентрата, содержащего 39% P_2O_5 .

Для этого требуется моногидрата:

$$1,61 \cdot 39,0 = 62,8 \text{ г}$$

или кислоты, содержащей 68% H_2SO_4

$$\frac{92,3}{1,5874} = 58,2 \text{ см}^3$$

где 1,5874 – плотность 68%-ной серной кислоты при 200 С.

Выход суперфосфата x определяется как отношение массы полученного продукта G суперфосфата к массе сырья G фосфата:

$$x = \frac{G_{\text{суперф}}}{G_{\text{фосф}}}$$

2. Анализ суперфосфата.

Содержание фосфорной кислоты в расчете на оксид фосфора (V) вычисляют по формуле:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = 0,6377 \cdot 500 \cdot 100 \cdot m / m_1 \cdot 100 = 319 \cdot m / m_1,$$

где m – масса пирофосфата магния в граммах, m_1 – навеска суперфосфата в граммах, 0,6377 – множитель для пересчета $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на P_2O_5 .

5. Задания и оформление работы

Описать метод получения суперфосфата. Провести расчеты по выходу суперфосфата, содержанию фосфорной кислоты. Оформить результаты анализа.

Блиц-тест

1. В каком растворе можно растворить цитраторастворимые фосфорные удобрения?

А. NH_4OH + лимоннокислый аммоний

В. NaOH + лимонная кислота

С. KOH + лимонная кислота

Д. 2% лимонная кислота + NH_4OH

Е. 10 % лимонная кислота

2. Укажите формулу суперфосфата:

A. $Ca_3(PO_4)_2$ B. $CaHPO_4$ C. $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$

D. Ca_2PO_4 E. CaH_2HPO_4

3. Содержание P_2O_5 в простом суперфосфате составляет:

A. 38-40% B. 32-35% C. 27-30%

D. 23-25% E. 15-18%

4. Что является сырьем для получения простого и двойного суперфосфата?

A. P_2O_5 B. H_3PO_4 C. $Ca_5F(PO_4)_3$

D. $Ca(NO_3)_2$ E. Na_3PO_4

5. Получение простого суперфосфата - это:

A. гомогенный процесс B. гетерогенный процесс (Т-Г)

C. гетерогенный процесс (Т-Ж) D. гетерогенный процесс (Ж-Г)

E. обратимый процесс

Контрольные вопросы

Как классифицируются минеральные удобрения? Перечислите методы переработки природных фосфатов. Дайте характеристику простого суперфосфата. Каков его состав? В чем отличие двойного суперфосфата от простого? Что является сырьем для получения простого и двойного суперфосфата? Опишите основные стадии производства простого суперфосфата. Опишите основные стадии производства двойного суперфосфата. Напишите уравнение реакции при взаимодействии азотной кислоты с фосфоритом. Какое удобрение образуется? Подсчитайте процентное содержание азота и фосфора в этом удобрении. Почему при анализе фосфорных удобрений обычно учитывают водорастворимый и цитратный фосфор? Почему перед отправкой потребителю суперфосфат около 20 дней хранят на складе?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

1. Цель работы

1. Определение скорости коррозии различных металлов гравиметрическим и объемными методами.

2. Оценка коррозионной устойчивости испытуемых образцов с помощью глубинного показателя.

2. Теоретическая часть

Коррозия – это разрушение металлов и сплавов вследствие химического или электрохимического воздействия и взаимодействия с агрессивной (по отношению к данному материалу) средой. Коррозия начинается с поверхности металла и при дальнейшем развитии этого процесса распространяется вглубь. Продукты коррозии могут выделяться в твердом, жидком и газообразном состоянии. Твердые продукты (оксиды, соли) могут образовывать

сплошную прочную пленку на поверхности металла и, таким образом, предохранять его от дальнейшего разрушения.

Виды коррозии. Коррозию классифицируют по разным признакам.

По характеру разрушения металла:

равномерная – если процесс коррозии сравнительно равномерно распространяется по всей поверхности металла
неравномерная или местная – если значительная часть поверхности металла свободна от коррозии и последняя сосредоточена на отдельных участках
межкристаллитная коррозия – корродируют прослойки между крупными зёрнами (кристаллитами) металла или внешние слои зёрен, имеющие иной состав, чем зёрна в их массе.

По характеру самого процесса:

химическая. электрохимическая

При химической коррозии происходит процесс прямого соединения металла с агрессивными компонентами среды. Обычно происходит окислительно-восстановительный процесс, в котором окислителем является агрессивный компонент среды. Продуктами коррозии могут быть оксиды (M_mO_n) или металлоорганические соединения. К типично химической относится коррозия металлов газами при высокой температуре. Химическая коррозия наблюдается и в жидких средах, не являющихся электролитами (безводный спирт, бензол, бензин, керосин). Процесс химической коррозии подчиняется закономерностям гетерогенных химических процессов, т. е. скорость коррозии выражается формулой

$$-\frac{dG_m}{d\tau} = k_m F \Delta C$$

или

$$-\frac{dG_k}{d\tau} = k_k F \Delta C$$

откуда

$$G = k F \Delta C \tau$$

где G_m и G_k – потеря массы металла или привес металла за счет продукта коррозии соответственно, г; k_m и k_k – соответствующие коэффициенты скорости коррозии (учитывают количество разрушенного металла в граммах на m^2 поверхности в течение часа на единицу концентрации агрессивного компонента в среде, г/м³; в результате получают размерность г/м².ч. г/м³, или м/ч); F – поверхность соприкосновения металлов с коррозионной средой, м²; ΔC – движущая сила коррозии (определяется в граммах агрессивного компонента на 1 м³ среды на границе с металлом и выражается в г/м³).

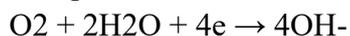
Электрохимическая коррозия протекает при воздействии на металл растворов электролитов. Коррозия происходит вследствие термодинамической неустойчивости металла в растворе электролитов. Поверхность корродируемого металла можно представить как систему микро- и макрогальванических пар. Возникновение таких пар объясняется наличием в металле примесей зёрен других металлов, загрязнений поверхности с большим или меньшим электродным потенциалом, структурная неоднородность внутренних напряжений металла и деформации его, различие в концентрациях электролита, примыкающих к разным частям металла, неравномерное наложение электрического поля и др. Во всех этих случаях разные участки металла отличаются по величине электродного потенциала. В электролите участки с меньшим электродным потенциалом

становятся **анодами**, а более положительные – катодами. Происходят анодный и катодный процессы коррозии. Анодный процесс заключается в переходе ионов металла в растворе $Me \rightarrow Me^{2+} + 2e$

причем электроны остаются на поверхности металла. На катоде разряжаются катионы, содержащиеся в растворе, например ионы **водорода** (в кислых растворах)



или происходит восстановление окислителей, например кислорода в гидроксильные ионы (в нейтральных и щелочных растворах)



Следовательно, с поверхности катода снимаются электроны. Внутри металла создается поток электронов от анода к катоду, называемый коррозионным током. В результате электрохимической коррозии на месте анодных участков металла возникают коррозионные пятна и язвы; коррозия неравномерна. Электрохимическая коррозия происходит по законам электролиза, поэтому количество растворенного металла можно определять по формуле

$$G = \frac{A}{Fn} I \tau \eta$$

где A – атомный вес или масса иона; F – число Фарадея, $F=96500$ к/г-экв; n – валентность иона, τ – продолжительность электролиза, ч; I – сила тока, а; η – выход тока.

По условиям протекания процесса:

Газовая (протекает в сухих газах или парах при полном отсутствии влаги, а также при высоких температурах); коррозия в неэлектролитах (в безводных спиртах, бензоле, бензине), обладающих достаточной активностью и разрушающих поверхность металла.

Методы защиты от коррозии. Основными методами защиты от коррозии являются:

Защита металлов от коррозии покрытиями (различные металлические и неметаллические материалы, изолирующие металл от действия агрессивной среды и обладающие более высокой коррозионной стойкостью, чем защищаемый материал);
Защита металлов от коррозии обработкой коррозионной среды (удаление из агрессивной среды составляющих, вызывающих коррозию металлов, или введение в агрессивную среду ингибиторов коррозии);
Электрохимическая защита металлов (уменьшение скорости коррозии металлических конструкций путем их катодной или анодной поляризации), которая состоит в создании внешним источником разности потенциалов между металлической конструкцией и электропроводящей агрессивной средой.

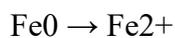
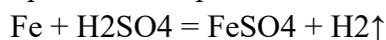
Методы измерения скорости коррозии. Металл или металлический сплав коррозионно-стойк, если он хорошо сопротивляется воздействию внешней агрессивной среды, т. е. если скорость коррозии невелика. Мерой коррозионной стойкости служит скорость коррозии в данной среде в данных условиях. Чем меньше скорость коррозии, тем коррозионная стойкость металла выше. Скорость коррозии металла выражают массой металла (г), превращенного в продукты коррозии за единицу времени (1ч) с единицы поверхности металла (1 м²).

Существуют различные способы измерения скорости коррозии, основными из которых являются:

гравиметрический, основанный на взвешивании исследуемого образца до и после эксперимента; объемный, при котором о скорости коррозионного процесса судят по количеству выделившегося газообразного продукта; электрический, базирующийся на

изменении электрического сопротивления образца, который в процессе коррозии изменяет свое поперечное сечение, и следовательно, и омическое сопротивление.

Если основным компонентом в испытуемых образцах является железо, коррозия будет протекать по реакции:



По количеству выделившегося газообразного водорода (объемный способ) можно судить о скорости растворения железа, которая будет имитировать скорость коррозии.

Определение количества водорода, выделяющегося при коррозии металла, можно производить различными способами. Один из наиболее часто употребляемых заключается в том, что испытуемый образец помещают в коррозионную среду. Выделившийся при этом газ вытесняет из герметически закрытой емкости кислоту, которая вытекает в бюретку.

3. Экспериментальная часть

Химические реактивы, посуда, приборы

Образцы из разных металлов: серый чугун ($\rho = 7220 \text{ кг/м}^3$); низкоуглеродистая сталь ($\rho = 7980 \text{ кг/м}^3$); сталь нержавеющая ($\rho = 8050 \text{ кг/м}^3$)

склянки с тубусом объемом 1л, помещенные на подставке (3 шт) бюретки, 3шт стаканы, 3 шт 5%-ный раствор серной кислоты штангенциркуль [ацетон](#)

Описание установки

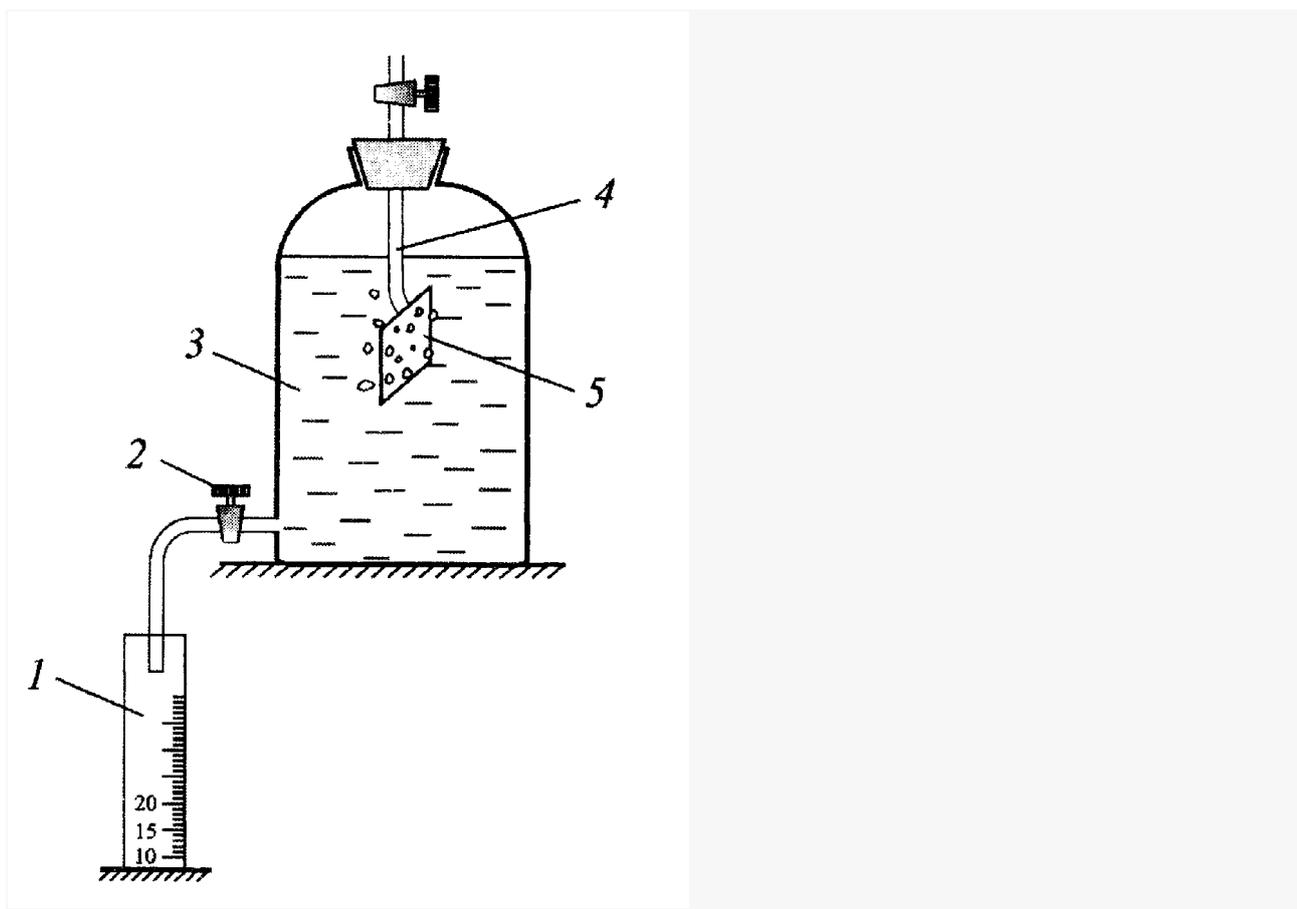


Рис. 5.1. Схема лабораторной установки: 1 – мерная бюретка, 2 – кран, 3 – емкость, 4 – испытуемый образец, 5 – стеклянная подвеска

Она представляет собой стеклянную емкость объемом 1-2литра 3, заполненную на две трети 5%-ным раствором серной кислоты. Емкость, герметично закрывающуюся резиновой пробкой, имеет внизу краник 2, через который в ходе эксперимента вытесненная кислота сливается в мерную бюретку 1. Испытуемый образец 4 помещают в емкость 3 при помощи стеклянной подвески 5.

Порядок проведения эксперимента

Перед проведением эксперимента образцы предварительно нужно подготовить, для чего с помощью мелкой наждачной бумаги их поверхность тщательно зачищают. После этого штангенциркулем определяют их геометрические размеры: высоту, ширину и толщину. Далее определяют площадь образца (в см²) и результаты расчета записывают в таблицу 5.1.

Поверхность образца тщательно обезжиривают раствором соды или [ацетоном](#), взвешивают на аналитических весах, надевают на стеклянный крючок подвески 5 и помещают в емкость 3, плотно закрыв резиновую пробку, после чего открывают кран 2. Фиксируют уровень вылившейся из емкости кислоты и отмечают время начала эксперимента. Кран 2 остается открытым до конца эксперимента, который длится 60-100 мин. Через каждые 20 мин определяют количество вытесненной кислоты и данные записывают в таблицу 5.1.

По окончании эксперимента кран 2 необходимо закрыть, извлечь из емкости испытуемый образец, тщательно промыть водой, просушить и взвесить, вновь записав данные в таблицу.

Таблица 5.1

Экспериментальные данные по определению скорости коррозии

Материал образца	Площадь, S, см ²	Масса образца, г	Дтгр=тн – тк, г	Объем вытесненной кислоты v (мл) за время*		
Начальная тн	Конечная тк	20 мин	40 мин	60 мин	80 мин	100 мин

* - объем вытесненной кислоты соответствует показаниям бюретки.

4. Обработка результатов эксперимента

Для определения убыли металла исходят из того, что при растворении одного грамма железа (55,85г.) при нормальных условиях (760 мм рт. ст. и 273К) выделяется 22,4л водорода. Следовательно,

$$\Delta m_i = \frac{55,85 \cdot \Delta v_i}{22,4} \cdot 10^{-3}, \text{ г} \quad \Delta m_i = \frac{55,85 \cdot \Delta v_i}{22,4} \cdot 10^{-3}, \text{ г} \quad (5.1)$$

здесь v_i – объем выделившегося водорода за соответствующий интервал времени (таблица 5.2).

Скорость коррозии щкор образца определяют по уравнению:

$$\omega_{\text{корр}} = \frac{\Delta m_i}{\Delta t S}, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч}) \quad \omega_{\text{корр}} = \frac{\Delta m_i}{\Delta t S}, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч}) \quad (5.2)$$

здесь Δt – время эксперимента, ч; S – площадь образца, см².

Глубинный показатель коррозии, характеризующий уменьшение толщины металла в единицу времени, определится по формуле:

$$\Pi = 8,760 \frac{\omega_{\text{корр}}}{\rho} \cdot 10^5, \text{ мм/год} \quad \Pi = 8,760 \frac{\omega_{\text{корр}}}{\rho} \cdot 10^5, \text{ мм/год} \quad (5.3)$$

Здесь ρ – плотность материала образца, кг/м³.

Таблица 5.2

Результаты обработки экспериментальных данных

Интервал времени, Дт, мин	Объем выделившегося водорода Δv_i , г*	Масса растворенного металла, Δm_i , г	Скорость коррозии (щкорр) $_i$, г/(см ² ч)	Глубинный показатель коррозии, Π_i , мм/год
0-20				
20-40				
40-60				
60-80				
80-100				

*- объем выделенного водорода соответствует объему вытесненной кислоты

В практике эталонным обычно считается гравиметрический метод испытания.

Средняя скорость коррозии, определенная гравиметрическим методом, рассчитывается по формуле:

$$(\omega_{\text{корр}})_{\text{ср}}^{\text{гр}} = \frac{\Delta m_{\text{гр}}}{t S}, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч}) \quad (\omega_{\text{корр}})_{\text{ср}}^{\text{гр}} = \frac{\Delta m_{\text{гр}}}{t S}, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч}) \quad (5.4)$$

здесь $\Delta m_{гр} \Delta m_{гр}$ - убыль материала образца, определенная гравиметрическим методом, г (см. табл 5.1); t – полное время эксперимента, выраженное в часах.

Средняя скорость коррозии, определенная объемным методом, рассчитывается как

$$(\omega_{корр})_{ср}^{об} = \frac{\sum_{i=1}^n (\omega_{корр})_i^{об}}{n} (\omega_{корр})_{ср}^{об} = \frac{\sum_{i=1}^n (\omega_{корр})_i^{об}}{n} \quad (5.5)$$

где n – количество слагаемых (щкорр)_i.

Масса растворенного металла (г), рассчитанная объемным методом, определяется по формуле:

$$\Delta m_{об} = \sum_{i=1}^n \Delta m_i \quad (5.6)$$

где Δm_i – данные из таблицы 5.2.

Тогда глубинный показатель коррозии по гравиметрическому методу составит

$$П = 8,760 \frac{\omega_{корр гр}}{\rho} \cdot 10^5, \text{ мм/год} \quad П = 8,760 \frac{\omega_{корр гр}}{\rho} \cdot 10^5, \text{ мм/год} \quad (5.7)$$

Средняя величина глубинного показателя по объемному методу определяется как

$$П_{об} = \frac{\sum_{i=1}^n П_i}{n}, \text{ мм/г} \quad П_{об} = \frac{\sum_{i=1}^n П_i}{n}, \text{ мм/г} \quad (5.8)$$

здесь $П_i$ – данные таблицы 11.2.

Погрешность объемного метода определяют по уравнению

$$\Delta = \frac{\Delta m_{гр} - \Delta m_{об}}{\Delta m_{гр}} \cdot 100\%$$

или

$$\Delta = \frac{\omega_{корр гр} - \omega_{корр об}}{\omega_{корр гр}} \cdot 100\% \quad \Delta = \frac{\omega_{корр гр} - \omega_{корр об}}{\omega_{корр гр}} \cdot 100\% \quad (5.9)$$

Все результаты расчетов вносят в таблицу 5.3.

Таблица 5.3

Сводная таблица результатов, полученных двумя методами

Материал образца	Масса растворенного металла Δm_i , г	Средняя скорость коррозии (щкорр) _{ср} , г(см ² .ч)	Глубинный показатель коррозии $П_i$, мм/год		
гравиметрический	объемный	Гравиметрический	объемный	Гравиметрический	объемный

5. Задание к работе

Для наглядности результаты расчета экспериментальных данных следует представить графиком зависимости (щкорр)=f(t).

