

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 направления подготовки  
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2020

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

*Составители*

*Л.В. Москаленко, канд.тех.наук*

*К.С. Сыпко, ассистент.*

*Отв. редактор*

*А.Л. Проскурнин, канд.хим.наук, доцент.*

## Содержание

<b>Введение</b>	4
<b>Тема 2. Общие закономерности химических процессов.</b>	5
<b>Лабораторная работа 1. Исследование кинетики гомогенной реакции окисления иодид-иона персульфатом</b>	5
<b>Тема 2. Общие закономерности химических процессов.</b>	11
<b>Лабораторная работа 2. Определение энергии активации реакции разложения комплексного иона триоксалатоманганата (III)</b>	11
<b>Тема 2. Общие закономерности химических процессов.</b>	18
<b>Лабораторная работа 3. Определение энтальпии (теплового эффекта) нейтрализации сильного основания сильной кислотой</b>	18
<b>Тема 2. Общие закономерности химических процессов.</b>	23
<b>Лабораторная работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ВАНТ-ГОФФА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ИОДИД-ИОНА</b>	23
<b>Тема 6. Сырьевая и энергетическая базы химической промышленности.</b>	28
<b>Лабораторная работа 5. Техническая водоподготовка</b>	28

## **Введение**

Дисциплина «Общая химическая технология» относится к дисциплине базовой части. Она направлена на формирование профессиональных 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 лабораторных работ соответствует логической структуре ее прохождения. Предлагаемые методические указания содержат материал, который рекомендуется использовать студентам при осуществлении лабораторных работ.

## Тема 2. Общие закономерности химических процессов.

### Лабораторная работа 1. Исследование кинетики гомогенной реакции окисления иодид-иона персульфатом

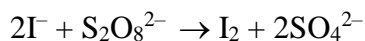
Цель работы: измерить оптическую плотность раствора, построить кинетические кривые накопления йода в реакции и интегральным и дифференциальным методами определить порядки реакции по ионам йода и персульфата.

Формируемые компетенции или их части:

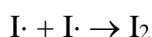
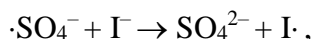
Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### 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:

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

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

Коэффициент экстинкции  $\varepsilon_{\lambda}$ , измеряемый обычно в максимуме полосы поглощения, является молекулярной константой данного вещества. Закон Бугера-Ламберта-Бера выводится из предположения о независимости  $\varepsilon_{\lambda}$  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).

#### Оборудование и материалы

1. Компьютерный измерительный блок

2. Датчик оптической плотности 400 нм
3. Датчик оптической плотности 525 нм
4. Датчик электропроводности
5. Магнитная мешалка
6. Термостатирующее устройство
7. Набор химической посуды
8. Комплект вспомогательного оборудования
9. USB-накопитель с программным обеспечением

### **Указания по технике безопасности**

#### **ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

1. Соблюдение требований настоящей инструкции обязательно для всех учащихся, работающих в химической лаборатории.
2. Учащиеся могут находиться в кабинете только в присутствии преподавателя; пребывание учащихся в помещении лаборантской не допускается.
3. Присутствие посторонних лиц в химической лаборатории во время эксперимента допускается только с разрешения учителя.
4. В химической лаборатории запрещается принимать пищу и напитки.
5. Учащимся запрещается выносить из химической лаборатории и вносить в нее любые вещества без разрешения учителя.
6. Не допускается загромождение проходов портфелями и сумками.
7. Во время работы в химической лаборатории учащиеся должны соблюдать чистоту, порядок на рабочем месте, а также четко следовать правилам техники безопасности.
8. Учащимся запрещается бегать по лаборатории, шуметь и устраивать игры.
9. Не допускается нахождение учащихся в химической лаборатории во время его проветривания.
10. Учащиеся, присутствующие на лабораторной или практической работе без халата, непосредственно к проведению эксперимента не допускаются.