В выводах по работе необходимо отразить :

1. коррозионную стойкость испытуемых образцов по 10-бальной шкале, представленную в таблице 5.4.
2. характер коррозионного процесса и его развитие во времени.

Таблица 5.4

Десятибальная шкала коррозионной стойкости металлов

Металлы	Глубинный показатель, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	0
Весьма стойкие	0,001-0,005	1
	0,005-0,01	2
Стойкие	0,01-0,05	3
	0,05-0,1	4
Пониженностойкие	0,1-0,5	5
	0,5-1,0	6
Малостойкие	1,0-5,0	7
	5,0-10,0	8
Нестойкие	Свыше 10,0	9

Блиц-тест

1. Электрохимическую коррозию металла вызывает

- А. контакт металла с кислородом В. контакт металла с оксидами серы
 С. контакт с другими металлами Д. контакт металла с электролитами
 Е. электричество

2. Химическую коррозию металла вызывают

- А. кислород В. все перечисленные вещества С. хлор
 Д. оксиды серы Е. контакт с другими металлами

3. К электрохимическим методам защиты металлов от коррозии относится

- А. никелирование В. Шлифование Е. деструкция
 С. воронение Д. катодная защита

4. В качестве легирующих добавок при получении нержавеющей сталей используют

- А. Zn и Mn В. Ag и Au С. Ni и Cu
 Д. Cr и Ni Е. K и Na

5. Глубинный показатель коррозии определится по формуле:

А. $\omega_{\text{корр}} = \frac{\Delta m_i}{\Delta t S}$ $\omega_{\text{корр}} = \frac{\Delta m_i}{\Delta t S}$ В. $\Pi = 8,760 \frac{\omega_{\text{корр}}}{\rho} \cdot 10^5$ $\Pi = 8,760 \frac{\omega_{\text{корр}}}{\rho} \cdot 10^5$

С. $\Delta = \frac{\Delta m_{\text{гр}} - \Delta m_{\text{об}}}{\Delta m_{\text{гр}}}$ $\Delta = \frac{\Delta m_{\text{гр}} - \Delta m_{\text{об}}}{\Delta m_{\text{гр}}}$

Д. $\Pi = \frac{\Delta m_i \Delta m_i}{\Delta t S \Delta t S}$ Е. $G = k F \Delta C_{\tau} G = k F \Delta C_{\tau}$

Контрольные вопросы

Перечислите виды коррозии Какие существуют механизмы коррозии? В чем суть

гравиметрического метода определения скорости коррозии? На чем основан объемный метод определения скорости коррозии? Дайте понятие коррозионной устойчивости металлов. Как рассчитывается глубинный показатель коррозии? Какие способы защиты металлов от коррозии вы знаете? Для каких металлов может представлять опасность щелочная среда? Чем отличается коррозия железа в кислой среде от коррозии в нейтральной среде? Как влияет перенапряжение [водорода](#) на коррозию металлов в кислой среде?

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Невинномысский технологический институт (филиал) СКФУ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по выполнению практических работ
по дисциплине «Общая химическая технология»
для студентов очной формы обучения
направления подготовки
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2022

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Общая химическая технология». Указания предназначены для студентов направления подготовки 18.03.01 Химическая технология.

Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

Составители

К.С. Сытко.

Введение

Дисциплина «Общая химическая технология» относится к дисциплине обязательной части. Она направлена на формирование общепрофессиональных компетенций, обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.

Методические указания составлены на современном научном уровне и рассчитаны на студентов, по направлению 18.03.01 Химическая технология.

Последовательность тем соответствует логической структуре ее прохождения. Предлагаемые методические указания содержат материал, который рекомендуется использовать студентам при подготовке к практическим занятиям.

Для подготовки к практическим занятиям студент должен изучить материал по соответствующей теме, используя основную и дополнительную литературу, а так же используя периодические издания.

Практическое занятие 1. Химическое равновесие

Основы теории

При протекании химической реакции через некоторое время устанавливается равновесное состояние (химическое равновесие). Слово «равновесие» означает состояние, в котором сбалансированы все противоположно направленные на систему воздействия. Тело, находящееся в состоянии устойчивого равновесия, обнаруживает способность возвращаться в это состояние после какого-либо возмущающего воздействия.

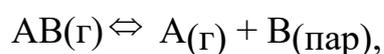
Примером тела, находящегося в состоянии устойчивого равновесия, может служить шарик, лежащий на дне ямки. Если его толкнуть в одну или другую сторону, он вскоре снова возвращается в состояние устойчивого равновесия. В отличие от этого шарик, лежащий на краю ямки, находится в состоянии неустойчивого равновесия — достаточно ничтожного толчка, чтобы он необратимо скатился в ямку.

Оба этих примера являются примерами статического равновесия. В химии, однако, приходится сталкиваться не столько со статическими равновесиями, сколько с динамическими («подвижными»). Динамическое равновесие устанавливается, когда оказываются сбалансированными два обратимых или противоположных процесса. Динамические равновесия подразделяют на физические и химические. Наиболее важными типами физических равновесий являются фазовые равновесия. Система находится в состоянии химического равновесия, если скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

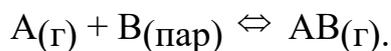
Например, если скорость протекания реакции (константа скорости k_1)



равна скорости обратной реакции (константа скорости k_2)



то система находится в динамическом равновесии. Подобные реакции называются обратимыми, а их уравнения записывают с помощью двойной стрелки:



Реакции, протекающие слева направо, называются прямой, справа налево – обратной.

Нужно подчеркнуть, что реакционная система остается в состоянии динамического равновесия лишь до тех пор, пока система остается изолированной. Изолированной называют такую систему, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Состояние химического равновесия обратимых процессов количественно характеризуется константой равновесия. Так, для обратимой реакции общего вида



константа равновесия **K**, представляющая собой отношение констант скорости прямой и обратной реакций, запишется

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_c^c C_d^d}{C_A^a C_B^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

где, **K_c** – константа скорости реакции, зависящая от концентрации реагирующих компонентов; **C_i** или **[i]** – равновесная молярная концентрация *i*-того компонента;

a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты веществ.

В правой части уравнения стоят концентрации взаимодействующих частиц, которые устанавливаются при равновесии, – равновесные концентрации.

Уравнение представляет собой математическое выражение закона действующих масс при химическом равновесии. Для реакции с участием газов константа равновесия выражается через парциальные давления, а не через их равновесные концентрации. В этом случае константу равновесия обозначают символом **K_p** :

$$K_p = \frac{C_C^c (RT)^c C_D^d (RT)^d}{C_A^a (RT)^a C_B^b (RT)^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = K_c (RT)^{c+d-a-b}$$

P_i - равновесные парциальные давления i -того компонента.

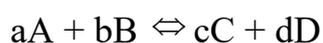
C_i - равновесная молярная концентрация компонентов.

a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты веществ.

Состояние химического равновесия при неизменных внешних условиях теоретически может сохраняться бесконечно долго. В реальной действительности, т.е. при изменении температуры, давления или концентрации реагентов, равновесие может «сместиться» в ту или иную сторону протекания процесса.

Изменения, происходящие в системе в результате внешних воздействий, определяется принципом подвижного равновесия – принципом Ле Шателье – Брауна. *При воздействие на равновесную систему, любого внешнего фактора, равновесие в системе смещается в таком направлении, чтобы уменьшить воздействие этого фактора.*

1. Влияние давления на равновесие химической реакции (для реакции, проходящей в газовой фазе).



- если реакция идет с увеличением количества компонентов $a + b < c + d$, то повышение давления смещает равновесие химической реакции справа налево.

- если реакция идет с уменьшением количества компонентов $a + b > c + d$, при увеличении давления сдвиг равновесия произойдет слева направо.

- если количество компонентов одинаково $a + b = c + d$, то изменение давления не повлияет на положение равновесия.

2. Влияние инертного газа. Введение инертного газа подобно эффекту уменьшения давления (Ar, N₂, водяной пар). Инертный газ не участвует в реакции.

3. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ. При введении дополнительного количества вещества равновесие химической реакции сместится в ту сторону где концентрация вещества уменьшается.

4. Влияние температуры на химическое равновесие реакции.

Если к равновесной системе подводится теплота, то в системе происходят изменения, чтобы ослабить это воздействие, т.е. процессы с поглощением теплоты. При экзотермических реакциях снижение температуры сместит равновесие слева направо, а при эндотермических реакциях повышение температуры сместит равновесие справа налево.

Зависимость K_p от температуры – уравнение Вант – Гоффа.

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}; \Delta G = -(\ln K_p RT);$$

$$\left(K_p = e^{\frac{-\Delta H}{RT}} * e^{\frac{\Delta S}{R}} \right); \ln k_{T1} - \ln k_{T2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 * T_2} \right)$$

Примеры решения задач

1. Реакция соединения азота и водорода обратима и протекает по уравнению

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. При состоянии равновесия концентрации участвующих в ней веществ были: $[N_2] = 0,01$ моль/л, $[H_2] = 2,0$ моль/л, $[NH_3] = 0,40$ моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации азота и водорода.

Решение:

Для приведенной реакции

$$K_{равн} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Подставляя значение равновесных концентраций, получим

$$K_{равн} = \frac{(0,4)}{(0,01)(2)^3} = 2$$

Согласно уравнению реакции из 1 моль азота и 3 моль водорода получаем 2 моль аммиака, следовательно, на образование 0,4 моль аммиака пошло

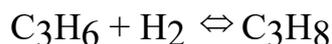
0,2 моль азота и 0,6 моль водорода. Таким образом, исходные концентрации будут $[N_2] = 0,01 \text{ моль/л} + 0,2 \text{ моль/л} = 0,21 \text{ (моль/л)}$,

$$[H_2] = 2,0 \text{ моль/л} + 0,6 \text{ моль/л} = 2,6 \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: $K_{равн} = 2$; $C_0(N_2) = 0,21 \text{ моль/л}$ и $C_0(H_2) = 2,6 \text{ моль/л}$.

2. Один моль смеси пропена с водородом, имеющей плотность по водороду 15, нагрели в замкнутом сосуде с платиновым катализатором при 320°C , при этом давление в сосуде уменьшилось на 25%. Рассчитайте выход реакции в процентах от теоретического. На сколько процентов уменьшится давление в сосуде, если для проведения эксперимента в тех же условиях использовать 1 моль смеси тех же газов, имеющей плотность по водороду 16?

Решение:



1) Пусть $n(C_3H_6) = x$, $n(H_2) = 1-x$, тогда масса смеси равна

$$42x + 2(1 - x) = 2 \cdot 15 = 30,$$

откуда $x = 0,7$ моль, т. е. $n(C_3H_6) = 0,7$ моль, $n(H_2) = 0,3$ моль.

Давление уменьшилось на 25% при неизменных температуре и объеме за счет уменьшения на 25% числа молей в результате реакции. Пусть y моль H_2 вступило в реакцию, тогда после реакции осталось:

$$n(C_3H_6) = 0,7 - y, \quad n(H_2) = 0,3 - y, \quad n(C_3H_8) = y,$$

$$n_{общ} = 0,75 = (0,7 - y) + (0,3 - y) + y, \quad \text{откуда } y = 0,25 \text{ моль}.$$

Теоретически могло образоваться 0,3 моль C_3H_8 (H_2 — в недостатке),

$$\eta = \frac{V_{пр}}{V_{теор}} * 100\% = 83,3\%$$

поэтому выход равен

. Константа равновесия при данных

условиях равна

$$K_p = \frac{v(C_3H_8)}{v(C_3H_6)v(H_2)} = \frac{0,25 \text{ моль}}{(0,45 * 0,05) \text{ моль}} = 11,1$$

2) Пусть во втором случае $n(\text{C}_3\text{H}_6) = a$ моль, $n(\text{H}_2) = (1 - a)$ моль, тогда масса смеси равна $42a + 2(1 - a) = 2 \cdot 16 = 32$, откуда, $a = 0,75$, т. е. $n(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,75$, $n(\text{H}_2) = 0,25$. Пусть в реакцию вступило b моль H_2 . Это число можно найти из условия неизменности константы равновесия

$$K_p = \frac{\nu(\text{C}_3\text{H}_8)}{\nu(\text{C}_3\text{H}_6)\nu(\text{H}_2)} = \frac{b}{(0,75 - b)(0,25 - b)} = 11,1$$

Из двух корней данного квадратного уравнения выбираем корень, удовлетворяющий условию $0 < b < 0,25$, т. е. $b = 0,214$ моль

Общее число молей после реакции равно

$n_{\text{общ}} = ((0,75 - 0,214) + (0,25 - 0,214) + 0,214 - 0,786)$ моль, т. е. оно уменьшилось на 21,4% по сравнению с исходным количеством (1 моль). Давление пропорционально числу молей, поэтому оно также уменьшилось на 21,4%.

Ответ: выход C_3H_8 — 83,3%; давление уменьшится на 21,4%.

Задания для практической работы № 1 (варианты):

1. В реакции между раскаленным железом и паром $\text{Fe}_{(ТВ)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(Г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(ТВ)} + 4\text{H}_{2(Г)}$, при достижении равновесия парциальные давления водорода и пара равны 3,2 и 2,4 кПа соответственно. Рассчитайте константу равновесия.

2. Вычислите константы равновесия K_p, K_c газовой реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$, состав газовой смеси при равновесии следующим (% по объему): $\text{CO} = 2,4$, $\text{Cl}_2 = 12,6$, $\text{COCl}_2 = 85,0$, а общее давление смеси при 20°C составляло $1,033 \cdot 10^5$ Па. Вычислите ΔG реакции.

3. Рассчитайте константу равновесия при некоторой заданной температуре для обратимой реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, учитывая, что в равновесном состоянии концентрации участвующих в реакции веществ были равны $[\text{CO}] = 0,16$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,32$ моль/л, $[\text{CO}_2] = 0,32$ моль/л, $[\text{H}_2] = 0,32$ моль/л.

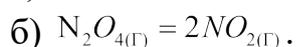
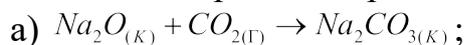
4. В стальном резервуаре находятся карбонат кальция и воздух под давлением 1 атм. при температуре 27°C . Резервуар нагревают до 800°C и дожидаются установления равновесия. Вычислите константу равновесия K_p реакции $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ при 800°C , если известно, что равновесное давление

газа в резервуаре при этой температуре равно 3,82 атм., а при 27⁰С $CaCO_3$ не разлагается.

5. При постоянной температуре в гомогенной системе $A+B=2C$ установилось равновесие с равновесными концентрациями $[A]=0,8$ моль/л, $[B]=0,6$ моль/л, $[C]=1,2$ моль/л. Определите новые равновесные концентрации, если в систему дополнительно ввели 0,6 моль/л вещества В.

6. Как можно обосновать оптимальные условия промышленного синтеза аммиака с высоким выходом на основе термохимического уравнения реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 3NH_3 + 491,8 \text{ кДж}$ и с учетом того, что при низких температурах скорость прямой реакции очень мала?

7. Вычислите константу равновесия ниже приведенных реакций, протекающих при стандартных условиях и при 400 К.



8. Уравнение реакции окисления хлорида водорода $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)}$. Вычислите константу равновесия этой реакции при $T=500$ К. Предложите способы увеличения концентрации хлора в равновесной смеси.

9. При смешении 2 моль уксусной кислоты и 2 моль этилового спирта в результате реакции $CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ к моменту наступления равновесия осталось 0,5 моль CH_3COOH и C_2H_5OH , а также некоторое количество эфира и воды. Определите состав равновесной смеси, если смешивают по 3 моль CH_3COOH и C_2H_5OH при той же температуре.

10. Вычислить начальные концентрации веществ в обратимой реакции $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ и константу равновесия, если равновесные концентрации составляют $[CO] = 0,44$ моль/л, $[O_2] = 0,12$ моль/л, $[CO_2] = 0,18$ моль/л.

Практическое занятие 2. Химическая кинетика Основы теории

Это раздел физической химии, изучающей скорость химических реакций, а в более широком смысле – закономерности их протекания.

Термин скорость реакции означает скорость, с которой образуются продукты, либо скорость, с которой расходуются агенты при протекании химической реакции. Химические реакции происходят с самыми разными скоростями. Со скоростью химических реакций связаны представления о превращении веществ, а также экономическая эффективность их получения в промышленных масштабах. Основным понятием в химической кинетике

является понятие о скорости реакции, которая определяется изменением количества вещества реагентов (или продуктов реакции) в единицу времени в единице объема. Если при неизменном объеме и температуре концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась (или увеличилась) от значения c_1 до значения c_2 за промежуток времени от t_1 до t_2 , то средняя скорость реакции составит

$$w_i = \frac{\Delta C_i}{\Delta t} \quad (1.3.1)$$

где ΔC_i – изменения концентрации i -того компонента, моль/м³ или моль/л,

w_i – скорость реакции, (моль/(л · с) или моль/м³ · с). Уравнение подходит для реакций протекающих в гомогенном реакционном пространстве.

Если реакция протекает в гетерогенном пространстве, то выражение для скорости реакции по данному веществу i имеет вид (моль/м³ · с).

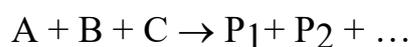
$$w_i = \frac{dn_i}{S dt}$$

dn_i – изменение количества i -того компонента, моль; S - площадь, м²;

dt – изменение времени, с.

I. Продукты реакции или промежуточные соединения образуются при взаимодействии частиц в элементарном химическом акте. Число частиц в элементарном химическом акте называется молекулярностью реакции.

Элементарные реакции бывают трех типов:



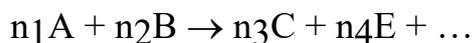
Четырехмолекулярных реакций не бывает, т.к. вероятность одновременного столкновения четырех молекул ничтожно мала.

Скорость реакции можно измерить, определяя количество реагента или продукта во времени. Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и от условий, в которых реакция протекает. Важнейшими из них являются концентрация, температура и присутствие катализатора.

Рассмотрим реакцию между веществами А и В, протекающую по схеме
 $aA + bB + \dots \rightarrow cC + dD + \dots$

Скорость реакции зависит от концентраций А и В, однако заранее нельзя утверждать, что она прямо пропорциональна концентрации того или другого. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ выражается основным законом химической кинетики — **законом действующих масс**: скорость элементарной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для элементарной реакции



$$w = k C_A^{n_1} C_B^{n_2} \text{ или } w = k [A]^{n_A} [B]^{n_B}.$$

Выражение такого типа называют кинетическим уравнением, где k - константа скорости (не зависит от концентрации реагирующих реагентов и времени); C_A , C_B - текущие концентрации реагирующих веществ; n_1 , n_2 - некоторые числа, которые называются порядком реакции по веществам А и В соответственно. Порядок реакции совпадает со стехиометрическими показателями элементарной реакции. Порядок реакции n – сумма показателей кинетических степеней в химическом уравнении реакции. Сумма показателей степеней $n_1 + n_2 = n$ называется **общим порядком реакции**. Для элементарной реакции общий порядок равен молекулярности, а порядок по веществам равны коэффициентам в уравнении реакции. Порядок реакции по i -тому компоненту не равен его стехиометрическому коэффициенту в химическом уравнении сложной реакции.

1. Реакции нулевого порядка. Скорость этих реакций не зависит от концентрации реагирующего вещества $n=0$. Из уравнений получим следующее

$$w=k \text{ или } -\frac{dC_{A_i}}{dt} = k_0 C^0 = k_0$$

Интегрируя выражение (1.3.4) получаем:

$$C_{A,t} = C_{A,0} - k_0 t, \quad k_0 t = C_{A,0} - C_{A,t}$$

Введем понятие время полупревращения $t_{1/2}$ – это время, в течение которого превращается половина исходного вещества.

Для реакции нулевого порядка в уравнение 1.3.5 подставим $C_{A,t} = \frac{C_{A,0}}{2}$

$$t_{1/2} = \frac{C_{A,0}}{2k}$$

2. Реакции первого порядка. Для реакции первого порядка $n=1$ типа

$A \rightarrow P_1 + P_2 + \dots$, скорость прямо пропорциональна концентрации вещества А:

$$w = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^1; \quad -\frac{\Delta C}{dt} = k_1 * C_A$$

$$\ln C_{A,t} = \ln C_{A,0} - k_1 t$$

$$C = C_{A,t} = C_{A,0} e^{-k_1 t}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

3. Реакции второго порядка. Для реакции второго порядка $n=2$ типа

$A + B \rightarrow P_1 + P_2 + \dots$, если $C_{A,0} = C_{B,0}$ кинетическое уравнение имеет вид

$$w = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2; \quad -\frac{dC_A}{C_A^2} = k_2 dt$$

$$\frac{1}{C_{A,t}} = \frac{1}{C_{A,0}} + k_2 t$$

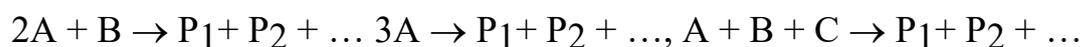
$$t_{1/2} = \frac{1}{C_{A,0} * k_2}$$

Для реакции второго порядка типа $A + B \rightarrow P + \dots$ если $C_{A,0} \neq C_{B,0}$ кинетическое уравнение имеет вид

$$w = -\frac{\Delta C}{t} = k_2 * C_A * C_B$$

Периоды полураспада вещества А и В, если $C_{A,0} \neq C_{B,0}$, различны, т.е. $t_{1/2}(A) \neq t_{1/2}(B)$.

4. Реакции третьего порядка. Кинетика реакции третьего порядка $n=3$ типа



при равных начальных концентрациях описывается уравнением

$$w = -\frac{\Delta C}{t} = k_3 * C^3$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}$$

Для реакции $A + B + C \rightarrow P + \dots$, если $C_{A,0} \neq C_{B,0} \neq C_{C,0}$ кинетическое уравнение примет вид

$$w = -\frac{\Delta C}{t} = k_3 * C_A * C_B * C_C$$

II. Выражение записано для фиксированной температуры. Для приближенной оценки изменения скорости широко используется эмпирическое правило Вант-Гоффа, в соответствии с которым скорость химической реакции становится в 2-4 раза больше при повышении температуры на каждые 10°C . В математической форме зависимость изменения скорости реакции от температуры выражается уравнением

$$\frac{w_{(T_2)}}{w_{(T_1)}} = \frac{k_{(T_2)}}{k_{(T_1)}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$w_{(T_2)}$ — скорость реакции при повышенной температуре T_2 ,

$w_{(T_1)}$ - скорость реакции при начальной температуре T_1 ; γ — температурный коэффициент скорости, показывающий, во сколько раз

увеличится скорость реакции при повышении температуры на 10°C . Это позволяет предположить, что между скоростью реакции и температурой должна существовать экспоненциальная зависимость. Точное соотношение между скоростью реакции и температурой установил шведский химик Аррениус в 1899 г. Это соотношение, получившее название уравнение Аррениуса, имеет вид

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

где k – константа скорости реакции; A — постоянная, характеризующая каждую конкретную реакцию (константа Аррениуса, или «предэкспонента»);

E_a — постоянная, характерная для каждой реакции и называемая энергией активации, Дж; R — универсальная газовая постоянная Дж/(К·моль);

T — температура, К.

Подчеркнем, что это уравнение связывает температуру не со скоростью реакции, а с константой скорости. Приведем уравнение Аррениуса для двух температур

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

III. Одно из наиболее сильных средств влияния на скорость реакции — присутствие в реагирующей системе катализатора - вещества, которое усиливают (а иногда и понижают - тогда его называют ингибитором) скорость химической реакции, но само не расходуется в этом процессе.

Примеры решения задач

1. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры с 0 до 50°C, принимая температурный коэффициент скорости равным трем?

Решение:

В математической форме зависимость изменения скорости реакции от температуры выражается уравнением

$$v_{t_2} = v_{t_1} \Gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

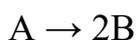
Температура увеличивается на 50°C, а $\gamma = 3$. Подставляя эти значения,

получим $v_2 = 3^{\frac{50-0}{10}} = 243$

Ответ: скорость увеличится в 234 раза.

2. Для реакции первого порядка $A \rightarrow 2B$ определите время за которое прореагировало на 90% вещества A. Константа скорости реакции $1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Решение:



$$x_A = \frac{C_{0,A} - C_A}{C_{0,A}}; \quad 0,9 = \frac{C_{0,A} - C_A}{C_{0,A}};$$

$$C_{0,A} - C_A = 0,9 C_{0,A}$$

$$C_A = 0,1 C_{0,A}$$

$$k_1 t = \ln C_{0,A} - \ln C_A \quad \text{Ответ: } 64 \text{ ч.}$$

3. Как изменится скорость реакции $2A + B_2 \rightleftharpoons 2AB$, протекающей и закрытом сосуде, если увеличить давление в 4 раза?

Решение:

По закону действия масс скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ: $w = k C_A^{n_1} C_B^{n_2}$. Увеличивая в сосуде давление, мы тем самым увеличиваем концентрацию реагирующих веществ. Пусть начальные концентрации A и B равнялись $[A] = a$,

$[B] = b$. Тогда $w = k a^2 b$. Вследствие увеличения давления в 4 раза увеличились концентрации каждого из реагентов тоже в 4 раза и стали $[A] = 4a$, $[B] = 4b$.

При этих концентрациях $w_1 = k(4a)^2 \cdot 4b = k64a^2b$. Значение k и обоих случаях одно и то же. Константа скорости для данной реакции есть величина постоянная, численно равная скорости реакции при молярных концентрациях

реагирующих веществ, равных 1. Сравнивая w и w_1 , видим, что скорость реакции возросла в 64 раза. Ответ: скорость реакции возросла в 64 раза.

4. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна

76 кДж/моль и при температуре 27°C протекает с некоторой скоростью k_1 . В присутствии катализатора при этой же температуре скорость реакции увеличивается в $3,38 \cdot 10^4$ раз. Определите энергию активации реакции в присутствии катализатора.

Решение:

Константа скорости реакции в отсутствие катализатора запишется в виде

$$k_1 = k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} = Ae^{\frac{-76000 \text{ Дж}}{8,31 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 300 \text{ К}}} = Ae^{-30,485}.$$

Константа скорости реакции в присутствии катализатора равна

$$k_2 = k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} = Ae^{\frac{-E_a}{8,31 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 300 \text{ К}}} = Ae^{\frac{-E_a}{2493}}.$$

По условию задачи

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-(-30,485 - \frac{-E_a}{2493})} = 3,38 \cdot 10^4.$$

Логарифмируем последнее уравнение и получаем

$$30,485 - \frac{E_a}{2493} = \ln(3,38 \cdot 10^4) = 10,43.$$

Отсюда $E_a = 2493 \cdot 20,057 = 50$ кДж/моль.

Ответ: энергия активации реакции в присутствии катализатора равна 50 кДж/моль.

Задания для практической работы № 2 (варианты):

1. За какое время пройдет реакция при 60°C, если при 20°C она заканчивается за 40 с, а энергия активации 125,5 кДж/моль?

2. В загрязненном воздухе содержится примесь монооксида углерода, который образуется при неполном сгорании твердого топлива и работе двигателей внутреннего сгорания. Монооксид углерода медленно окисляется кислородом воздуха до диоксида углерода. Допустим, что при определенных

условиях скорость такой реакции составляет 0,05 моль/л·с, а концентрация диоксида углерода равна 0,2 моль/л·с. Рассчитайте концентрацию диоксида углерода через 10 с после указанного момента.

3. Один из важных видов сырья для органического синтеза – так называемый водяной газ, представляющий собой смесь водорода и монооксида углерода. Эту смесь получают при пропускании водяного пара через башни, наполненные раскаленным углем. Из водяного газа получают метанол, формальдегид и другие вещества. Рассчитайте значение константы скорости реакции получения водяного пара, если при концентрации водяного пара, равной 0,003 моль/л скорость реакции составляет $6,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с.

4. В реакции $A + B \rightarrow C$ с общим порядком равным 1, $k_1 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Определите концентрации веществ А и В и скорость через 1 час и через 5 часов, если начальная концентрация А составляет 0,2 моль/л.

5. В причине появления опасного тумана (смога) считают образование большого количества выхлопных газов при автомобилях при высокой влажности воздуха. В смоге присутствует ядовитый диоксид азота, который получается при реакции монооксида с атомарным кислородом. Рассчитайте скорость этой реакции, если через 5 мин. После начала наблюдений концентрация диоксида азота была равна 0,005 моль/л, а через 20 мин. – 0,08 моль/л.

6. Уравнение реакции омыления уксусноэтилового эфира:
 $CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$. Исходные концентрации реагирующих веществ до начала реакции были: $[CH_3COOC_2H_5] = 0,50$ моль/л, $[NaOH] = 0,25$ моль/л. Определить, как и во сколько раз изменится скорость реакции в момент, когда концентрация $[CH_3COOC_2H_5]$ стала равной 0,30 моль/л.

7. Атмосферные загрязнения, например фторированные и хлорированные углеводороды – фреоны ($CCl_3F, CCl_2F, CClF_3$), разрушают защитный озоновый слой Земли. Фреоны химически стабильны в нижних слоях атмосферы, но в стратосфере под действием ультрафиолетового излучения Солнца разлагаются, выделяя атомарный хлор, который и взаимодействует с озоном. Рассчитайте скорость такой реакции с образованием кислорода монооксида хлора, если через 15 с после начала реакции молярная концентрация озона была 0,30 моль/л, а через 35 с (от начала реакции) стала равна 0,15 моль/л.

8. За реакцией дегидрирования бутана, протекающей по уравнению $C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + H_2$ при температуре 800 К, следили по объему реагирующих газов, занимаемому ими при давлении 101 кПа и 293 К. Объем реактора 0,2 л, скорость протекания реакции равна $1,33 \cdot 10^{-2}$ кПа/с. Рассчитайте, через какое время после начала реакции изменение объема достигнет 0,001 л.

9. Рассчитайте изменения константы скорости реакции, имеющей энергию активации 191 кДж/моль, при увеличении температуры от 330 до 400 К.

10. Вычислите порядок реакции и константу скорости, если при изменении начальной концентрации с 0,502 моль/л до 1,007 моль/л время полупревращения уменьшится с 51 до 26с.

11. Для реакции омыления уксусно-этилового эфира при большом избытке воды константа скорости при 20 °С равна 0,00099 мин⁻¹, а при 40 °С ее величина составляет 0,00439 мин⁻¹. Определите энергию активации и константу скорости при 30 °С.

Практическое занятие 3. Техничко-экономические показатели химических производств *Основы теории*

Значение химии становится особенно ясным, когда изучаемый материал связывается с практическими вопросами. Один из способов его связи с жизнью — решение задач на темы с производственным содержанием. Для химической промышленности, как отрасли материального производства имеет значение технический и экономический аспекты, от которых зависит нормальное функционирование производства. Техничко-экономические показатели (ТЭП) отражают возможности предприятия выпускать продукцию заданной номенклатуры и качества, удовлетворяющую требованиям заказчика, и в заданном количестве. Они являются критериями, позволяющий установить экономическую целесообразность организации данного производства и его рентабельность.

Рентабельность процесса производства характеризуется следующими ТЭП: степень превращения, выход продукта, селективность, производительность, мощность и интенсивность аппаратуры, практический и теоретический расходный коэффициент.

В этом разделе рассматриваются задачи следующих типов:

1. Задачи, в которых обращается внимание на получение вещества или на применение его в производственных условиях.

2. Задачи на определение выхода получаемого вещества по отношению к теоретическому.

3. Задачи, вскрывающие химическую сторону технологии производства и требующие составления уравнения реакции по которой оно протекает.

4. Задачи, в которых обращается внимание на масштабы производства или размеры аппаратуры (башен, камер, колонок) и т. п.

Степень превращения (χ_A) – это отношение количества вещества, вступившего в реакцию, к его исходному количеству вещества. Допустим, протекает простая необратимая реакция типа $A \rightarrow B$. Если обозначить через V_{A_0} исходное количество вещества А, а через V_A - количество вещества А в данный момент, то степень превращения реагента А составит

$$\chi_A = \frac{(V_{A_0} - V_A)}{V_{A_0}}$$

Чем выше степень превращения, тем большая часть исходного сырья вступила в реакцию и полнее прошел процесс химического превращения.

Выход продукта является показателем совершенства процесса и показывает отношение количества фактически полученного количества того или иного продукта к его теоретическому количеству.

$$\eta = \frac{m_{\text{прак}}}{m_{\text{теор}}} \times 100\% \quad ; \quad \eta = \frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{теор}}} \times 100\%$$

Производительность аппарата (Π) определяет количество готового продукта m фактически вырабатываемый в единицу времени t при заданных условиях процесса производства. Измеряется т/сут, тыс.т/год, кг/ч, $\text{м}^3/\text{сут}$.

$$\Pi = \frac{m}{t}$$

Интенсивность аппарата – производительность, отнесенная к единице полезного объема или к единице полезной площади. Измеряется $\text{кг}/\text{м}^3$ и $\text{кг}/\text{м}^2$

$$I = \frac{\Pi}{V_n} \quad \text{или} \quad I = \frac{\Pi}{S_n}$$

Максимально возможная производительность аппарата при оптимальных условиях процесса производства называется его **мощностью W**

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

Селективность – отношение массы целевого продукта к общей массе продуктов, полученных в данном процессе, или к массе превращенного сырья за время t .

Если $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$, где B – целевой продукт, C – побочный продукт, то уравнение имеет следующий вид:

$$\varphi_B = \frac{m_B}{m_B + m_C}$$

Это отношение скорости превращения вещества A в целевой продукт к общей скорости расхода вещества A .

$$\varphi = \frac{v_{A \rightarrow B}}{v_{\text{Общ}}}$$

Расходный коэффициент K_p определяет расходы сырья, воды, топлива, электроэнергии пара на единицу произведенной продукции

$$K_p = \frac{G_{\text{исх}}}{G}$$

$G_{\text{исх}}$ – затраты сырья, топлива, энергии при производстве

продукта в количестве G . Измеряется в т/т, $\text{нм}^3/\text{т}$, $\text{нм}^3/\text{нм}^3$, $\text{кВт} \cdot \text{ч}/\text{т}$.

Примеры решения задач

1. Сколько теоретически можно получить чугуна, содержащего 3% углерода и 3% других элементов, из 1 т железной руды, содержащей 80% железа?

Из каждой тонны железной руды, содержащей в среднем 80% магнитного железняка, выплавляют 570 кг чугуна, содержащего 95% железа. Каков был выход железа от теоретического?

Решение:

$$M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 232 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}$$

Записываем формулу определения $\eta(\text{Fe})$:

$$\eta(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})_{\text{прак}}}{m(\text{Fe})_{\text{теор}}} \times 100\%$$

Обеих величин в условии нет. Но $m(\text{Fe})_{\text{пр}}$ можно рассчитать по массе чугуна и массовой доле железа в нем:

$$m(\text{Fe})_{\text{пр}} = 570 \text{ кг} \cdot 0,95 = 541,5 \text{ кг.}$$

Сразу теоретическую массу железа по условию не вычислить. Можно найти массу магнитного железняка по массе руды и содержанию в ней массовой доли железняка:

$$m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1000 \text{ кг} \cdot 0,8 = 800 \text{ кг.}$$

По вычисленной массе магнитного железняка и его формуле найдем массу железа в нем:

$800 > 232$ в 3,45 раза $\Rightarrow m(\text{Fe})$ будет $> 168 (56 \cdot 3)$ тоже в 3,45 раза, т. е.

$$M(\text{Fe}) = 168 \cdot 3,45 = 579,6 \text{ (кг).}$$

Подставляя полученные значения практической и теоретической массы железа в первоначальную формулу, получим выход железа:

$$z(\text{Fe}) = \frac{541,5 \text{ кг}}{579,6 \text{ кг}} \times 100\% = 93,4\%$$

Ответ: $z(\text{Fe}) = 93,4\%$.

2. Для получения формальдегида метиловый спирт необходимо окислить на серебряном катализаторе: $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Кроме основных реакций протекают и побочные. Предположим, что на окисление подается 3,2 кмоль метилового спирта. Из них образовалось 1,8 кмоль формальдегида, 0,8 моль – побочных продуктов (суммарно) и остались неокисленными 0,6 кмоль метилового спирта. Необходимо найти степень превращения метилового спирта, выход формальдегида и селективность.

Решение:

Определим степень превращения. Для этого количество непрореагировавшего спирта, оставшегося после реакции, 0,6 кмоль необходимо вычесть из его начального количества 3,2 кмоль. Подставив данные значения в формулу (2.1) получим:

$$\chi(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{3,2 - 0,6}{3,2} = 0,81$$

Рассчитаем селективность по формальдегиду. Общее количество полученных продуктов равно сумме количества формальдегида 1,8 кмоль и количества продуктов 0,8 кмоль.

$$\varphi(\text{НСНОН}) = \frac{1,8}{1,8 + 0,8} = 0,69$$

Найдем выход продукта формальдегида.

$$\eta(\text{НСНО}) = \frac{1,8}{3,2} * 100\% = 56\%$$

Ответ: $\chi(\text{СН}_3\text{ОН}) = 0,81$, $\varphi(\text{НСНО}) = 0,69$, $\eta(\text{НСНО}) = 56\%$

Задания для практической работы (варианты):

1. Рассчитать основные технико-экономические показатели получения синтетического аммиака:

- расходный коэффициент сырья по H_2 и N_2 (в м^3) на 1 т аммиака;
- выход аммиака;
- производительность завода;
- интенсивность синтеза аммиака в т/м^3 полезного объема колонки в сутки.

На 1 т аммиака практически расходуется 3000 нм^3 азотоводородной смеси, теоретически 2635 нм^3 . 5 колонок с высотой 0,36м.

2. Вычислить расходный коэффициент на 1 т $\text{СН}_3\text{СООН}$ для CaC_2 , содержит 65% CaC_2 , если выход C_2H_2 97%, уксусного альдегида 95% и $\text{СН}_3\text{СООН}$ 96%.

3. Вычислить количество аммиака и CO_2 (в кг) израсходованных на производство мочевины.. Потери мочевины 5%, избыток аммиака 100%, степень превращения карбоната аммония в мочевины 75%.

4. При окислительном дегидрировании метилового спирта протекают одновременно две реакции: дегидрирование и окисление метанола. Выход формальдегида 90% при степени конверсии метанола 65%. Вычислите расход метанола на 1т формальдегида.

5. Производительность печи для обжига серного колчедана составляет 30т в сутки. Выход CO_2 - 97,4% от теоретического. Сколько тонн CO_2 производит печь в сутки, если содержание серы в колчедане 42,4%?

6. Печь для варки стекла, производящая в сутки 300т стекломассы, имеет ванну длиной 60м, шириной 10м и глубиной 1,5м. Определить:

- годовую производительность, если 15 суток печь находится в ремонте;
- интенсивность печи за сутки работы;
- количество листов оконного стекла за сутки из свариваемой стекломассы (стандартный лист 1250·700·2 мм и плотность 2500 г/м^3).

7. При прямой гидратации этилена наряду с основной реакцией присоединения H_2O протекают побочные реакции. Так 2% (от массы) этилена расходуется на образование простого диэтилового эфира, 1% - ацетальдегида,

2% - низкомолекулярного жидкого полимера. Общий выход спирта при многократной циркуляции составляет 95%. Напишите уравнения химической реакции образовавшихся выше перечисленных соединений и подсчитайте расход этилена на 1т этилового спирта. Сколько диэтилового эфира может при этом получиться?

8. Шахтная печь для получения оксида кальция имеет в среднем высоту 14м и диаметр 4м; выход оксида кальция составляет 600 – 800 кг на 1 м³ печи в сутки. Определите суточный выход оксида кальция.

9. Производительность печи для обжига колчедана составляет 30т колчедана в сутки. Колчедан содержит 42,2% серы. Воздух расходуется на 60% больше теоретического. Выход сернистого газа составляет 97,4%. Вычислить:

- содержание колчедана FeS_2 (в %);
- объем и состав газовой смеси, выходящей из печи за 1 час;
- массу оставшегося в печи огарка;
- массу оставшегося в печи не прореагировавшего FeS_2 .

10. Протекают две параллельные реакции $2A \rightarrow C$ и $A \rightarrow 3B$. Определите выход продукта С, степень превращения реагента А и селективность по продукту В, если на выходе из реактора известно количество веществ $\nu(A)=2$ моль, $\nu(C)=\nu(B)=3$ моль.

Практическое занятие 4. Задачи с экологическим содержанием **Основы теории**

Охрана воздушного и водного бассейнов, защиты почв, сохранение и воспроизводство флоры и фауны – важные проблемы современности. В нашей стране разработано несколько общих направлений защиты биосферы от промышленных выбросов: создание безотходных технологий, замкнутых систем производств, основанных на полном комплексном использовании сырья; уменьшение объема промышленных стоков путем создания бессточных производств; проведение мероприятий по уменьшению загрязнения биосферы газообразными выбросами сжигания топлива; разработка методов утилизации; и обезвреживания производственных отходов и выбросов в атмосферу на действующих предприятиях.