#### **ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПЕРЕД НАЧАЛОМ РАБОТЫ**

1. Перед проведением экспериментальной работы каждый учащийся должен надеть халат. Халат должен быть из хлопчатобумажной ткани, застёгиваться только спереди, манжеты рукавов должны быть на пуговицах. Длина халата — ниже колен. Стирать халат, испачканный химическими реактивами, необходимо отдельно от остального нательного белья.
2. При проведении эксперимента, связанного с нагреванием жидкостей до температуры кипения, использованием разъедающих растворов, учащиеся должны пользоваться средствами индивидуальной защиты (по указанию преподавателя).
3. Учащиеся, имеющие длинные волосы, не должны оставлять их в распущенном виде, чтобы исключить возможность их соприкосновения с лабораторным оборудованием, реактивами и тем более — с открытым огнем.
4. Прежде, чем приступить к выполнению эксперимента, учащиеся должны по методическим указаниям изучить и уяснить порядок выполнения предстоящей работы.
5. Учащиеся обязаны внимательно выслушать инструктаж преподавателя по технике безопасности в соответствии с особенностями предстоящей работы. Текущий инструктаж по технике безопасности перед практической работой регистрируется, собственноручно учащимися в тетрадях для практических работ. Текущий инструктаж перед лабораторной работой не регистрируется.
6. Приступать к проведению эксперимента учащиеся могут только с разрешения преподавателя.

#### **ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ВО ВРЕМЯ РАБОТЫ**

1. Во время работы в химической лаборатории учащиеся должны быть максимально внимательными, дисциплинированными, строго следовать указаниям преподавателя, соблюдать тишину, поддерживать чистоту и порядок на рабочем месте.

2. Во время демонстрационных опытов учащиеся должны находиться на своих рабочих местах или пересесть по указанию преподавателя на другое, более безопасное место.

3. При выполнении лабораторных и практических работ учащиеся должны неукоснительно соблюдать правила техники, безопасности, следить, чтобы вещества не попадали на кожу лица и рук, так как многие из них вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.

4. Никакие вещества в лаборатории нельзя пробовать на вкус! Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя на себя их пары или газы лёгким движением руки, а не наклоняясь к сосуду и не вдыхая полной грудью.

5. При выполнении лабораторных работ учащиеся должны точно повторять действия преподавателя, показывающего, как нужно правильно проводить эксперимент.

6. Подготовленный к работе прибор учащиеся должны показать преподавателю или лаборанту.

7. По первому требованию преподавателя учащиеся обязаны немедленно прекратить выполнение работы (эксперимента). Возобновление работы возможно только с разрешения преподавателя.

8. Учащимся запрещается самостоятельно проводить любые опыты, не предусмотренные в данной работе.

9. Учащимся запрещается выливать в канализацию растворы и органические жидкости.

10. Обо всех разлитых и рассыпанных реактивах учащиеся должны немедленно сообщить преподавателю или лаборанту. Учащимся запрещается самостоятельно убирать любые вещества.

11. Обо всех неполадках в работе оборудования, водопровода, электросети и т.п. учащиеся обязаны сообщить учителю или лаборанту. Учащимся запрещается самостоятельно устранять неисправности.

12. При получении травм (порезы, ожоги и т.п.), а также при плохом самочувствии учащиеся должны немедленно сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

13. Во время работы учащимся запрещается переходить на другое рабочее место без разрешения преподавателя.

14. Учащимся запрещается брать вещества и какое-либо оборудование с незадействованных на данный момент рабочих мест.

15. Недопустимо во время работы перебрасывать друг другу какие-либо вещи (учебники, тетради, ручки и др.).

16. Запрещается оставлять без присмотра включенные нагревательные приборы, а также зажигать горелки и спиртовки без надобности.

#### **ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПО ОКОНЧАНИИ РАБОТЫ**

1. Уборка рабочих мест по окончании работы производится в соответствии с указаниями преподавателя.