Экологическая химия – наука, изучающая основы экологических явлений и химических процессов, происходящих в природе. В данном разделе применяются основные законы и формулы, применяемые для расчета массы, количества вещества, объема, концентрации, в том числе и для определения

предельно-допустимых концентраций. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) – это такая концентрация, которая не оказывает на живые организмы прямого или косвенного влияния, не снижает его работоспособность, самочувствие. Основной задачей газоочистки и очистки сточных вод служит доведение содержания токсичных примесей в газах и сливных водах до ПДК установленных санитарными нормами. При невозможности достигнуть ПДК путем очистки иногда применяют многократное разбавление токсичных веществ или выброс газов через высокие дымовые трубы для рассеивания примесей в верхних слоях атмосферы. Для санитарной оценки среды используют несколько видов ПДК.

ПДК воздушной среды;

ПДК водной среды;

ПДК почвы.

Для определения предельно-допустимой концентрации применяют следующую формулу:

$$\text{ПДК} = C_m = \frac{m}{V},$$

где C_m – предельно-допустимая концентрация, m – масса токсичного соединения,

V – объем, в котором присутствует соединение данной массы.

Теоретическое определение концентрации примесей в нижних слоях атмосферы в зависимости от высоты трубы. Высота трубы, от которой зависит содержание примесей в приземном слое воздуха, рассчитывается по эмпирической формуле:

$$H = 12,5 \sqrt{\frac{M}{\text{ПДК}_3 \sqrt{\frac{V \Delta T}{N}}}}$$

где M – количество вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, г/с; V – объем выбрасываемых газов, м³ /с; ΔT – разность между температурами

выходящих газов и окружающего воздуха, °С; N – число труб, через которые выводятся отходные газы.

Предельно допустимый выброс (ПДВ) вредных примесей в атмосферу, обеспечивающий концентрацию этих веществ в приземном слое воздуха не выше ПДК, рассчитывается по формуле:

$$\text{ПДВ} = \frac{\text{ПДК} * N^2 * \sqrt{V \Delta t}}{A F m}$$

где A – коэффициент, определяющий условия вертикального и горизонтального рассеивания вредных веществ в воздухе; F - коэффициент, учитывающий скорость седиментации вредных веществ в атмосфере; m - коэффициент, учитывающий условия выхода газа из устья трубы. Коэффициент m может быть вычислен по формуле

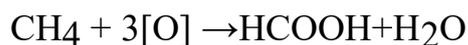
$$m = \frac{1,5 * 10^3 v(r) d}{N^2 \Delta t}$$

где v – средняя скорость газа на выходе из трубы, м/с; d - диаметр трубы, м.

Примеры решения задач.

1. *В настоящее время муравьиную кислоту получают из природного газа путем каталитического окисления содержащегося в нем метана. Вычислите объем природного газа (и. у.), необходимого для получения муравьиной кислоты массой 69 т, если объемная доля метана в нем равна 0,95. Определите преимущества данной технологии по сравнению с методом получения муравьиной кислоты путем разложения формиата натрия серной кислотой при охлаждении раствора.*

Решение:



$$n(\text{HCOOH}) = \frac{m}{M} = \frac{69 * 10^6 \text{ г}}{46 \text{ г / моль}} = 1,5 * 10^6 \text{ моль};$$

$$V(\text{CH}_4) = n * V_m = 1,5 * 10^6 \text{ моль} * 22,4 \text{ л / моль} = 33,6 * 10^5 \text{ л.}$$

$$V(\text{природного газа}) = 33,6 * 10^6 \text{ л} : 0,95 = 35,37 * 10^6 \text{ л} = 35,37 * 10^3 \text{ м}^3$$

Ответ: объем природного газа равен $35,37 \cdot 10^3 \text{ м}^3$.

Современный способ получения муравьиной кислоты дает экономическую выгоду, так как его использование уменьшает расход ценного сырья. Экологическая выгода заключается в том, что если природный газ используют без предварительной переработки, то это вызывает попадание в атмосферу большого количества продуктов его сгорания: оксидов серы, азота, углерода, которые загрязняют окружающую среду. Данная технология получения муравьиной кислоты имеет также преимущества в сравнении с синтезом кислоты из формиата натрия, который осуществляется в несколько стадий и дает в качестве побочных продуктов производства соли серной кислоты, кислотные и щелочные сточные воды.

Природный газ данного объема почти полностью расходуется на получение муравьиной кислоты. Следовательно, выброс отходов производства в окружающую среду уменьшается по сравнению с методом получения ее разложением формиата натрия, так как используется малоотходная технология.

2. В сточных водах химико-фармацевтического комбината был обнаружен хлорид ртути HgCl_2 , концентрация которого составила 5 мг/л. Для его очистки решили применить метод осаждения. В качестве осадителя использовали сульфид натрия (Na_2S) массой 420 г. Будут ли достаточно очищены сточные воды, чтобы допустить их сброс в соседний водоем, содержащий $10\,000 \text{ м}^3$ воды?

ПДК (HgCl_2) = 0,0001 мг/л. Объем сточных вод 300 м^3

Решение:



$$C(\text{HgCl}_2) = 5 \text{ мг/л} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}; V = 300 \text{ м}^3 = 300 \cdot 10^3 \text{ л};$$

$$m(\text{HgCl}_2) = 1500 \text{ г}$$

$$n(\text{HgCl}_2) = 5,52 \text{ моль}$$

$m(\text{Na}_2\text{S}) = 420 \text{ г}$; $n(\text{Na}_2\text{S}) = 5,38 \text{ моль}$. Согласно уравнения реакции в недостатке содержится сульфид натрия, в избытке - хлорид ртути. Останется хлорида ртути количеством $0,14 \text{ моль}$, $m = 0,14 \text{ моль} * 271,58 \text{ г/моль} = 38 \text{ г}$.

$$m(\text{HgCl}_2) = 38 \text{ г};$$

Находим ПДК

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{38000 \text{ мг}}{300000 \text{ л}} = 0,127 \text{ мг/л}$$

Это число значительно превышает ПДК. Однако при сбросе сточных вод в природный водоем концентрация хлорида ртути понизится и будет равна:

$C_m = \frac{m}{V} = \frac{38000 \text{ мг}}{10300000 \text{ л}} = 0,0037 \text{ мг/л}$. Полученное число также больше ПДК. Таким образом, сброс воды недопустим.

Ответ: $C_m(\text{HgCl}) = 0,127 \text{ мг/л}$ в сточных водах и $0,0037 \text{ мг/л}$ в открытом водоеме, что значительно больше ПДК.

3. Как можно утилизировать доменный газ?

Решение:

Доменный газ имеет высокую температуру, поэтому на первой стадий его переработки осуществляют утилизацию тепла, на второй - от газа отделяют

колошниковую пыль (оксиды меди) с помощью циклонов и электрофильтров. В дальнейшем доменный газ используют в качестве топлива. Кроме того, его

можно очистить от оксидов серы по реакции Клауса:



Следует отметить, что в настоящее время доменный процесс считается бесперспективным. Его заменяют прямым восстановлением железа из руды.

Задания для практической работы (варианты):

1. В радиусе 2 км вокруг химического завода ощущается легкий запах сероводорода. Анализ проб воздуха, отобранных с вертолета, показал, что газ

находится в атмосфере на высоте до 2,0 км. Средняя концентрация сероводорода в воздухе составляет $1/20$ промышленно допустимой концентрации (ПДК), равной 0,01 мл/л. Сколько тонн серной кислоты (считая на безводную) можно было бы получить, если бы удалось уловить весь сероводород в этом пространстве?

2. Картофель, выращенный вблизи шоссе, всегда содержит весьма ядовитые соединения свинца. В пересчете на металл в 1 кг такого картофеля было обнаружено 0,001 моль свинца. Определите, во сколько раз превышено предельно допустимое содержание свинца в овощах, значение которого равно 0,5 мг?

3. Природный газ содержит главным образом метан CH_4 , но в нем присутствуют и примеси, например ядовитый сероводород H_2S — до 50 г на 1 кг метана. Чтобы удалить примесь сероводорода, можно окислить его перманганатом калия KMnO_4 в кислой среде до серы. Рассчитайте массу серы, которую можно таким образом выделить из 1 т природного газа. Определите также массу серной кислоты, которая может быть получена из этой серы.

4. Диоксид серы образуется в основном при сжигании твердого топлива на тепловых электростанциях. Это бесцветный газ с резким запахом, он сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Наличие диоксида серы в атмосфере — причина кислотных дождей, поскольку под действием кислорода воздуха и воды диоксид серы превращается в серную кислоту. Однако далеко не все производства, в выбросах которых содержится диоксид серы, имеют современные сооружения для газоочистки. Чаще применяется разбавление выбросов чистым воздухом или рассеивание их в воздушной среде путем устройства дымовых труб большой высоты. Установлено, что при высоте трубы 100 м на расстоянии 2 км от предприятия содержание диоксида серы в воздухе равно $2,75 \text{ мг/м}^3$. Во сколько раз этот показатель превышает значение предельно допустимой концентрации, равное $7,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3$.

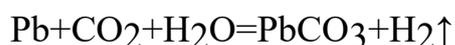
5. Формальдегид НСНО применяется при изготовлении древесностружечных плит, красок, искусственного волокна, лекарственных средств, оргстекла и т.п. Он обладает сильным и резким запахом и угнетающе действует на сердечнососудистую и нервную системы. Запах формальдегида чувствуется при его содержании в воздухе, равном $0,2 \text{ мг/м}^3$, а санитарные нормы требуют, чтобы примесь формальдегида в воздухе не превышала $0,003 \text{ мг/м}^3$. Рассчитайте молярную концентрацию формальдегида: а) при полном соответствии воздуха санитарным нормам; б) при появлении запаха формальдегида.

6. Рассчитайте, какой высоты должна быть труба, чтобы концентрация оксида серы (IV) в приземистом слое воздуха не превышала ПДК ($0,5 \text{ мг/г}^3$). Отходящий топливный газ с объемной долей оксида серы (IV) $0,05\%$ поступает в дымовую трубу со скоростью $300 \text{ м}^3/\text{ч}$ при температуре 130°C . Температура воздуха 20°C .

7. Незаконное захоронение ртути привело к тому, что ее содержание в 1 кг почвы на некотором участке лесопарковой зоны составило $0,005$ моль. ПДК ртути в почве равно 21 мг/кг . Во сколько раз превышено значение ПДК ртути в почве?

8. Водный раствор $0,001$ моль йода в избытке йодида калия полностью обесцветился после пропускания через него 1 м^3 воздуха. Рассчитайте содержание диоксида серы (мг/м^3) в исследуемом воздухе и сравните полученный результат с ПДК (SO_2), равной $0,05 \text{ мг/м}^3$. Превышено ли значение ПДК диоксида серы?

9. Историки полагают, что случаи отравления соединениями свинца в Древнем Риме были обусловлены использованием свинцовых водопроводных труб. Свинец в присутствии диоксида углерода взаимодействует с водой. При этом образуется растворимый гидрокарбонат свинца:





Катионы свинца не приносят вреда здоровью, если их содержание в воде не превышает 0,03 мг/л. Во сколько раз оно было превышено, если считать, что 1 литр водопроводной воды содержал 0,0000145 моль Pb^{2+} ?

10. При производстве серы автоклавным методом неизбежно выделяется около 3 кг сероводорода на каждую тонну получаемой серы. Сероводород — чрезвычайно ядовитый газ, вызывающий головокружение, тошноту и рвоту, а при вдыхании в большом количестве - поражение мышцы сердца и судороги, вплоть до смертельного исхода. Какой объем сероводорода (при н. у.) необходимо поглотить в системах газоочистки при получении 125 т серы на химзаводе?

11. На нефтеперерабатывающем заводе из-за поломки произошел аварийный выброс нефтепродуктов в ближайшее озеро. Масса сброшенных продуктов составила 500 кг. Выживут ли рыбы, обитающие в озере, если известно, что примерная масса воды в озере 10000 т. Токсичная концентрация нефтепродуктов для рыб составляет 0,05 мг/л.

12. Определите ПДВ фтороводорода (в г в сек), обеспечивающий концентрацию его в приземном слое атмосферы в районе суперфосфатного завода не выше ПДК 0,05 мг/м³, при высоте дымовой трубы 100 м и ее диаметре 0,7 м. Объем газового выброса равен 160, а коэффициент седиментации — 1. Средняя скорость газа на выходе из трубы — 0,4 м/с. Температура выходящего газа 40С, а атмосферы — 23С.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 5. РАСХОДНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Цель занятия: познакомить студентов с алгоритмом построения химического производства; закрепить и расширить знания о технологическом процессе и его критериях; научить проводить расчет показателей;

Актуальность темы. Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Целью этих расчётов может быть определение кинетических констант и оптимальных параметров производства или же вычисление реакционных объемов и основных размеров химических реакторов. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

Теоретическая часть

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

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

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

Практические расходные коэффициенты АПР кроме этого учитывают производственные потери на всех стадиях процесса, а также побочные реакции, если они имеются.

Коэффициенты рассчитывают по следующей формуле:

$$АТ \text{ (либо АПР)} = m_C / m_{ПР},$$

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

Вопросы и задания:

Примеры решения задач по определению расходных коэффициентов

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

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

Лимонит $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ ($M = 373$ г/моль);

Гетит $2Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$ ($M = 355$ г/моль);

Красный железняк Fe_2O_3 ($M = 159,7$ г/моль);

Магнитный железняк Fe_3O_4 ($M = 231,5$ г/моль).

Решение. *Расчет расходного коэффициента по $FeCO_3$.*

Из 1 кмоль $FeCO_3$ можно получить 1 кмоль Fe или можно записать:

$115,8 \text{ кг } FeCO_3 \rightarrow 55,9 \text{ кг Fe}$ (где 55,9 – молекулярная масса железа).

Отсюда для получения 1000 кг чугуна с содержанием железа 92 % необходимо:

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

Аналогично находим значения теоретических расходных коэффициентов для других руд:

Для лимонита:

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

Для гетита:

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

Для красного железняка:

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

Для магнитного железняка:

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

Задание 2. Рассчитать практический расходный коэффициент алунитовой руды, содержащей 23 % Al_2O_3 , для получения 1000 кг алюминия, если потери алюминия на всех технологических стадиях составляют 12 % по массе. Алунит имеет формулу $3Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ ($M = 828$ г/моль).

Схематично производство алюминия можно отобразить следующим образом:



Решение. Для получения 1000 кг алюминия теоретически потребуется следующее количество Al_2O_3 :

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

или чистого алунита:

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

Содержание Al_2O_3 в алуните составляет:

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

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

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

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

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

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

Базовый уровень

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

Таблица 1 – Варианты заданий

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

Задание 2. Белая глина, в составе которой 44,5% SiO₂ и 3,31 % Al₂O₃ (по массе), повысилась на 3,37%, предназначенная для получения тонкой керамики, подвергалась отмучиванию. После обогащения массовая доля SiO₂ повысилась на 3,37%, а Al₂O₃ – на 4,82%. Определите: 1) массовую долю минерала каолина в (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) концентрате; на сколько сократилось содержание примесей в результате обогащения.

Задание 3. При обогащении 6 т руды, содержащей 2% цинка, получено 350 кг концентрата, содержащего 25% цинка. Определить выход концентрата, степень извлечения, степень концентрации.

Ответ. Выход концентрата – 5,8%, степень извлечения цинка – 72,9%, степень концентрации – 12,5 раза.

Задание 4 При флотации свинцовой руды, содержащей 1,3% свинца, получено 380кг концентрата, содержащего 18%свинца. Выход концентрата равен 5,5 %. Определить количество флотируемой руды, степень извлечения, степень концентрации.

Ответ. Количество флотируемой руды – 6909 кг, степень извлечения свинца – 76,2%, степень обогащения – 13,8 раза.

Задание 5. На некоторых обогатительных фабриках страны действуют установки для обогащения угля в тяжелых средах со следующими показателями: производительность установки 250т/ч сырья и 150 т/ч концентрата; зольность концентрата 20% (в массовых долях), а сырья – 40 %. Определите: 1) массу концентрата; 2) выход концентрата; 3) степень извлечения угля; 4) массу отходов и массовую долю в них угля.

Повышенный уровень

Задание 1. Магнитный сепараторгорно-обогатительного комбината перерабатывает в час 160 т измельченного титаномагнетита. При этом получается магнитный продукт с выходом 38,1% и степенью извлечения железа 72,1%. Массовая доля железа в руде 16,9%, а в продукте – 32%. Определите массу концентрата и массу отходов, а также массовую долю железа в них.

Задание 2. Из 100 т полиметаллической руды было получено 2240 кг медного концентрата со степенью концентрации 35.7%, и 84 кг молибденового концентрата со степенью

концентрации 8.33%. Массовые доли меди и молибдена в концентратах равны соответственно 25 и 50 %. Определите выходы концентратов и степень извлечения металлов. Задание 3. При обогащении 8,0 т медной (сульфидной) руды, содержащей 1,6 % меди, получено 400 кг концентрата, содержащего 24% меди. Определить степень извлечения меди и степень концентрации.

Ответ. Степень извлечения—75%, степень концентрации – 15раз.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для вузов / И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампики, В. Г. Иванов, Э. В. Чиркунов ; под ред. Х. Э. Харлампики. - 2-е изд, перераб. - Санкт-Петербург : Лань ; Москва ; Краснодар, 2013. - 447 с. : ил., табл. ; 25 см. - ISBN 978-5-8114-1478-9

Дополнительная литература:

- 1 Кондауров, Б. П. Общая химическая технология : [Учеб. пособ] / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артемов. - М. : Академия, 2005. - 336 с. - На учебнике гриф: Рек.УМО. - Библиогр.: с. 328-328. - ISBN 5-7695-1792-1
- 2 Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. - 10-е изд., испр. и доп. - СПб. : Химия, 2003. - 240 с. : ил. - Библиогр.: с. 225-230. - ISBN 5-8194-0071-2
- 3 Кутепов, А.М.Общая химическая технология: Учебник для вузов.рек.МО РФ./ Т.И.Бондарева, М.Г.Беренгартен. - 3-е изд., перераб. - М:ИКЦ Академкнига,2003. - 528с. - (Учебники для вузов). - с524
- 4 Химическая технология неорганических веществ: Учеб.пособие.Рек.МО. Т.1/ Под.ред.Т.Г.Ахметова, Р.Т.Порфирьева, Л.Г.Гайсин, Л.Т.Ахметова. - М:Высш.шк.,2002. - 688с.:ил. - с686

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://www.edu.ru/db/portal/sites/school-page.htm>- ресурсы портала для общего образования<http://www.school.edu.ru/default.asp>- "Российский общеобразовательный портал"
- 2 http://www.edu.ru/index.php?page_id=6 Федеральный портал Российское образование.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 6. МАТЕРИАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ НЕОБРАТИМЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Цель занятия: расчет основных показателей химико-технологических процессов.

Актуальность темы. Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Целью этих расчётов может быть определение кинетических констант и оптимальных параметров производства или же вычисление реакционных объемов и основных размеров химических реакторов. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов

по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

Теоретическая часть

Химико-технологические расчеты составляют главную часть проекта новых химических производств, они же являются завершающей стадией научных исследований и выполняются при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов является составление материальных и тепловых балансов.

Материальный баланс основан на законе сохранения массы вещества, согласно которому масса веществ, поступивших в замкнутую систему, равна массе веществ на выходе из нее. Применительно к материальному балансу любого технологического процесса это означает, что масса веществ, поступивших на технологическую операцию, – *приход*, равна массе всех веществ, получившихся в результате ее, – *расходу*.

Материальный баланс может быть представлен уравнением, левую часть которого составляет масса всех видов сырья и материалов, поступающих на переработку ($\Sigma m_{\text{прих}}$), а правую – масса получаемых продуктов плюс производственные потери ($\Sigma m'_{\text{расх}}$):

$$\Sigma m_{\text{прих}} = \Sigma m'_{\text{расх}}$$

Уравнение материального баланса может быть представлено в следующем виде:

$$m_1^{\Gamma} + m_1^{\text{Ж}} + m_1^{\text{Т}} + m_2 = m_3 + m_4 + m_5 + m_6 + m_7,$$

где m_1 и m_2 – массы поступившего газообразного, жидкого и твердого сырья и вспомогательного материала; m_3, m_4, m_5 – полученные целевой продукт, побочный продукт, отход соответственно; m_6 – непрореагировавшее сырье; m_7 – производственные потери. Слагаемые прихода и расхода, число которых зависит от состава производственных потоков, называются *статьями* материального баланса.

Материальный баланс – зеркало технологического процесса, отражающее расходные коэффициенты по сырью, наличие твердых отходов, газообразных выбросов, жидких стоков, состав образующихся продуктов. Чем подробнее изучен процесс, тем более полно можно составить материальный баланс. Составляют его по уравнению основной суммарной реакции с учетом параллельных и побочных реакций. Поскольку на практике приходится иметь дело не с чистыми веществами, а с сырьем сложного химического состава, то для составления материального баланса следует учитывать массу всех компонентов, входящих в его состав. Для этого пользуются данными химических анализов.

Вопросы и задания:

Задача 1. Определите количество сухого воздуха, необходимого для сжигания 1000 кг колчедана, и объем полученного обжигового газа, если колчедан содержит 42% S, а огарок – 0,5%. Влажность колчедана 7,5%. Концентрация SO₂ в обжиговом газе равна 10% (об.).

Решение

Процесс горения колчедана описывается суммарным уравнением:



Объем воздуха для сжигания 1000 кг колчедана:

$$V_{\text{возд.}} = \left[\left(\frac{700}{C_{\text{SO}_2}} + 7(m - 1) \right) C_{\text{S}_{\text{выг}}} \right]$$

где: C_{SO_2} – заданная концентрация диоксида серы в обжиговом газе;

m – стехиометрическое отношение числа молей кислорода к числу молей диоксида серы;

$C_{\text{S}_{\text{выг}}}$ – количество выгоревшей серы;

$$V_{\text{возд.}} = \left[\left(\frac{700}{C_{\text{SO}_2}} + 2,625 \right) C_{\text{S}_{\text{выг}}} \right]$$

Количество выгоревшей серы $C_{S_{\text{выг}}}$ вычислим по формуле:

$$C_{S_{\text{выг}}} = C_{S_{\text{факт}}} - X \cdot C_{S_{\text{ог}}}$$

Содержание серы в сухом колчедане равно:

$$C_{S_{\text{факт}}} = \frac{100 - 7,5}{42} \cdot 100 = 45,4\%$$

Количество полученного огарка:

$$X = \frac{100 - 45,4}{100 - 0,5} = 0,549 \text{ т}$$

Количество выгоревшей серы:

$$C_{S_{\text{выг}}} = 45,4 - 0,549 \cdot 0,5 = 45,1\%$$

Объем воздуха для сжигания 1000 кг колчедана:

$$V_{\text{возд.}} = \left[\left(\frac{700}{10} + 2,625 \right) \right] \cdot 45,1 = 3275,4 \text{ м}^3$$

Объем получаемого обжигового газа:

$$V_{\text{Г}} = 700 \cdot C_{S_{\text{выг}}} / C_{SO_2} = (700 \cdot 45,1) / 10 = 3157 \text{ м}^3$$

В пересчете на 1 т влажного колчедана, объем сухого воздуха требуемого для сжигания 1 т колчедана составит:

$$V_{\text{возд.}} = 3275,4 \cdot \frac{100 - 7,5}{100} = 3029,7 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{Г}} = 3157 \cdot \frac{100 - 7,5}{100} = 2920,2 \text{ м}^3$$

Задача 2. Исходя из условий предыдущего примера, рассчитать состав сухого и влажного обжигового газа. Влажность воздуха 3%(об.).

Решение

Сухого воздуха на обжиг 1 т влажного колчедана поступает $3029,7 \text{ м}^3$, в том числе:

$$N_2 \dots \dots \dots 3029,7 \cdot 0,79 = 2393,5 \text{ м}^3;$$

$$O_2 \dots \dots \dots 3029,7 \cdot 0,21 = 502,6 \text{ м}^3.$$

Количество водяного пара, поступающего с воздухом:

$$\frac{3029,7 \cdot 3}{100 - 3} = 93,7 \text{ м}^3;$$

Содержание кислорода в сухом обжиговом газе определяем по формуле:

$$C_{O_2} = 21 - 1,296 \cdot C_{SO_2} = 21 - 1,296 \cdot 10 = 8\%(\text{об.});$$

Концентрация азота в сухом газе:

$$C_{N_2} = 100 - C_{SO_2} - C_{O_2} = 100 - 10 - 8 = 82\%(\text{об.});$$

Общее количество сухого обжигового газа: $2393,5 / 0,82 = 2918,9 \text{ м}^3$

Состав сухого газа:

$$N_2 \dots \dots \dots 2393,5 \text{ м}^3 \quad (82\% \text{ об.})$$

$$O_2 \dots \dots \dots 502,6 \text{ м}^3 \quad (8\% \text{ об.})$$

$$SO_2 \dots \dots \dots 291,9 \text{ м}^3 \quad (10\% \text{ об.})$$

Количество влаги, поступающей в газ из 1 т колчедана:

$$\frac{1 \cdot 1000 \cdot 0,075 \cdot 22,4}{18} = 93,3 \text{ м}^3$$

Общее содержание влаги в газе: $93,7 + 93,3 = 187 \text{ м}^3$

Состав влажного газа:

$$N_2 \dots \dots \dots 2393,5 \text{ м}^3 \quad (70,9\% \text{ об.})$$

$$O_2 \dots \dots \dots 502,6 \text{ м}^3 \quad (14,9\% \text{ об.})$$

SO₂.....291,9м³ (8,7%об.)
H₂O.....187 м³ (5,5%об.)
Всего: 3375м³

Базовый уровень

Задача 1. Из условий предыдущей задачи составить материальный баланс производства моногидрата серной кислоты.

Задача 2. Составить материальный баланс печного отделения. Исходные данные для расчета: количество производимого диоксида серы – 150000 м³; сырьё ZnS; концентрация диоксида серы в обжиговом газе 6%(об.). Потери диоксида серы в процессе обжига 0,5%.

Задача 3. Определить количество сырья для производства 1 т моногидрата серной кислоты. Исходное сырьё природная сера, содержание серы – 99%, негорючие примеси серы–1%, потери серы – 0,8%. Степень контактирования диоксида серы– 99,5%, степень абсорбции – 70%.

Задача 4. Определите количество сухого воздуха, необходимого для сжигания 2000 кг колчедана, и объем полученного обжигового газа, если колчедан содержит 43% S, а огарок – 0,6%. Влажность колчедана 7,0%. Концентрация SO₂ в обжиговом газе равна 10% (об.).

Повышенный уровень

Задача 1. На основании расчетных расходных коэффициентов сырьевых материалов: серного колчедана, сульфида железа, сероводорода и серы, необходимых для производства 1 т моногидрата серной кислоты, сделать вывод о наиболее целесообразных сырьевых источниках для производства серной кислоты.

Задача 2. Составить материальный баланс печного отделения производства серной кислоты. Исходные данные для расчета: количество производимого диоксида серы – 175000 м³; сырьё CuS; концентрация диоксида серы в обжиговом газе 7%(об.). Потери диоксида серы в процессе обжига 0,5%.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для вузов / И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампики, В. Г. Иванов, Э. В. Чиркунов ; под ред. Х. Э. Харлампики. - 2-е изд, перераб. - Санкт-Петербург : Лань ; Москва ; Краснодар, 2013. - 447 с. : ил., табл. ; 25 см. - ISBN 978-5-8114-1478-9

Дополнительная литература:

- 1 Кондауров, Б. П. Общая химическая технология : [Учеб. пособ] / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артемов. - М. : Академия, 2005. - 336 с. - На учебнике гриф: Рек.УМО. - Библиогр.: с. 328-328. - ISBN 5-7695-1792-1
- 2 Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. - 10-е изд., испр. и доп. - СПб. : Химия, 2003. - 240 с. : ил. - Библиогр.: с. 225-230. - ISBN 5-8194-0071-2
- 3 Кутепов, А.М.Общая химическая технология: Учебник для вузов.рек.МО РФ./ Т.И.Бондарева, М.Г.Беренгартен. - 3-е изд., перераб. - М:ИКЦ Академкнига,2003. - 528с. - (Учебники для вузов). - с524
- 4 Химическая технология неорганических веществ: Учеб.пособие.Рек.МО. Т.1/

Под ред. Т.Г.Ахметова, Р.Т.Порфирьева, Л.Г.Гайсин, Л.Т.Ахметова. -
М:Высш.шк.,2002. - 688с.:ил. - с686

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://www.edu.ru/db/portal/sites/school-page.htm>- ресурсы портала для общего образования <http://www.school.edu.ru/default.asp>- "Российский общеобразовательный портал"
- 2 http://www.edu.ru/index.php?page_id=6 Федеральный портал Российское образование.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 7. ПРИНЦИП СОСТАВЛЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА

Цель занятия: расчет основных показателей химико-технологических процессов.

Актуальность темы. Химико-технологические расчеты составляют главную, наиболее трудоемкую часть проекта любого химического производства они же являются завершающей стадией лабораторного технологического исследования и выполняются также при обследовании работающих цехов и установок. Целью этих расчётов может быть определение кинетических констант и оптимальных параметров производства или же вычисление реакционных объемов и основных размеров химических реакторов. Основой технологических расчетов являются материальные и тепловые расчеты. К ним следует отнести определение выхода основного и побочных продуктов, расходных коэффициентов по сырью, производственных потерь. Только определив материальные потоки, можно произвести конструктивные расчеты производственного оборудования и коммуникаций, оценить экономическую эффективность и целесообразность процесса.

Теоретическая часть

Энергетический (тепловой) баланс любого аппарата может быть представлен в виде уравнения, связывающего приход и расход энергии (тепла) процесса (аппарата). Энергетический баланс составляется на основе закона сохранения энергии, в соответствии с которым в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна. Обычно для химических процессов составляется тепловой баланс. Уравнение теплового баланса:

$$\Sigma Q_{\text{пр}} = \Sigma Q_{\text{расх}}$$

или $\Sigma Q_{\text{пр}} - \Sigma Q_{\text{расх}} = 0$

Применительно к тепловому балансу закон сохранения энергии формулируется следующим образом: приход теплоты в данном аппарате (или производственной операции) должен быть равен расходу теплоты в том же аппарате (или операции). Для аппаратов (процессов) непрерывного действия тепловой баланс, как правило, составляют на единицу времени, а для аппаратов (процессов) периодического действия – на время цикла (или отдельного перехода) обработки. Тепловой баланс рассчитывают по данным материального баланса с учетом тепловых эффектов (экзотермических и эндотермических) химических реакций и физических превращений (испарение, конденсация и т.п.), происходящих в аппарате с учетом подвода теплоты извне и отвода ее с продуктами реакции, а также через стенки аппарата. Тепловой баланс подобно материальному выражают в виде таблиц, диаграмм, а для расчета используют следующее уравнение

$$Q_{\text{т}} + Q_{\text{ж}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{ф}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{п}} = Q'_{\text{т}} + Q'_{\text{ж}} + Q'_{\text{г}} + Q'_{\text{ф}} + Q'_{\text{р}} + Q'_{\text{п}}$$

где $Q_{\text{т}}$, $Q_{\text{ж}}$, $Q_{\text{г}}$ – количество теплоты, вносимое в аппарат твердыми, жидкими и газообразными веществами соответственно; $Q'_{\text{т}}$, $Q'_{\text{ж}}$, $Q'_{\text{г}}$ – количество теплоты, уносимое из

аппарата выходящими продуктами и полупродуктами реакции и не прореагировавшими исходными веществами в твердом, жидком и газообразном виде; Q_f и Q'_f – теплота физических процессов, происходящих с выделением и поглощением (Q'_f) теплоты; Q_p и Q'_p – количество теплоты, выделяющееся в результате экзо- и эндотермических реакций (Q'_p); $Q_{п}$ – количество теплоты, подводимое в аппарат извне (в виде дымовых газов, нагретого воздуха, сжигания топлива, электроэнергии и т.п.); $Q'_{п}$ – потери тепла в окружающую среду, а также отвод тепла через холодильники, помещенные внутри аппарата. Величины $Q_t, Q_j, Q_g, Q'_t, Q'_j, Q'_g$ рассчитывают для каждого вещества, поступающего в аппарат и выходящего из него по формуле:

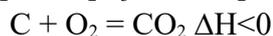
$$Q = Gct$$

где G – количество вещества, c – средняя теплоемкость этого вещества; t – температура, отсчитанная от какой-либо точки (обычно от $0^{\circ}C$).

Вопросы и задания:

Задача 1. Определить теоретическую теплотворную способность углистого колчедана, содержащего 43% S и 6% C, зная, что 1 кг чистого колчедана при сгорании дает 7060 кДж/кг, а 1 кг чистого углерода – 32700 кДж/кг.

Решение



Чистый колчедан (пирит) содержит серы:

$$\frac{32 \cdot 2 \cdot 100}{120} = 53,35\%$$

Руда – углистый колчедан содержит:

$$\text{Колчедан} \dots\dots\dots \frac{43}{53,35} = 0,806 \text{ кг};$$

$$\text{Углерод} \dots\dots\dots 0,06 \text{ кг};$$

$$\text{Пустая порода} \dots\dots\dots 0,134 \text{ кг}.$$

$$Q = 7060 \cdot 0,806 + 32700 \cdot 0,06 = 5690,4 + 1962 = 7652,4 \text{ кДж/кг}.$$

Базовый уровень

Задача 1. Определить количество теплоты уносимой из печи газом состава в % (об.): диоксида серы – 10, кислорода – 7, паров воды – 3, азота – 80.

Объем газа – 3000 м³, температура 600 °С.

Задача 2. Рассчитать суммарный приход тепла процесса синтеза карбамида с учетом данных материального баланса:

Задача 3. Составьте тепловой баланс реактора синтеза этилового спирта, где протекает реакция $CH_2=CH_2 + H_2O = C_2H_5OH + Q_p$ ($Q_p = 46090$ кДж/кмоль), если исходный газ имеет состав: 40% H₂O и 60% C₂H₄, скорость его подачи в реактор-гидрататор 2000 м³/ч, температура на входе 563К, а на выходе из реактора 614К, конверсия за проход этилена 5%. Теплоемкость продуктов на входе и выходе одинакова и равна 27,1 кДж/кмоль. Побочные процессы и продукты не учитывать. Потери теплоты в окружающую среду принимаем 3% от прихода теплоты.

Задача 4. Составить тепловой баланс обжига колчедана на основе материального баланса, рассчитанного в предыдущей задаче. Температура колчедана и воздуха 20 °С, огарка 750 °С, обжигового газа 850 °С. Расчет ведем на 1000 кг влажного колчедана.

Повышенный уровень

Задача 1. Дать характеристику современным агрегатам по производству серной кислоты. Сравнить их производительность, эффективность, качество готового продукта и экологичность установок.

Задача 2. Составить тепловой баланс первой стадии промывки печного газа и определить размеры промывной башни.

Исходные данные: производительность завода 100000 т/год моногидрата; расход колчедана 0,878 т на 1 т моногидрата. Из 1 т колчедана получают 2916 м³ печного газа, содержащего 9,6% (об.) SO₂ и 74 кг водяного пара, примешанного к этому газу. Температура поступающего газа 300 °С, уходящего 115 °С. Промывной аппарат питается 76%-ной H₂SO₄; температура поступающей кислоты 50 °С. Планово-предупредительный ремонт осуществляется в течение всего года; на капитальный ремонт завод останавливают на 10 дней в году.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для вузов / И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампики, В. Г. Иванов, Э. В. Чиркунов ; под ред. Х. Э. Харлампики. - 2-е изд, перераб. - Санкт-Петербург : Лань ; Москва ; Краснодар, 2013. - 447 с. : ил., табл. ; 25 см. - ISBN 978-5-8114-1478-9

Дополнительная литература:

- 1 Кондауров, Б. П. Общая химическая технология : [Учеб. пособ] / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артемов. - М. : Академия, 2005. - 336 с. - На учебнике гриф: Рек.УМО. - Библиогр.: с. 328-328. - ISBN 5-7695-1792-1
- 2 Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. - 10-е изд., испр. и доп. - СПб. : Химия, 2003. - 240 с. : ил. - Библиогр.: с. 225-230. - ISBN 5-8194-0071-2
- 3 Кутепов, А.М.Общая химическая технология: Учебник для вузов.рек.МО РФ./ Т.И.Бондарева, М.Г.Беренгартен. - 3-е изд., перераб. - М:ИКЦ Академкнига,2003. - 528с. - (Учебники для вузов). - с524
- 4 Химическая технология неорганических веществ: Учеб.пособие.Рек.МО. Т.1/ Под.ред.Т.Г.Ахметова, Р.Т.Порфирьева, Л.Г.Гайсин, Л.Т.Ахметова. - М:Высш.шк.,2002. - 688с.:ил. - с686

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://www.edu.ru/db/portal/sites/school-page.htm> - ресурсы портала для общего образования <http://www.school.edu.ru/default.asp> - "Российский общеобразовательный портал"
- 2 http://www.edu.ru/index.php?page_id=6 - Федеральный портал Российское образование.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 8. РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ, РАВНОВЕСНОГО ВЫХОДА ПРОДУКТОВ

Цель занятия: расчет констант равновесия, равновесного выхода продуктов на основе термодинамических данных.

Актуальность темы. Современный промышленный катализ базируется на большом ассортименте различных каталитических систем, который используют почти в 90% процессов химической технологии в странах Европы и США, и при этом получают до 30% национального дохода, т.е. катализ остается главным методом получения химических веществ. Поэтому в документах, определяющих перспективные направления исследований, ведущее место отводится катализу

Теоретическая часть

Обратимая реакция, протекающая в любой системе при постоянной температуре



характеризуется наступлением состояния **истинного химического равновесия**. В этом состоянии выполняется (по определению) условие неизменности во времени молярных концентраций реагентов и продуктов, называемых **равновесными концентрациями**.

В отличие от молярной концентрации некоторого вещества В (c_B) в любом неравновесном состоянии системы равновесная концентрация того же вещества обозначается квадратными скобками [В].

Для обратимой химической реакции, протекающей при некоторой температуре, устанавливаются любые, но **постоянные** равновесные концентрации [А], [В], [С], [D]. Они не зависят друг от друга, а **определяются только положением состояния равновесия**. В соответствии с **законом действующих масс** состояние равновесной химической системы характеризуется **константой равновесия**:

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \text{const} = f(T),$$

где $a = v_A$; $b = v_B$; $c = v_C$; $d = v_D$.

Вопросы и задания:

Задача 1 .Найти равновесный состав газа в процессе восстановления:



Решение:

1. В состоянии равновесия число молей компонентов газа составит:



2. Найдем константу равновесия K_p при нормальных условиях:

$$\Delta G_{\text{CO}_2} = -394,37 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{\text{CO}} = -137,15 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G_{\text{x.p.}}^0 = 2(-137,15) - (-394,37) = 120,07 \text{ кДж/моль}$$

$$K_p = 7,008$$

3. Найдем X_p

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

При давлении в 1 кгс/см²

$$K_p = \frac{(2X_p)^2}{1 - X_p}$$

$$X_p=0,7106 \text{ или } 71,06\%$$

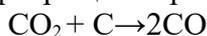
4. При равновесной системе превращения 71,06%. состав газа будет:

$$71,06\% \text{ CO}$$

$$28,94\% \text{ CO}_2$$

Базовый уровень

Задача 1. Равновесная степень превращения реакции:



составляет 71,06%. Найти состав газовой реакционной смеси, если состав исходного газа: CO_2 – 60% (об.), N_2 – 30% (об.), Ar – 10% (об.).

Задача 2. Определить состав реакционной газовой смеси восстановления CO_2 по реакции:



если степень превращения составляет 42%. Исходный состав газа в % (об.): CO_2 – 76%, H_2O – 14, N_2 – 10.

Задача 3. Газ следующего состава, % (об.): оксид углерода (II) – 36, водород – 36, оксид углерода (IV) – 6, азот – 22 подвергается паровой конверсии при температуре 823 К, давлении 2 МПа и соотношении пар : газ, равном 1. Определить равновесный состав и степень конверсии газа

Задача 4. По данным задачи 4, составить материальный баланс по каждой полке реактора из расчета расхода газа на первую полку реактора – 35000 м³/ч.

Повышенный уровень

Задача 1. Газ состава, % (об.): оксид углерода (II) – 36, водород – 36, оксид углерода (IV) – 6, азот – 22 подвергается паровой конверсии при температуре 823 К, давлении 2 МПа и соотношении пар : газ, равном 1. Определить равновесный состав и степень конверсии газа.