2. Учащиеся должны привести в порядок свое рабочее место, сдать преподавателю или лаборанту дополнительные реактивы и оборудование.

3. По окончании лабораторной и практической работ учащиеся обязаны вымыть руки с мылом.

4. Стирать халат, испачканный химическими реактивами, необходимо отдельно от остального нательного белья.

#### **АВАРИЙНЫЕ СИТУАЦИИ**

1. При возникновении аварийных ситуаций во время занятий в химической лаборатории (пожар, появление посторонних запахов), не допускать паники и подчиняться только указаниям преподавателя.

### Задания

Общий вид установки представлен на рисунке 1.

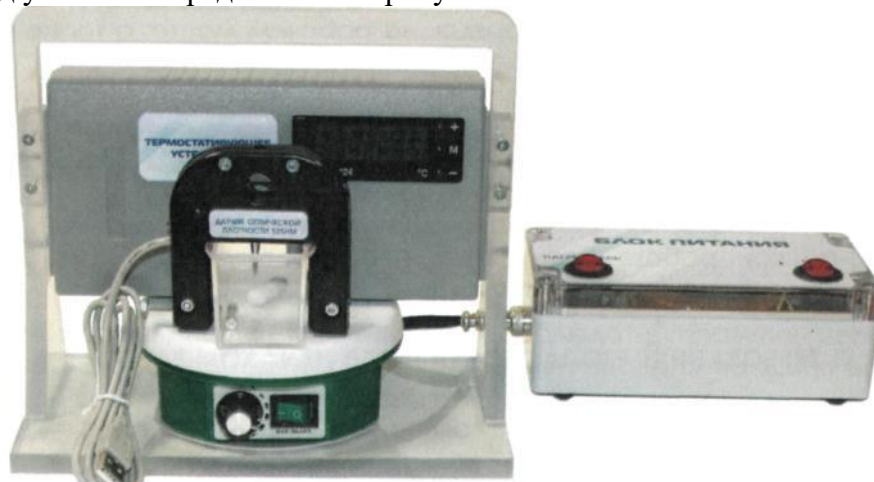


Рисунок 1 – Общий вид

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

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

Таблица 1 – Объемы и концентрации исходных растворов.

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

№	$V_0(KI)$ , 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		

3. 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.

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

5. Настройте датчик оптической плотности.

6. 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 пройдет 300 с, закончите опыт, нажав кнопку «Стоп».

7. 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 графировочному графику (выдает преподаватель) на основании значений оптической плотности рассчитайте концентрацию выделившегося йода. Затем рассчитайте текущую концентрацию персульфата по разности между исходной концентрацией персульфата  $C_0$   $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  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  $C(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = A + Bt$ , соответствующей нулевому порядку ( $\alpha=0$ ). Запишите значения коэффициента корреляции в таблицу 2.

Затем проведите линеаризацию кинетических данных в полулогарифмических координатах  $C(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = A + Bt$ , 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

$\frac{1}{C(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}$ , 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		
	$\alpha=0$	$\alpha=1$	$\alpha=2$
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-иондифференциальным 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  $C(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = A + Bt$ . 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

№	$v_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}), \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$\alpha(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$	$\beta(\text{I}^-)$	k
1				
2				
3				
4				
				k=...±...

Чтобы определить порядки реакции по персульфату  $\alpha$  и иодид-иону  $\beta$ , 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  $\beta$  по I<sup>-</sup>:

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

Рассчитайте таким же образом величину  $\beta$  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  $\alpha$  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. 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

#### Тема 2. Общие закономерности химических процессов.

#### Лабораторная работа 2. Определение энергии активации реакции разложения комплексного иона триоксалатоманганата (III)

Цель работы: 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.