Задача 2. Нитрозный газ в количестве 1000 м³ состава, % (об.): оксида азота (II) – 7,5; кислорода – 5%, азота – 81,5 окисляется на 40%. Определить состав газа после окисления.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для вузов / И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампи, В. Г. Иванов, Э. В. Чиркунов ; под ред. Х. Э. Харлампи. - 2-е изд, перераб. - Санкт-Петербург : Лань ; Москва ; Краснодар, 2013. - 447 с. : ил., табл. ; 25 см. - ISBN 978-5-8114-1478-9

Дополнительная литература:

- 1 Кондауров, Б. П. Общая химическая технология : [Учеб. пособ] / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артемов. - М. : Академия, 2005. - 336 с. - На учебнике гриф: Рек.УМО. - Библиогр.: с. 328-328. - ISBN 5-7695-1792-1
- 2 Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. - 10-е изд., испр. и доп. - СПб. : Химия, 2003. - 240 с. : ил. - Библиогр.: с. 225-230. - ISBN 5-8194-0071-2
- 3 Кутепов, А.М.Общая химическая технология: Учебник для вузов.рек.МО РФ./ Т.И.Бондарева, М.Г.Беренгартен. - 3-е изд., перераб. - М:ИКЦ Академкнига,2003. - 528с. - (Учебники для вузов). - с524
- 4 Химическая технология неорганических веществ: Учеб.пособие.Рек.МО. Т.1/ Под.ред.Т.Г.Ахметова, Р.Т.Порфирьева, Л.Г.Гайсин, Л.Т.Ахметова. -

М:Высш.шк.,2002. - 688с.:ил. - с686

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://www.edu.ru/db/portal/sites/school-page.htm> - ресурсы портала для общего образования <http://www.school.edu.ru/default.asp> - "Российский общеобразовательный портал"
- 2 http://www.edu.ru/index.php?page_id=6 Федеральный портал Российское образование.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 9. КИНЕТИКА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Цель занятия: расчет скорости химико-технологических процессов с использованием кинетических уравнений различных порядков.

Актуальность темы. Современный промышленный катализ базируется на большом ассортименте различных каталитических систем, который используют почти в 90% процессов химической технологии в странах Европы и США, и при этом получают до 30% национального дохода, т.е. катализ остается главным методом получения химических веществ. Поэтому в документах, определяющих перспективные направления исследований, ведущее место отводится катализу.

Теоретическая часть

Общая скорость процесса складывается из скоростей его отдельных стадий и определяется наиболее медленной (лимитирующей) стадией. Скорость можно выразить изменением числа молей какого-либо компонента, происходящим за единицу времени в единице объема, фазы (в случае гомогенной реакции) или на единицу поверхности раздела фаз (в случае гетерогенной реакции).

Исходя из этого определения, скорость процесса, протекающего в кинетической области, выразится уравнением для гомогенной реакции:

$$W = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt},$$

для гетерогенной реакции:

$$W = \pm \frac{1}{F} \cdot \frac{dN}{dt},$$

где: N – число образовавшихся или прореагировавших молей;

V – объем, занимаемый реагирующими веществами, объем фазы;

F – поверхность контакта фаз; t – время.

Скорость можно выражать как производную от концентрации реагирующего вещества по времени (при постоянном объеме системы)

$$W = \pm \frac{dC}{dt}.$$

Преобразовывая кинетические уравнения для простых реакций разных порядков (деля переменные и интегрируя) получим уравнения для реакций разных порядков позволяющие определить константы скоростей.

Уравнение реакции первого порядка:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}.$$

Уравнение реакции второго порядка:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{(a-x)b}{a(b-x)}.$$

Уравнение реакции третьего порядка:

$$K = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right],$$

где: a – начальное число молей первого реагента; b – начальное число молей второго реагента; x – число молей, которое прореагировало к моменту t . Кинетическое уравнение, выражающее механизм реакции имеет вид:



$$W = K [A]^m [B]^n.$$

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$K = K_0 e^{-E/RT}.$$

Вопросы и задания:

Задача 1. Вещества А и В вступают между собой в химическое взаимодействие. Определить порядок реакции, пользуясь следующими данными:

t , мин	0,0	10	30,0,
X , % прореагировавших веществ	19,8	46,7	74,0.

Решение

Предположим, что реакция протекает по первому порядку для вещества А.

Тогда $K = \frac{2,3}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x}.$

Найдем K :

$$K_1 = \frac{2,3}{10} \lg \frac{0,802}{0,802 - 0,467} = 0,088 \text{ мин}^{-1},$$

$$K_2 = \frac{2,3}{30} \lg \frac{0,802}{0,802 - 0,74} = 0,086 \text{ мин}^{-1}.$$

Так как K остается практически постоянной, то порядок реакции первый.

Базовый уровень

Задача 1. Газовая смесь для синтеза аммиака состоит из азота и водорода. Найти соотношение H_2 и N_2 , при котором скорость реакции $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3$ будет максимальной.

Задача 2. Вещества А и В вступают между собой в химическое взаимодействие. Определить порядок реакции, пользуясь следующими данными:

t, мин	0,0	10	50,0
X, % прореагировавших веществ	5,0	50,3	98,0.

Задача 3. Синтез аммиака осуществляется в колонне под давлением 30 МПа при 450°C. Газ, выходящий из колонны, имеет состав [% (об.)]: NH₃-17,0; N₂- 11,0; H₂ -72,0. Рассчитать соотношение N₂ и H₂ в исходном газе, поступающем в колонну синтеза.

Задача 4. При окислении оксида серы(IV) в оксид серы(VI) в производстве серной кислоты по контактному способу в фор контактный аппарат поступает сернистый газ состава [% (об.)]: SO₂-11; O₂-10; N₂ - 79. Процесс окисления осуществляется при t = 570°C и P= 1200 кПа, Степень окисления 70%. Рассчитать состав окисленного газа и значение константы равновесия: $K_p^{0,5} = \frac{p_{SO_2}}{(p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5})}$

Повышенный уровень

Задача 1. При конверсии оксида углерода(II) с водяным паром по реакции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ значение константы равновесия $K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = 1$. Определить равновесный состав газа, если в исходной смеси на 1 моль CO приходится 2 моль H₂O.

Задача 2. В процессе прямой гидратации этилена на фосфорном катализаторе (в производстве этанола) при t = 300°C и P = 8 МПа 10% (об.) этилена превращается в этанол. Найти состав газа и условную константу равновесия, пренебрегая побочными реакциями

Задача 3. Рассчитать максимальную скорость реакции синтеза аммиака $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3$ при соотношении H₂ и N₂ равном 3,14 : 1.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для вузов / И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампики, В. Г. Иванов, Э. В. Чиркунов ; под ред. Х. Э. Харлампики. - 2-е изд, перераб. - Санкт-Петербург : Лань ; Москва ; Краснодар, 2013. - 447 с. : ил., табл. ; 25 см. - ISBN 978-5-8114-1478-9

Дополнительная литература:

- 1 Кондауров, Б. П. Общая химическая технология : [Учеб. пособ] / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артемов. - М. : Академия, 2005. - 336 с. - На учебнике гриф: Рек.УМО. - Библиогр.: с. 328-328. - ISBN 5-7695-1792-1
- 2 Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. - 10-е изд., испр. и доп. - СПб. : Химия, 2003. - 240 с. : ил. - Библиогр.: с. 225-230. - ISBN 5-8194-0071-2
- 3 Кутепов, А.М.Общая химическая технология: Учебник для вузов.рек.МО РФ./ Т.И.Бондарева, М.Г.Беренгартен. - 3-е изд., перераб. - М:ИКЦ Академкнига,2003. - 528с. - (Учебники для вузов). - с524
- 4 Химическая технология неорганических веществ: Учеб.пособие.Рек.МО. Т.1/ Под.ред.Т.Г.Ахметова, Р.Т.Порфирьева, Л.Г.Гайсин, Л.Т.Ахметова. - М:Высш.шк.,2002. - 688с.:ил. - с686

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://www.edu.ru/db/portal/sites/school-page.htm>- ресурсы портала для общего образования<http://www.school.edu.ru/default.asp>- "Российский общеобразовательный портал"
- 2 http://www.edu.ru/index.php?page_id=6 Федеральный портал Российское образование.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 10. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ, КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

Цель занятия: Расчет энергии активации, констант скоростей различных процессов

Актуальность темы. Современный промышленный катализ базируется на большом ассортименте различных каталитических систем, который используют почти в 90% процессов химической технологии в странах Европы и США, и при этом получают до 30% национального дохода, т.е. катализ остается главным методом получения химических веществ. Поэтому в документах, определяющих перспективные направления исследований, ведущее место отводится катализу

Теоретическая часть

Влияние температуры на константу скорости реакции

Константа скорости реакции есть функция от температуры; повышение температуры, как правило, увеличивает константу скорости. Первая попытка учесть влияние температуры была сделана [Я. Г. Вант-Гоффом](#), который сформулировал следующее эмпирическое правило:

При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза.

Величина, показывающая, во сколько раз увеличивается константа скорости при повышении температуры на 10 градусов, есть *температурный коэффициент константы скорости реакции* γ . Математически правило Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$
$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Однако правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, поскольку температурный коэффициент скорости реакции γ сам является функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах γ становится равным единице (т.е. скорость химической реакции перестает зависеть от температуры).

Уравнение Аррениуса

Очевидно, что взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях; однако число столкновений молекул очень велико и, если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию частиц, все реакции протекали бы практически мгновенно. [С. Аррениус](#) постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (т.е. будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации.

Энергия активации есть минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.

Рассмотрим путь некоторой элементарной реакции



Поскольку химическое взаимодействие частиц связано с разрывом старых химических связей и образованием новых, считается, что всякая элементарная реакция

проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, называемого активированным комплексом:



Образование активированного комплекса всегда требует затраты некоторого количества энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе и перераспределения электронной плотности. Таким образом, по пути из начального состояния в конечное система должна преодолеть своего рода энергетический барьер. Энергия активации реакции приближённо равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии реагентов. Очевидно, что если прямая реакция является экзотермической, то энергия активации обратной реакции E'_A выше, нежели энергия активации прямой реакции E_A . Энергии активации прямой и обратной реакции связаны друг с другом через изменение внутренней энергии в ходе реакции. Вышесказанное можно проиллюстрировать с помощью энергетической диаграммы химической реакции (рис. 6.1).

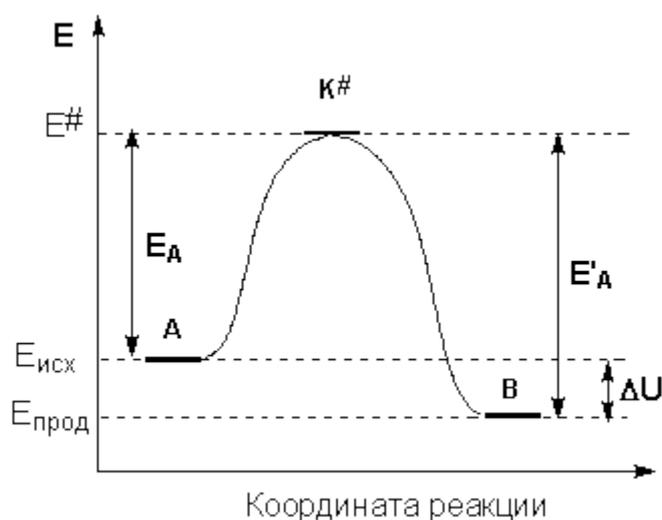


Рисунок 6.1 Энергетическая диаграмма химической реакции.

$E_{исх}$ – средняя энергия частиц исходных веществ,

$E_{прод}$ – средняя энергия частиц продуктов реакции

Поскольку температура есть мера средней кинетической энергии частиц, повышение температуры приводит к увеличению доли частиц, энергия которых равна или больше энергии активации, что приводит к увеличению константы скорости реакции (рис.6.2):

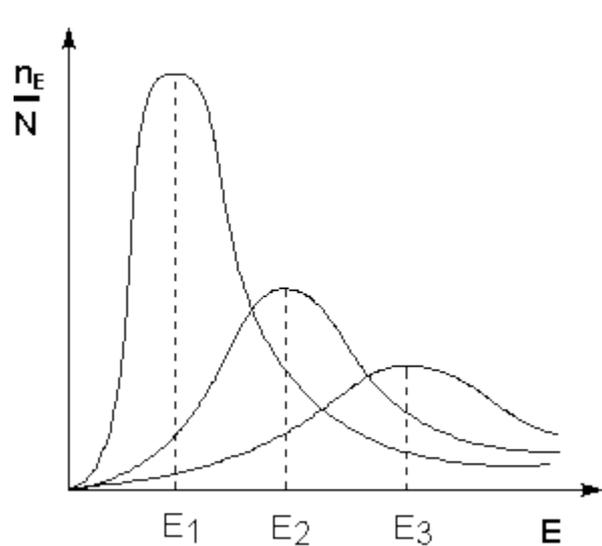


Рисунок 6.2 – Распределение частиц по энергии
 Здесь nE/N – доля частиц, обладающих энергией E ;
 E_i – средняя энергия частиц при температуре T_i ($T_1 < T_2 < T_3$)

Рассмотрим термодинамический вывод выражения, описывающего зависимость константы скорости реакции от температуры и величины энергии активации – *уравнения Аррениуса*. Согласно уравнению изобары Вант-Гоффа,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Поскольку константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакции, можно переписать выражение (II.31) следующим образом:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Представив изменение энтальпии реакции ΔH° в виде разности двух величин E_1 и E_2 , получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln k_1}{dT} &= \frac{E_1}{RT^2} + C \\ \frac{d \ln k_2}{dT} &= \frac{E_2}{RT^2} + C \end{aligned}$$

Здесь C – некоторая константа. Постулировав, что $C = 0$, получаем уравнение Аррениуса, где E_A – энергия активации:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

После неопределенного интегрирования получим уравнение Аррениуса в интегральной форме:

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln A - \frac{E_A}{RT} \\ k &= A \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \end{aligned}$$

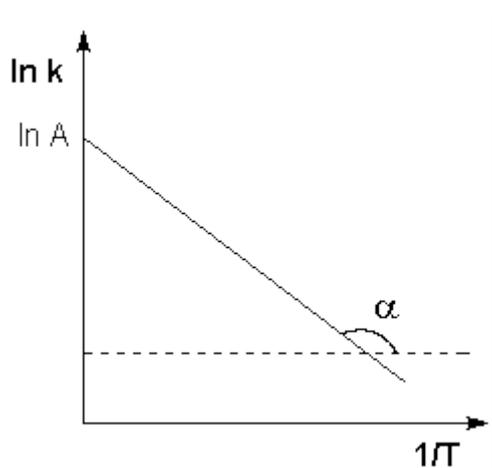


Рисунок 6.3 – Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.

Здесь A – постоянная интегрирования. Нетрудно показать физический смысл предэкспоненциального множителя A , который равен константе скорости реакции при температуре, стремящейся к бесконечности. Логарифм константы скорости линейно зависит от обратной температуры (рисунок 6.3); величину энергии активации E_A и логарифм предэкспоненциального множителя A можно определить графически (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат).

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_A}{R}$$

Зная энергию активации реакции и константу скорости при какой-либо температуре T_1 , по уравнению Аррениуса можно рассчитать величину константы скорости при любой температуре T_2 :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Вопросы и задания:

Задача 1. Определить энергию активации, реакции окисления диоксида серы до триоксида на ванадиевом катализаторе, если значения константы скорости процесса имеют следующие значения:

$T, ^\circ\text{C}$	455	470	490
K, c^{-1}	6,5	12,5	25,5

Решение

Если при T_1 константа скорости реакции равна K_1 , а при T_2 константа скорости равна

K_2 , то отношение констант скоростей: $\frac{K_1}{K_2} = e^{E/R(1/T_2 - 1/T_1)}$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{R} (1/T_2 - 1/T_1);$$

$$E = \frac{19,1 \cdot T_1 T_2}{T_1 - T_2} \operatorname{lg} \frac{K_1}{K_2};$$

$$E_1 = \frac{19,1 \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \operatorname{lg} \frac{K_2}{K_1} = \frac{19,1 \cdot 728 \cdot 743}{743 - 728} \cdot \operatorname{lg} \frac{12,5}{6,5} = 195603 \text{ кДж/кмоль}$$

$$E_2 = \frac{19,1 T_1 T_3}{T_3 - T_1} \lg \frac{K_3}{K_1} = \frac{19,1 \cdot 728 \cdot 763}{763 - 728} \cdot \lg \frac{25,5}{6,5} = 179934,8 \text{ кДж/кмоль}$$

$$E_3 = \frac{19,1 T_2 T_3}{T_3 - T_2} \lg \frac{K_3}{K_1} = \frac{19,1 \cdot 743 \cdot 763}{763 - 743} \cdot \lg \frac{25,5}{12,5} = 167616,9 \text{ кДж/кмоль}$$

$$E_3 = \frac{E_1 + E_2 + E_3}{3} = 181051,6 \text{ кДж/кмоль.}$$

Базовый уровень

Задача 1. Значение константы скорости реакции окисления диоксида серы до триоксида, при температуре 680°C равно $K = 7,18 \text{ с}^{-1}$. Найти константу скорости реакции при температуре 650°C, если энергия активации реакции на железоксидном катализаторе равна 184000 кДж/кмоль.

Задача 2. Вещества А и В вступают между собой в химическое взаимодействие. Определить порядок реакции, пользуясь следующими данными:

τ , мин.....	0,0	10,0	30,0
X, % прореагировавших веществ...	20,0	40,0	70,0

Задача 3. Определить энергию активации, реакции окисления диоксида серы до триоксида на ванадиевом катализаторе, если значения константы скорости процесса имеют следующие значения:

T, °C	450	465	487
K, с ⁻¹	5,9	11,9	25,1

Задача 4. Две параллельные реакции
 $a_1A + b_1B = rR + sS$ (целевая реакция)
 $a_2A + b_2B = yY + zZ$ (побочная реакция)
характеризуются кинетическими уравнениями

$$W_{A \text{ цел}} = k_1 C_A^{0,8} C_B^{1,54}; \quad W_{A \text{ поб}} = k_2 C_A^{1,5} C_B^{0,25}$$

и энергиями активации $E_1 = 45 \text{ кДж/моль}$, $E_2 = 65 \text{ кДж/моль}$. Проанализируйте зависимость дифференциальной селективности для такой системы реакций от: а) концентрации реагентов А и В; б) температуры. Какие можно дать рекомендации по выбору технологического режима для этого процесса?

Повышенный уровень

Задача 1. Значение константы скорости реакции окисления диоксида серы до триоксида, при температуре 678°C равно $K = 7,0 \text{ с}^{-1}$. Найти константу скорости реакции при температуре 655°C, если энергия активации реакции на железоксидном катализаторе равна 184000 кДж/кмоль.

Задача 2. Пользуясь уравнением Аррениуса, оцените, при каких температурах и энергиях активации справедливо правило Вант-Гоффа.

Задача 3. При температуре 773 К константа скорости окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI) $k_1 = 3,20 \cdot 10^5$. Определите константу скорости k_2 этой реакции при температуре 793 К. Энергия активации $E = 87900 \text{ кДж/моль}$.

Задача 4. Протекает последовательная реакция первого порядка $A \rightarrow R \rightarrow S$. Максимальная концентрация продукта R при температуре 250 °C составляет 0,57 C_{A0} . При какой температуре следует проводить реакции, чтобы $C_{R \text{ MAX}} > C_{A0}$? Энергия активации целевой

реакции равна 48000 Дж/моль, побочной - 39000 Дж/моль. При этом предэкспоненциальные множители в выражениях для констант скоростей обеих реакций примерно равны.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для вузов / И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампики, В. Г. Иванов, Э. В. Чиркунов ; под ред. Х. Э. Харлампики. - 2-е изд, перераб. - Санкт-Петербург : Лань ; Москва ; Краснодар, 2013. - 447 с. : ил., табл. ; 25 см. - ISBN 978-5-8114-1478-9

Дополнительная литература:

- 1 Кондауров, Б. П. Общая химическая технология : [Учеб. пособ] / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артемов. - М. : Академия, 2005. - 336 с. - На учебнике гриф: Рек.УМО. - Библиогр.: с. 328-328. - ISBN 5-7695-1792-1
- 2 Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. - 10-е изд., испр. и доп. - СПб. : Химия, 2003. - 240 с. : ил. - Библиогр.: с. 225-230. - ISBN 5-8194-0071-2
- 3 Кутепов, А.М.Общая химическая технология: Учебник для вузов.рек.МО РФ./ Т.И.Бондарева, М.Г.Беренгартен. - 3-е изд., перераб. - М:ИКЦ Академкнига,2003. - 528с. - (Учебники для вузов). - с524
- 4 Химическая технология неорганических веществ: Учеб.пособие.Рек.МО. Т.1/ Под.ред.Т.Г.Ахметова, Р.Т.Порфирьева, Л.Г.Гайсин, Л.Т.Ахметова. - М:Высш.шк.,2002. - 688с.:ил. - с686

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://www.edu.ru/db/portal/sites/school-page.htm>- ресурсы портала для общего образования<http://www.school.edu.ru/default.asp>- "Российский общеобразовательный портал"
- 2 http://www.edu.ru/index.php?page_id=6 Федеральный портал Российское образование.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР ОБРАТИМЫХ, ГЕТЕРОГЕННЫХ, ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ, КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Цель занятия: расчет оптимальных температур обратимой, гетерогенной, экзотермической, каталитической реакции.

Актуальность темы. В последние годы активное развитие получили методы решения задач оптимизации химико-технологических процессов. В частности, получены достаточно общие результаты по определению оптимальных температурных режимов работы химических реакторов.

В то же время вид оптимального температурного режима принципиально зависит от численных значений параметров химических реакций, лежащих в основе процесса. Важнейшими из этих параметров являются энергии активации химических реакций. Численные значения энергий активации определяются в результате решения обратной задачи обработки кинетических измерений. Погрешность в измерениях делает неизбежной погрешность в определении энергиях активации. Возможны ситуации, когда погрешность в

значениях энергий активации делает существенно неоднозначным определение оптимального температурного режима.

Актуальна задача - анализ чувствительности оптимального температурного режима к вариации энергий активации в некоторых пределах, определяемых величиной их погрешности. Задачи такого типа решались ранее в случае, когда правая часть систем дифференциальных уравнений химической кинетики выписывается в соответствии с законом действующих масс. Реальная ситуация значительно сложнее, что принципиально усложняет задачу расчета оптимального температурного режима и анализа чувствительности.

Теоретическая часть

Скорость химической реакции является функцией нескольких переменных: температуры и степеней превращения реагентов (или их концентраций). С ростом температуры константа скорости реакции в соответствии с уравнением Аррениуса монотонно возрастает. Принципиальных ограничений повышения температуры с целью увеличения скорости необратимых реакций нет. С ростом степени превращения реагентов скорость реакции падает. Для компенсации этого уменьшения целесообразно увеличивать температуру.

Эндотермическая реакция сопровождается поглощением теплоты. Следовательно, такие реакции невыгодно проводить в адиабатических условиях, так как по мере протекания реакции ее скорость будет падать как из-за увеличения степени превращения, так и из-за уменьшения температуры. Более разумно проводить эндотермические процессы в реакторах с подводом теплоты (изотермических или в реакторах с промежуточным тепловым режимом), поддерживая температуру, максимально допустимую по конструкционным соображениям. Необходимо при этом дополнительно провести оптимизацию температурного режима, сопоставив экономические показатели: увеличение прибыли вследствие роста производительности реактора и возрастания расходов на поддержание высокой температуры.

Для необратимых экзотермических реакций рост степени превращения сопровождается выделением теплоты, и, следовательно, в адиабатическом режиме это приведет к возрастанию температуры реакционной смеси. Уменьшение скорости реакции вследствие увеличения степени превращения будет частично компенсироваться ростом константы скорости реакции с возрастанием температуры. Проводя такую реакцию в проточном адиабатическом реакторе, можно обеспечить высокую скорость химической реакции и высокую производительность реактора в автотермическом режиме без использования посторонних источников теплоты. При этом теплота реакционной смеси, выходящей из реактора, служит для нагрева исходных реагентов на входе в реактор.

Вопросы и задания:

Задача 1. Окисление SO_2 в SO_3 производится в четырехполочном реакторе на ванадиевом катализаторе. Состав исходного газа в %(об.):

SO_2 $a=11$; O_2 $v=10$; $\text{N}_2=79$. Общая степень превращения $X=0,98$. Принимается следующее распределение степени превращения по полкам реактора:

Слой.....	1	2	3	4
X.....	0,65	0,85	0,95	0,98.

Определить оптимальные температуры в слоях катализатора, на каждой полке.

Решение

Для ванадиевого катализатора ($E=88000\text{кДж/моль}$) реакции каталитического окисления SO_2 в SO_3 имеет второй порядок по основному компоненту, формула для расчета оптимальной температуры будет иметь вид:

$$T_{\text{опт}} = \frac{4905}{lq \frac{X}{(1-x) \sqrt{\frac{B-0,5ax}{100-0,5ax}}} + 4,937}$$

$$T_1 = \frac{4905}{lq \frac{0,65}{(1-0,65) \sqrt{\frac{10-0,5 \cdot 11 \cdot 0,65}{100-0,5 \cdot 11 \cdot 0,65}}} + 4,937} = 829,9 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{4905}{lq \frac{0,85}{(1-0,85) \sqrt{\frac{10-0,5 \cdot 11 \cdot 0,85}{100-0,5 \cdot 11 \cdot 0,85}}} + 4,937} = 776,1 \text{ K}$$

$$T_3 = \frac{4905}{lq \frac{0,95}{(1-0,95) \sqrt{\frac{10-0,5 \cdot 11 \cdot 0,95}{100-0,5 \cdot 11 \cdot 0,95}}} + 4,937} = 714,4 \text{ K}$$

$$T_4 = \frac{4905}{lq \frac{0,98}{(1-0,98) \sqrt{\frac{10-0,5 \cdot 11 \cdot 0,98}{100-0,5 \cdot 11 \cdot 0,98}}} + 4,937} = 673,3 \text{ K}$$

Определяем равновесную степень превращения:

$$X_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100-0,5 \cdot a \cdot X_p}{P(B-0,5 \cdot a \cdot X_p)}}}$$

Константа равновесия для рассматриваемой реакции в интервалах температур 660 – 800 К определится по уравнению:

$$lq K_p = \frac{4905}{T} - 4,64$$

Для первого слоя:

$$lq K_p = \frac{4905}{829,9} - 4,64 = 1,27 \quad K_p = 18,6$$

для второго слоя: 47,9; для третьего: 168,2; для четвертого: 441,6.

Откуда:

$$X_p = \frac{18,6}{18,6 + \sqrt{\frac{100-0,5 \cdot 11 \cdot X_p}{10-0,5 \cdot 11 \cdot X_p}}}$$

Методом подбора находим $X_p = 0,82$ – первый слой;
 $X_p = 0,92$ – второй слой;
 $X_p = 0,97$ – третий слой;
 $X_p = 0,99$ – четвертый слой.

Результаты расчетов представлены в таблице:

Слой.....	1	2	3	4
X.....	0,65	0,85	0,95	0,98
X_p	0,82	0,92	0,97	0,99
K_p	18,6	47,9	168,2	441,6
Топт, К.....	829,9	776,1	714,4	673,3
Топт, °С.....	556,9	503,1	441,4	364,3.

Базовый уровень

Задача 1. По данным задачи 2 построить оптимальную и равновесные кривые $X-T$, а также изотермы, отвечающие температурному режиму в каждом слое.

Задача 2. Окисление SO_2 в SO_3 производится в четырехполочном реакторе на ванадиевом катализаторе. Состав исходного газа в % (об.):

SO_2 а=12; O_2 в=10; N_2 =78. Общая степень превращения $X=0,97$. Принимается следующее распределение степени превращения по полкам реактора:

Слой.....	1	2	3	4
X.....	0,68	0,87	0,94	0,97.

Определить оптимальные температуры в слоях катализатора, на каждой полке.

Задача 3. Газовая смесь синтеза аммиака состоит из азота и водорода. Найти отношение H_2 к N_2 , при котором скорость реакции $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ будет максимальной.

Задача 2. При 400 °С скорость химической реакции в 10 раз меньше, чем при 450°С. Какова энергия активации процесса, если движущая сила не изменилась с изменением температуры?

Повышенный уровень

Задача 4. Рассчитать оптимальную температурную кривую по высоте колонны синтеза метанола из оксида углерода (II) и водорода. Увеличение выхода x метанола составляет от 1 до 5%. Синтез метанола проводится под давлением 30,3 МПа при стехиометрическом отношении компонентов $CO: H_2$, равном 1:2, по реакции: $CO + 2H_2 = CH_3OH$. Энергии активации прямой и обратной реакции соответственно 109000 и 155000 кДж/кмоль. Принимаем, что лимитирующей стадией синтеза метанола является адсорбция водорода на поверхности твердого катализатора (см. гл. VI). Инертные газы составляют 13% (об.).

Повышенный уровень

Задача 1. Из условия задачи 2 определить константу равновесия для рассматриваемой реакции SO_2 в SO_3 и рассчитать равновесную степень превращения на каждой полке.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для вузов / И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампи, В. Г. Иванов, Э. В. Чиркунов ; под ред. Х. Э. Харлампи. - 2-е изд, перераб. - Санкт-Петербург : Лань ; Москва ; Краснодар, 2013. - 447 с. : ил., табл. ; 25 см. - ISBN 978-5-8114-1478-9

Дополнительная литература:

- 1 Кондауров, Б. П. Общая химическая технология : [Учеб. пособ] / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артемов. - М. : Академия, 2005. - 336 с. - На учебнике гриф: Рек.УМО. - Библиогр.: с. 328-328. - ISBN 5-7695-1792-1
- 2 Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. - 10-е изд., испр. и доп. - СПб. : Химия, 2003. - 240 с. : ил. - Библиогр.: с. 225-230. - ISBN 5-8194-0071-2
- 3 Кутепов, А.М.Общая химическая технология: Учебник для вузов.рек.МО РФ./ Т.И.Бондарева, М.Г.Беренгартен. - 3-е изд., перераб. - М:ИКЦ Академкнига,2003. - 528с. - (Учебники для вузов). - с524
- 4 Химическая технология неорганических веществ: Учеб.пособие.Рек.МО. Т.1/ Под.ред.Т.Г.Ахметова, Р.Т.Порфирьева, Л.Г.Гайсин, Л.Т.Ахметова. - М:Высш.шк.,2002. - 688с.:ил. - с686

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://www.edu.ru/db/portal/sites/school-page.htm>- ресурсы портала для общего образования<http://www.school.edu.ru/default.asp>- "Российский общеобразовательный портал"
- 2 http://www.edu.ru/index.php?page_id=6 Федеральный портал Российское образование.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 12. РАСЧЕТ РЕАКЦИОННЫХ ОБЪЕМОВ РЕАКТОРОВ

Цель занятия: расчет объема проточного реактора идеального смешения и концентрации реагентов на выходе из реактора.

Актуальность темы. Математическое моделирование химических процессов и реакторов в настоящее время сформировалось в стройную систему понятий и методов, применение которых позволило решить ряд важных научно-технических проблем при разработке технологических процессов и аппаратов. Основой производства большинства химических и нефтехимических продуктов является катализ. Несмотря на многообразие и сложность решаемых задач, методология разработки каталитических процессов и реакторов основана на структурированном, иерархическом подходе, суть которого в последовательном решении задач на различных уровнях: кинетическом, зерна и слоя катализатора, реактора, всей химико-технологической схемы в целом. При этом вся полученная информация на предыдущем уровне становится составной частью следующего. Самым первым уровнем моделирования является кинетическая модель. Содержательность кинетической модели зависит от способа ее построения.

Теоретическая часть

Химический реактор - это технологический аппарат, в котором осуществляются химические процессы. Цель - получение заданного продукта с определенным выходом. На эффективность процесса, основой которого является химическая реакция, оказывают влияние разнообразные факторы: температура, давление, условия перемешивания, концентрации реагентов и другие. Поэтому для создания соответствующих условий химические реакторы могут иметь различные конструкции, снабжены перемешивающими и теплообменными устройствами и т.д.

Одной из важнейших задач, возникающих при изучении процессов, протекающих в реакторах, является установление функциональной зависимости времени пребывания

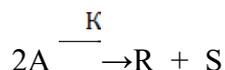
реагентов в реакторе от различных факторов. Данную зависимость выражают в виде уравнения, которое называют характеристическим уравнением реактора:

$$\tau = f(x, C_0, r).$$

Характеристическое уравнение составляется на основании материального баланса по одному из компонентов реакционной смеси. В зависимости от типа реактора и режима его работы данное уравнение будет видоизменяться. Следует отметить, что указанное уравнение не учитывает характер теплового режима реактора и влияние температуры на кинетику химической реакции, поэтому для выбора оптимального режима работы реактора уравнение материального баланса решается совместно с уравнением теплового баланса.

Вопросы и задания:

Задача 1. Определите объем проточного реактора идеального смешения, необходимый для достижения степени превращения исходного реагента $X_A = 0,85$ при проведении реакции:



если $C_{A0} = 2,5$ кмоль/м³, $K = 18,2$ м³/(кмоль·ч), реагенты подают в реактор с объемным расходом $v = 1,2$ м³/ч.

Решение

Составим кинетическое уравнение для заданной реакции:

$$W = K \cdot C_A^2$$

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

$$C_{A0} - C_A = C_{A0} \cdot X_A;$$

отсюда:

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A);$$

подставим значение C_A в кинетическое уравнение:

$$W = K \cdot C_A^2 = K \cdot [C_{A0}(1 - X_A)]^2 = 18,2 \cdot [2,5 \cdot (1 - 0,85)]^2 = 2,6 \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{ч}$$

Характеристическое уравнение для проточного реактора идеального смешения имеет вид:

$$\tau = \frac{C_{A0} \cdot X_A}{W}$$

Определим время пребывания реагентов в реакторе:

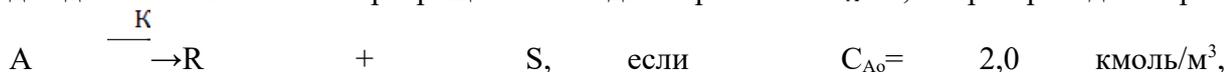
$$\tau = \frac{2,5 \cdot 0,85}{2,6} = 0,82 \text{ ч}$$

Вычислим объем реактора, из условия объемного расхода реагентов и времени пребывания реагентов в реакторе:

$$V = v \cdot \tau = 1,2 \cdot 0,82 = 0,98 \text{ м}^3.$$

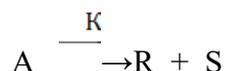
Базовый уровень

Задача 1. Определите объем проточного реактора идеального смешения, необходимый для достижения степени превращения исходного реагента $X_A = 0,73$ при проведении реакции:



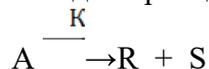
$K = 8,2$ м³/(кмоль·ч), реагенты подают в реактор с объемным расходом $v = 2$ м³/ч.

Задача 2. Определите концентрацию реагента А на выходе из проточного реактора идеального смешения объемом $1,5$ м³, если для проведения реакции:



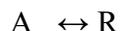
кинетика которой описывается уравнением $W = 2 \cdot C_A$, подают реагент А с начальной концентрацией $C_{A0} = 1,6$ кмоль/м³ и объемным расходом $v = 2,7$ м³/ч.

Задача 3. Определите концентрацию реагента А на выходе из проточного реактора идеального смешения объемом 1,2 м³, если для проведения реакции:



кинетика которой описывается уравнением $W = 3 \cdot C_A$, подают реагент А с начальной концентрацией $C_{A0} = 1,5$ кмоль/м³ и объемным расходом $v = 3$ м³/ч.

Задача 4. Определите объем реактора смешения периодического для проведения обратимой реакции:



с целью достижения степени превращения, составляющей 80% равновесной, если $K_1 = 0,15$ ч⁻¹, $K_2 = 0,2$ ч⁻¹, объемный расход $v = 1,2$ м³/ч.

Повышенный уровень

Задача 1. Составьте уравнение материального баланса для стационарного проточного реактора идеального смешения.

Задача 2. Газ, выходящий из реактора окисления аммиака, быстро охлаждают для конденсации из него основной части водяных паров. Газ содержит [% (мол.)]: NO - 9; NO₂ - 1; O₂ - 8. До поступления на абсорбционные колонны, где получается азотная кислота, газ окисляется до отношения NO₂: NO, равного 5:1. Расход газа на входе в реактор 10000 м³/ч, давление газа 0,1 МПа. Рассчитать объем реактора вытеснения, необходимый для достижения указанной цели, в предположении, что охлаждение является достаточно эффективным для поддержания постоянной температуры реакционной смеси на уровне 20°C.

Задача 2. Уксусный ангидрид подвергают гидролизу в реакторе с мешалкой, работающем в режиме полного смешения. Концентрация уксусного ангидрида в исходной смеси $C_{Нач} = 0,3$ моль/л. Степень превращения (по отношению к исходной смеси) $x_{Кон} = 0,7$. Объемный расход жидкости постоянен $V_{См} = 20$ л/мин. Процесс идет при большом избытке воды. Константа скорости гидролиза $k = 0,38$ мин⁻¹. Определить: 1) объем единичного реактора смешения, обеспечивающий заданную степень превращения; 2) реакционный объем, требующийся для проведения того же процесса при тех же условиях в реакторе идеального вытеснения; 3) число ступеней, т. е. единичных реакторов смешения, требующихся для того, чтобы общий реакционный объем приближался к объему реактора вытеснения.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для вузов / И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампики, В. Г. Иванов, Э. В. Чиркунов ; под ред. Х. Э. Харлампики. - 2-е изд, перераб. - Санкт-Петербург : Лань ; Москва ; Краснодар, 2013. - 447 с. : ил., табл. ; 25 см. - ISBN 978-5-8114-1478-9

Дополнительная литература:

1 Кондауров, Б. П. Общая химическая технология : [Учеб. пособ] / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артемов. - М. : Академия, 2005. - 336 с. - На учебнике гриф:

- Рек.УМО. - Библиогр.: с. 328-328. - ISBN 5-7695-1792-1
- 2 Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. - 10-е изд., испр. и доп. - СПб. : Химия, 2003. - 240 с. : ил. - Библиогр.: с. 225-230. - ISBN 5-8194-0071-2
- 3 Кутепов, А.М.Общая химическая технология: Учебник для вузов.рек.МО РФ./ Т.И.Бондарева, М.Г.Беренгартен. - 3-е изд., перераб. - М:ИКЦ Академкнига,2003. - 528с. - (Учебники для вузов). - с524
- 4 Химическая технология неорганических веществ: Учеб.пособие.Рек.МО. Т.1/ Под.ред.Т.Г.Ахметова, Р.Т.Порфирьева, Л.Г.Гайсин, Л.Т.Ахметова. - М:Высш.шк.,2002. - 688с.:ил. - с686

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://www.edu.ru/db/portal/sites/school-page.htm>- ресурсы портала для общего образования
<http://www.school.edu.ru/default.asp>- "Российский общеобразовательный портал"
- 2 http://www.edu.ru/index.php?page_id=6 Федеральный портал Российское образование.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 13. РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ПРЕБЫВАНИЯ РЕАГЕНТОВ В РЕАКТОРЕ

Цель занятия: расчет объема реактора, времени пребывания реагентов в реакторе, определение числа секций в каскаде для достижения заданной степени превращения.

Актуальность темы. Математическое моделирование химических процессов и реакторов в настоящее время сформировалось в стройную систему понятий и методов, применение которых позволило решить ряд важных научно-технических проблем при разработке технологических процессов и аппаратов. Основой производства большинства химических и нефтехимических продуктов является катализ. Несмотря на многообразие и сложность решаемых задач, методология разработки каталитических процессов и реакторов основана на структурированном, иерархическом подходе, суть которого в последовательном решении задач на различных уровнях: кинетическом, зерна и слоя катализатора, реактора, всей химико-технологической схемы в целом. При этом вся полученная информация на предыдущем уровне становится составной частью следующего. Самым первым уровнем моделирования является кинетическая модель. Содержательность кинетической модели зависит от способа ее построения.

Теоретическая часть

Для расчета реакторов используют их идеализированные модели. Обычно выделяют три типа идеальных реакторов: а) периодический реактор полного смешения; б) проточный реактор идеального вытеснения; в) проточный реактор полного смешения. Реактор смешения периодического действия – аппарат, в который одновременно загружаются исходные компоненты и находятся в нем определенное время, до достижения необходимой степени превращения. Затем полученную смесь выгружают. В таком реакторе состав реакционной массы одинаков во всем объеме и непрерывно изменяется во времени. Материальный баланс реактора периодического действия запишется

$$(Q_{\text{прих}} = 0, G_{\text{уб}} = 0): u_A \cdot v = + dG/d\tau = 0 \quad (9.1)$$

$$dG/d\tau = d [G_{\text{нач}} (1 - x_A)] / d\tau = - S_{\text{нач}}(dx_A/d\tau) \quad (9.2)$$

Подставляя это соотношение в (9,1), получим:

$$u_A \cdot v = S_{\text{нач}} (dx_A/d\tau) \quad (9,3) \text{ Откуда после разделения переменных и интегрирования}$$

находим

$$x_A \tau = C_{нач} \int (dx_A / u_A \cdot v) \quad (9,4)$$

где $G_{нач}$ – начальное количество исходного вещества;

v – объем реакционного пространства;

x_A – степень превращения исходного вещества; $C_{нач}$ – начальная концентрация исходного вещества.