Формируемые компетенции или их части:

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### Теоретическая часть

Комплексный ион  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  в кислой среде разлагается по реакции:  
$$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} + 2.5\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2.5\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{CO}_2.$$

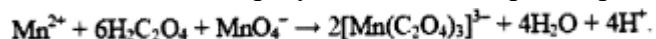
Реакция имеет первый порядок, константа скорости может быть записана в виде

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

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.

### Оборудование и материалы

1. Компьютерный измерительный блок
2. Датчик оптической плотности 400 нм
3. Датчик оптической плотности 525 нм
4. Датчик электропроводности
5. Магнитная мешалка
6. Термостатирующее устройство
7. Набор химической посуды
8. Комплект вспомогательного оборудования
9. USB-накопитель с программным обеспечением

### Указания по технике безопасности

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Соблюдение требований настоящей инструкции обязательно для всех учащихся, работающих в химической лаборатории.
2. Учащиеся могут находиться в кабинете только в присутствии преподавателя; пребывание учащихся в помещении лаборантской не допускается.
3. Присутствие посторонних лиц в химической лаборатории во время эксперимента допускается только с разрешения учителя.
4. В химической лаборатории запрещается принимать пищу и напитки.
5. Учащимся запрещается выносить из химической лаборатории и вносить в нее любые вещества без разрешения учителя.
6. Не допускается загромождение проходов портфелями и сумками.
7. Во время работы в химической лаборатории учащиеся должны соблюдать чистоту, порядок на рабочем месте, а также четко следовать правилам техники безопасности.
8. Учащимся запрещается бегать по лаборатории, шуметь и устраивать игры.
9. Не допускается нахождение учащихся в химической лаборатории во время его проветривания.
10. Учащиеся, присутствующие на лабораторной или практической работе без халата, непосредственно к проведению эксперимента не допускаются.

#### ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПЕРЕД НАЧАЛОМ РАБОТЫ

1. Перед проведением экспериментальной работы каждый учащийся должен надеть халат. Халат должен быть из хлопчатобумажной ткани, застёгиваться только спереди, манжеты рукавов должны быть на пуговицах. Длина халата — ниже колен. Стирать халат, испачканный химическими реактивами, необходимо отдельно от остального нательного белья.
2. При проведении эксперимента, связанного с нагреванием жидкостей до температуры кипения, использованием разъедающих растворов, учащиеся должны пользоваться средствами индивидуальной защиты (по указанию преподавателя).
3. Учащиеся, имеющие длинные волосы, не должны оставлять их в распущенном

виде, чтобы исключить возможность их соприкосновения с лабораторным оборудованием, реактивами и тем более — с открытым огнем.

4. Прежде, чем приступить к выполнению эксперимента, учащиеся должны по методическим указаниям изучить и уяснить порядок выполнения предстоящей работы.

5. Учащиеся обязаны внимательно выслушать инструктаж преподавателя по технике безопасности в соответствии с особенностями предстоящей работы. Текущий инструктаж по технике безопасности перед практической работой регистрируется, собственноручно учащимися в тетрадях для практических работ. Текущий инструктаж перед лабораторной работой не регистрируется.

6. Приступать к проведению эксперимента учащиеся могут только с разрешения преподавателя.

#### ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ВО ВРЕМЯ РАБОТЫ

1. Во время работы в химической лаборатории учащиеся должны быть максимально внимательными, дисциплинированными, строго следовать указаниям преподавателя, соблюдать тишину, поддерживать чистоту и порядок на рабочем месте.

2. Во время демонстрационных опытов учащиеся должны находиться на своих рабочих местах или пересесть по указанию преподавателя на другое, более безопасное место.

3. При выполнении лабораторных и практических работ учащиеся должны неукоснительно соблюдать правила техники, безопасности, следить, чтобы вещества не попадали на кожу лица и рук, так как многие из них вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.

4. Никакие вещества в лаборатории нельзя пробовать на вкус! Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя на себя их пары или газы лёгким движением руки, а не наклоняясь к сосуду и не вдыхая полной грудью.

5. При выполнении лабораторных работ учащиеся должны точно повторять действия преподавателя, показывающего, как нужно правильно проводить эксперимент.

6. Подготовленный к работе прибор учащиеся должны показать преподавателю или лаборанту.

7. По первому требованию преподавателя учащиеся обязаны немедленно прекратить выполнение работы (эксперимента). Возобновление работы возможно только с разрешения преподавателя.

8. Учащимся запрещается самостоятельно проводить любые опыты, не предусмотренные в данной работе.

9. Учащимся запрещается выливать в канализацию растворы и органические жидкости.

10. Обо всех разлитых и рассыпанных реактивах учащиеся должны немедленно сообщить преподавателю или лаборанту. Учащимся запрещается самостоятельно убирать любые вещества.

11. Обо всех неполадках в работе оборудования, водопровода, электросети и т.п. учащиеся обязаны сообщить учителю или лаборанту. Учащимся запрещается самостоятельно устранять неисправности.

12. При получении травм (порезы, ожоги и т.п.), а также при плохом самочувствии учащиеся должны немедленно сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

13. Во время работы учащимся запрещается переходить на другое рабочее место без разрешения преподавателя.

14. Учащимся запрещается брать вещества и какое-либо оборудование с незадействованных на данный момент рабочих мест.

15. Недопустимо во время работы перебрасывать друг другу какие-либо вещи (учебники, тетради, ручки и др.).

16. Запрещается оставлять без присмотра включенные нагревательные приборы, а

также зажигать горелки и спиртовки без надобности.

#### ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПО ОКОНЧАНИИ РАБОТЫ

1. Уборка рабочих мест по окончании работы производится в соответствии с указаниями преподавателя.
2. Учащиеся должны привести в порядок свое рабочее место, сдать преподавателю или лаборанту дополнительные реактивы и оборудование.
3. По окончании лабораторной и практической работ учащиеся обязаны вымыть руки с мылом.
4. Стирать халат, испачканный химическими реактивами, необходимо отдельно от остального нательного белья.

#### АВАРИЙНЫЕ СИТУАЦИИ

1. При возникновении аварийных ситуаций во время занятий в химической лаборатории (пожар, появление посторонних запахов), не допускать паники и подчиняться только указаниям преподавателя.

#### Задания

Общий вид установки представлен на рисунке 2.