Уравнение (9,4) позволяет определить необходимое время пребывания реагентов в реакторе периодического действия для достижения заданной степени превращения. При постоянном реакционном объеме уравнение (9,4) приобретает вид:

$$x_A C_{кон} \tau = (C_{нач} / v) \int (dx_A / u_A = C_{нач} \int (dx_A / u_A \quad (9,5)$$

При изменении реакционного объема v в уравнении (9.5) примет вид:

$$x_A C_{кон} \tau = C_{нач} \int [dx_A / u_A * v_{нач} (1 + \beta x_A)] = C_{нач} \int dx_A / u_A * (1 + \beta x_A) \quad (9.6)$$

где $\beta = v_{xA} = 1 - v_{xA} = 0 / V_{xA} = 0$.

Пользуясь уравнениями можно определить размеры изотермического реактора периодического действия. В случае неизотермических процессов для решения этих уравнений необходимо располагать зависимостями скорости реакции от температуры, а также зависимостью количества выделяющейся теплоты от степени превращения. Реактор идеального вытеснения характеризуется тем, что любой элемент объема реагирующей среды движется по высоте (длине) реактора параллельно другим элементам, не смешиваясь с предыдущим и последующими элементами объема. Материальный баланс такого реактора при $G_{нач} = 0$ запишется в следующем виде:

$$G_{прих} = G_{уб} + G_{х.р.} \quad (9.7)$$

$$G_{прих} = C A V_{см} (1 - x_A) \quad (9.8)$$

где $V_{см}$ – объемный расход реакционной смеси

$$G_{уб} = V_{см} C A (1 - x_A - dx_A) \quad (2.11) \quad G_{х.р.} = u A dv \quad (9.9)$$

После подстановки значений составляющих материального баланса в уравнение (9.8) и преобразований получим:

$$V_{см} C A dx_A = u A dv \quad (9.10)$$

$$x_{кон} \tau = v / V_{см} = C_{нач} \int [dx_A / u_A \quad (9.11)$$

Реактор полного смешения характеризуется тем, что любой элемент объема реагирующей смеси мгновенно перемешивается со всей средой, содержащейся в реакторе, так как скорость циркуляционных движений по сечению и высоте аппарата во много раз больше, чем линейная скорость по оси. В реакторе такого типа концентрация любого компонента равномерно распределена по всему реакционному объему, и поэтому уравнение материального баланса можно записать для всего объема реактора. Для установившегося режима

$$G_{прих} = G_{уб} + G_{х.р.} \quad (9.12)$$

$$V_{см} C_{нач} = V_{см} C_{нач} (1 - x_{кон}) + u A_{кон} v \quad (9.13)$$

где $x_{кон}$ – конечная степень превращения.

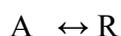
$$V_{см} C_{нач} x_{кон} = u A_{кон} v \quad (2.17) \quad v / V_{см} = C_{нач} x_{кон} / u A_{кон} = \tau \quad (9.14)$$

Так как $x_{кон} = C_{нач} - C_{кон} / C_{нач}$, то $\tau = C_{нач} - C_{кон} / u A_{кон} \quad (9.15)$

Уравнения (9.14) и (9.15) представляют собой характеристические уравнения проточного реактора идеального смешения и позволяют определить неизвестную величину по заданным. В любом случае для реактора полного смешения размер реактора, расход реагентов, начальные и конечные концентрации могут быть определены только при условии, если известна кинетика процесса.

Вопросы и задания:

Задача 1. Определите объем реактора идеального смешения периодического для проведения обратимой реакции:



с целью достижения степени превращения, составляющей 70% равновесной, если $K_1 = 0,18 \text{ ч}^{-1}$, $K_2 = 0,24 \text{ ч}^{-1}$, объемный расход $v = 1 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Решение

Кинетическое уравнение данной реакции имеет вид:

$$W = K_1 \cdot C_{A0}(1 - X_A) - K_2 \cdot C_{A0} \cdot X_A = K_1 \cdot C_{A0} \left[1 - X_A - \frac{K_2}{K_1} \cdot X_A \right]$$

Характеристическое уравнение реактора идеального смешения:

$$\begin{aligned} \tau &= C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{W} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{K_1 \cdot C_{A0} (1 - X_A - \frac{1}{K_1} \cdot X_A)} = \frac{1}{K_1} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{[1 - X_A (1 + \frac{1}{K_1})]} \\ &= - \frac{1}{K_1 (1 + \frac{1}{K_1})} \ln [1 - X_A (1 + \frac{1}{K_1})] = - \frac{1}{K_1 + K_2} \ln [1 - X_A (\frac{K_1 + K_2}{K_2})]; \\ \tau &= \frac{1}{0,18 + 0,24} \ln [1 - 0,7 (\frac{0,18 + 0,24}{0,24})] = \frac{1}{0,42} \cdot \ln \frac{1}{1 - 0,7 \frac{0,18 + 0,24}{0,24}}; \quad \tau = 5 \text{ ч.} \end{aligned}$$

Объем реактора составит:

$$V = v \cdot \tau = 1,0 \cdot 5 = 5 \text{ м}^3.$$

Базовый уровень

Задача 1. В каскаде реакторов идеального смешения равного объема ($V_i = 1 \text{ м}^3$) проводят реакцию первого порядка $A \xrightarrow{K} R$. Определите число секций каскада для достижения степени превращения $X_A = 0,8$, если объемный расход $v = 1 \text{ м}^3/\text{ч}$, $K = 0,25 \text{ ч}^{-1}$.

Задача 2. Процесс каталитического окисления аммиака происходит в реакторе поверхностного контакта при давлении $P = 0,1 \text{ МПа}$. Определить необходимую высоту слоя катализатора (пакеты сеток из платины) в реакторе для следующих исходных данных, состав исходного газа [% (об.)]: $\text{NH}_3 = 10$ воздух - 90. Степень превращения NH_3 в NO - 0,95. Температура исходного газа 20°C . Температура в зоне реакции ниже обычно применяемой и составляет 700°C . Производительность реактора (считая на 1 м^2 поверхности катализатора) 600 кг NH_3 в сутки. Массовая скорость газа $G = 573,6 \text{ кг}/(\text{м}^2/\text{ч})$. Диаметр платиновой проволоки (из которой выполнены сетки) $0,06 \text{ мм}$.

Задача 3. Определить, какой объем кислорода из воздуха бу«дет растворен в 100 кг воды при 18°C под давлением 1 МПа .

Задача 4. В каскаде реакторов идеального смешения равного объема ($V_i = 1 \text{ м}^3$) проводят реакцию первого порядка $A \xrightarrow{K} R$. Определите число секций каскада для достижения степени превращения $X_A = 0,9$, если объемный расход $v = 1 \text{ м}^3/\text{ч}$, $K = 0,3 \text{ ч}^{-1}$.

Задача 5. В каскаде реакторов идеального смешения протекает реакция второго порядка $2A \xrightarrow{K} R + S$, кинетическое уравнение $W = 3,7 \cdot C_A^2$, начальная концентрация $C_{A0} = 5 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ конечная концентрация $C_A = 1 \text{ кмоль}/\text{м}^3$.

Секции каскада имеют одинаковый объем, время пребывания в реакторе $\tau = 0,2 \text{ ч}$. Используя графический метод определения, найти количество секций для достижения конечной концентрации.

Повышенный уровень

Задача 1. В каскаде реакторов идеального смешения протекает реакция второго порядка $2A \xrightarrow{K} R + S$, кинетическое уравнение $W = 2,5 \cdot C_A^2$, начальная концентрация $C_{A0} = 4$ кмоль/м³ конечная концентрация $C_A = 0,8$ кмоль/м³.

Секции каскада имеют одинаковый объем, время пребывания в реакторе $\tau = 0,2$ ч. Используя графический метод определения, найти количество секций для достижения конечной концентрации.

Задача 2. Определить объем катализатора икат в колонне синтеза аммиака и время контакта t газа с катализатором по следующим исходным данным: производительность реактора 96 т NH₃ в сутки; давление $P = 80$ МПа; температура $t = 500^\circ\text{C}$; объемная скорость $V_{об} = 60000$ м³/(ч·м³); степень превращения $x=20\%$. Свободный объем катализатора $V_{си} = 30\%$ от общего его объема. На 1 т NH₃ расходуется 3000 м³ азотоводородной смеси. Для упрощения расчета наличие инертных примесей в газе не учитывать.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов : учебник для вузов / И. М. Кузнецова, Х. Э. Харлампики, В. Г. Иванов, Э. В. Чиркунов ; под ред. Х. Э. Харлампики. - 2-е изд, перераб. - Санкт-Петербург : Лань ; Москва ; Краснодар, 2013. - 447 с. : ил., табл. ; 25 см. - ISBN 978-5-8114-1478-9

Дополнительная литература:

- 1 Кондауров, Б. П. Общая химическая технология : [Учеб. пособ] / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артемов. - М. : Академия, 2005. - 336 с. - На учебнике гриф: Рек.УМО. - Библиогр.: с. 328-328. - ISBN 5-7695-1792-1
- 2 Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. - 10-е изд., испр. и доп. - СПб. : Химия, 2003. - 240 с. : ил. - Библиогр.: с. 225-230. - ISBN 5-8194-0071-2
- 3 Кутепов, А.М.Общая химическая технология: Учебник для вузов.рек.МО РФ./ Т.И.Бондарева, М.Г.Беренгартен. - 3-е изд., перераб. - М:ИКЦ Академкнига,2003. - 528с. - (Учебники для вузов). - с524
- 4 Химическая технология неорганических веществ: Учеб.пособие.Рек.МО. Т.1/ Под.ред.Т.Г.Ахметова, Р.Т.Порфирьева, Л.Г.Гайсин, Л.Т.Ахметова. - М:Высш.шк.,2002. - 688с.:ил. - с686

Интернет-ресурсы:

- 1 <http://www.edu.ru/db/portal/sites/school-page.htm>- ресурсы портала для общего образования<http://www.school.edu.ru/default.asp>- "Российский общеобразовательный портал"
- 2 http://www.edu.ru/index.php?page_id=6 Федеральный портал Российское образование.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 14. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТИПОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

1.1 Классификация основных процессов и аппаратов

Наиболее целесообразно классифицировать все многообразие применяемых в химической промышленности типовых процессов по способу создания движущей силы процесса. По этому признаку все процессы можно разделить на шесть типов:

1.1.1 Гидравлические процессы

Связаны с перемещением жидких и газообразных материалов. К ним относятся: перекачивание, транспортирование, хранение, дозирование.

Осуществляются с помощью насосов, компрессоров, вентиляторов, воздуходувок, емкостей.

Движущей силой гидравлических процессов является разность давлений. Скорость протекания определяется законами гидродинамики.

1.1.2 Тепловые процессы

Связаны с передачей тепла от одного тела (потока) к другому.

К ним **относятся**: нагревание и охлаждение, испарение и конденсация, плавление и затверждение.

Осуществляются с помощью нагревательных и плавильных печей, теплообменников, конденсаторов-холодильников, испарителей.

Движущей силой тепловых процессов является разность температур. Скорость протекания процесса определяется законами теплопередачи.

1.1.3 Массообменные (диффузионные) процессы

Связаны с переходом веществ из одной фазы в другую в результате диффузии.

К ним **относятся**: перегонка, ректификация, абсорбция, адсорбция и десорбция, экстракция, сушка, кристаллизация и др.

Осуществляются в ректификационных колоннах, абсорберах, адсорберах и десорберах, экстракторах, сушильных аппаратах, кристаллизаторах и др.

Движущей силой массообменных процессов является разность концентрации. Скорость процесса определяется законами массопередачи.

1.1.4 Гидромеханические процессы

Связаны с обработкой неоднородных систем – жидкостей и газов со взвешенными в них твердыми или жидкими веществами.

К ним **относятся**: отстаивание в поле силы тяжести, центробежном поле, электрическом и магнитном полях, центрифугирование, фильтрование, течение газа или жидкости через слой сыпучих материалов.

Осуществляются в отстойниках, центрифугах, электродегидраторах, циклонах, фильтр-прессах, аппаратах с мешалкой, в барботажных аппаратах и др.

Движущей силой является разность давлений.

Скорость процесса определяется законами гидродинамики неоднородных систем.

1..5 Химические процессы

Связаны с превращением обрабатываемых материалов для получения новых соединений.

К ним **относятся**: паровая конверсия природного газа, синтез аммиака, окисление аммиака, получение аммиачной селитры и др.

Осуществляются в химических реакторах, конструкция которых определяется условиями (Т, Р), скоростью химической реакции, наличием катализатора и др.

Движущей силой химических процессов является разность концентраций реагирующих веществ. Скорость процесса определяется законами химической кинетики.

1..6 Механические процессы

Связаны с обработкой твердых материалов.

К ним **относится**: измельчение, рассев, транспортирование, дозирование, смешивание.

Осуществляется в дробилках, классификаторах, дозаторах, смесителях.

Движущей силой является приложенное к телу усилие или напряжение (сжатия, сдвига).

Скорость процесса определяется законами механики.

Основные процессы могут быть периодическими и непрерывными.

Периодические процессы характеризуются единством места проведения различных стадий изменяющимися во времени массами и составами потоков. То есть такие процессы являются **Нестационарными**, что затрудняет их автоматизацию, создание крупнотоннажных производств, усложняет конструкцию аппаратов и т. д.

Например, на рис. 1 изображен реактор, представляющий собой аппарат с мешалкой, оборудованный рубашкой, в которую подается теплоноситель.

Работа такого реактора в периодическом режиме характеризуется следующими стадиями:

а) загрузка исходных веществ в реактор;

- б) нагрев с помощью подачи теплоносителя в рубашку до необходимой температуры;
- в) создание с помощью инертного газа (N_2) необходимого давления;
- г) проведение реакции до заданной концентрации продуктов реакции;
- д) охлаждение продуктов и снижение давления;
- е) выгрузка продуктов реакции;
- ж) продувка аппарата.

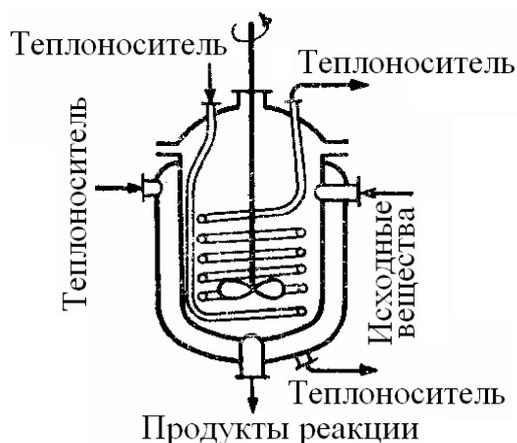


Рисунок. 1 – Реактор смешения, работающий в периодическом режиме

Непрерывные процессы характеризуются единством времени проведения всех стадий процесса, каждая из которых осуществляется в специальном аппарате.

Потоки, их составы и другие параметры на всех стадиях являются **установившимися**. Это облегчает их автоматизацию, позволяет упростить конструкцию.

На рис. 2 представлен реактор смешения, работающий в непрерывном режиме. Для осуществления непрерывного режима требуется большее число аппаратов.

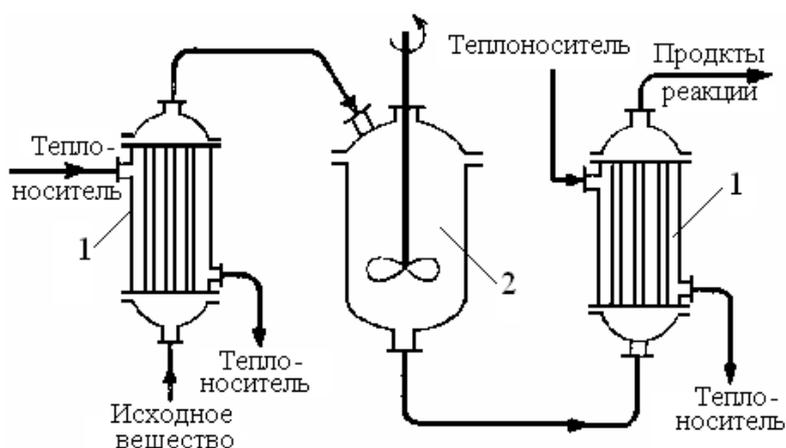


Рисунок. 2 – Реактор смещения, работающий в непрерывном режиме:

1 – теплообменные аппараты; 2 – реактор смешения.

1.7 Основные законы

Проведение любого процесса связано с использованием различных материалов и энергии (главным образом тепловой).

Материальные балансы основаны на законе сохранения материи, а **тепловые** балансы – на законе сохранения энергии [1].

$$\sum_{i=1}^n G_i c_{ij} + \sum_{k=1}^m G_k^* = 0; \quad (1.1)$$

$$\sum_{i=1}^n G_i C p_i t_i + \sum_{k=1}^m Q_k^* = 0 \quad (1.2)$$

Плотность. Масса жидкости, содержащаяся в единице ее объема, называется плотностью (ρ):

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (1.3)$$

где m – масса жидкости, кг; V – объем жидкости, м³.

Плотность жидкости мало зависит от давления и температуры.

Плотность газов в значительной степени зависит от температуры и давления. Зависимость между температурой, давлением и объемом газа определяется уравнением состояния (управлением Менделеева – Клайперона):

$$pV = \frac{mRT}{M}, \quad (1.4)$$

где p – давление, Па; V – объем газа, м³; m – масса газа, кг;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8314$ Дж/(кмоль·К);

T – температура, К; M – молекулярная масса газа, кг/моль.

Из уравнения получим:

$$P = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{M} = \rho \cdot \frac{RT}{M}. \quad (1.5)$$

Учитывая, что

$$\frac{pV}{T} = const, \quad (1.6)$$

можно получить следующие соотношения, позволяющие рассчитывать объем и плотность при изменении температуры:

$$V = V_0 \frac{P_0 \cdot T}{P \cdot T_0}, \quad (1.7)$$

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0 \cdot P}{T \cdot P_0}, \quad (1.8)$$

где $T_0 = 273\text{K}$ (0°C); $P_0 = 101325$ Па (нормальные условия).

Расходом называется количество жидкости, протекающей через живое сечение потока в единицу времени. Расход может быть выражен в массовых (m , кг/ч) или объемных (v , м³/ч) единицах.

Массовый и объемный расходы связаны соотношением:

$$m = \rho \cdot v, \quad (1.9)$$

где ρ – плотность жидкости.

Скоростью потока (ω) называется отношение объемного расхода (v) к площади поперечного сечения потока (F):

$$\omega = \frac{v}{F}. \quad (1.10)$$

Плотность смеси жидкостей ($\rho_{см}$) приближенно можно рассчитать по формуле:

$$\frac{1}{\rho_{см}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\rho_i}, \quad (1.11)$$

где x_i – массовая доля i -го компонента в смеси, ρ_i – плотность i -го компонента, кг/м³;

Плотность любого газа ρ при температуре T и давлении P может быть рассчитана по формуле:

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0 \cdot P}{T \cdot P_0} = \frac{M}{22,4} \cdot \frac{273,15 \cdot P}{T \cdot P_0} \quad (1.12)$$

($T_0 = 273,15$ К, $P_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па),

где $\rho_o = M/22,4$ кг/м³ – плотность газа при н. у., M – молярная масса газа, кг/кмоль; T – температура, К; P и P_o должны быть выражены в одинаковых единицах.

Плотность смеси газов:

$$\rho_{см} = \sum_{i=1}^n y_i \rho_i, \quad (1.13)$$

где y_i – объем доли компонентов газовой смеси; ρ_i – плотность i -го компонента, кг/м³.

Давление P столба жидкости высотой h при плотности жидкости ρ равняется:

$$P = \rho \cdot g \cdot h, \quad (1.14)$$

здесь P выражено в Па; ρ – в кг/м³; $g = 9,81$ м/с²; h – высота, в м.

Основное уравнение гидростатики:

$$P = P_o + \rho \cdot g \cdot h, \quad (1.15)$$

где P – гидростатическое давление на глубине h (в, м) от поверхности жидкости, Па; P_o – давление на поверхность жидкости, Па.

Основные законы:

Закон сохранения массы вещества.

Закон сохранения энергии.

Законы гидродинамики.

Законы теплопередачи.

Законы массопередачи.

2 ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. По какому признаку классифицируются основные процессы химической технологии?

2. Приведите классификацию основных процессов химической технологии.

3. С помощью каких аппаратов осуществляются гидравлические процессы?

4. Что является движущей силой тепловых процессов? В каких аппаратах они осуществляются?

5. В каких аппаратах проводятся массообменные процессы?

6. Перечислите процессы, относящиеся к массообменным процессам.

7. Что является движущей силой массообменных процессов?

8. Какие системы являются неоднородными? Приведите примеры.

9. В каких аппаратах происходит разделение неоднородных систем?

10. Что является движущей силой химических процессов? В каких аппаратах они проводятся?

11. Что является движущей силой механических процессов?

12. Какими стадиями характеризуется работа реактора в периодическом режиме?

13. Перечислите преимущества непрерывных процессов.

14. Перечислите основные законы, используемые в химической технологии.