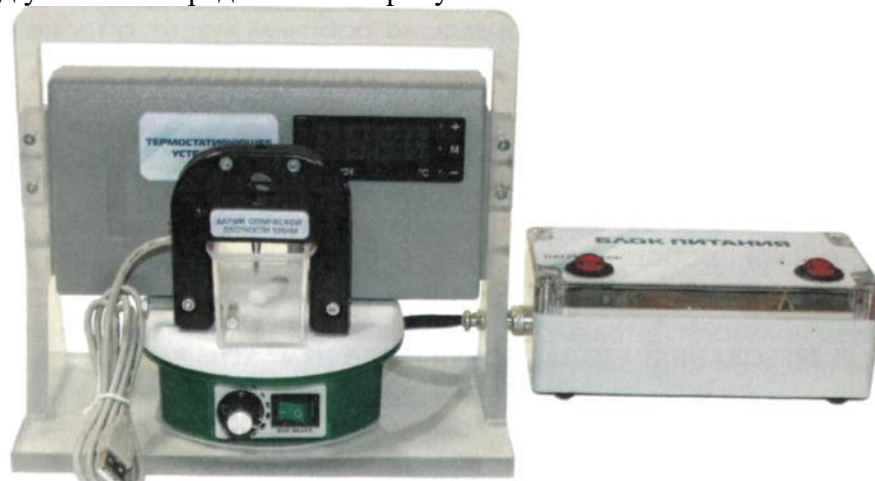


Рисунок 2 – Общий вид

1. Эксперимент проводится с одинаковыми начальными концентрациями реагентов, но при четырех 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 объем 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.
5. Подключите датчик оптической плотности ( $\lambda = 405$  нм) к компьютеру через USB-порт. Подключите термостатирующее устройство. Блок питания термостата включите в сеть. Наденьте датчик оптической плотности на кювету, слегка закрепив его винтом.
6. Не допускайте чрезмерной затяжки винта, т.к. это может привести к деформации кюветы. Вылейте содержимое колбы в кювету, запустите процесс перемешивания.
7. Запустите программу «Цифровая лаборатория». Программа автоматически обнаружит датчики.
8. Настройте датчик оптической плотности.
9. 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 пройдет 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 °С 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.

3. Для дальнейшего проведения опыта нажмите кнопку «Старт» и быстро вылейте в кювету из шприца 1 мл 0.1 М раствора КМпО<sub>4</sub>. По окончании измерения нажмите кнопку «Стоп» и сохраните данные.

4. 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<sub>0</sub>(MnSO<sub>4</sub>) = ... М, C<sub>0</sub>(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) = ... М, C<sub>0</sub>(KMnO<sub>4</sub>) = ... М.

№	t, °С	T, К	1/T, К <sup>-1</sup>	v <sub>0</sub> , ед.опт.пл.с <sup>-1</sup>	ln v <sub>0</sub>	τ1/4, С	ln τ1/4	k, с <sup>-1</sup>	lnk
1									
2									
3									
4									
EA(1)=...±... EA(2)=...±... кДж•моль <sup>-1</sup>								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 D<sub>0</sub> 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 v<sub>0</sub> = - dC/dt = - dD/dt/ Запишите найденные значения v<sub>0</sub> в табл. 4. Найдите ln v<sub>0</sub>. 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  $\tau_{1/4}$  и  $\ln \tau_{1/4}$  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).

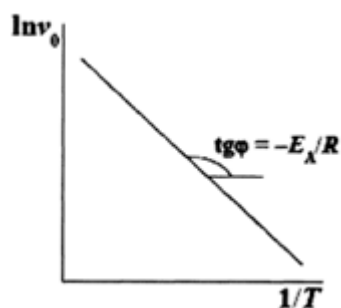


Рисунок 2 – Определение энергии активации по зависимости скорости реакции от температуры

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

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  $\ln \tau_{1/4}$  от  $1/T$  (рис.3).

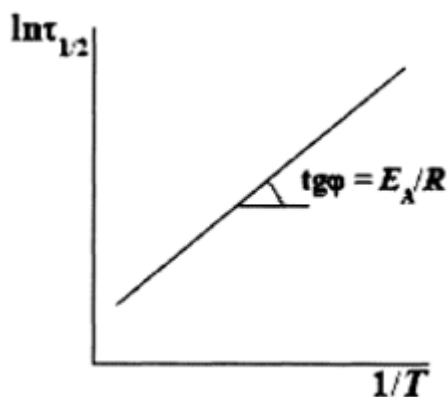




Рисунок 3 – Определение энергии активации по зависимости времени полупревращения от времени

Проведите обработку данных в виде линейной аппроксимации  $\ln \tau_{1/4} = A + B/T$ . 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).

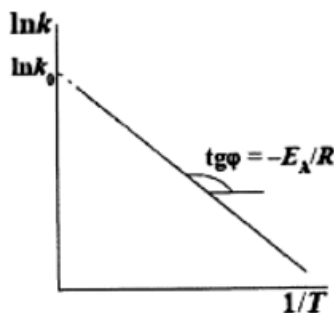


Рисунок 4 – Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя по зависимости константы скорости реакции от температуры

### 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. 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

### Тема 2. Общие закономерности химических процессов.

#### Лабораторная работа 3. Определение энтальпии (теплового эффекта) нейтрализации сильного основания сильной кислотой

Цель работы: расчетно-экспериментальным методом определить тепловой эффект реакции нейтрализации.

Формируемые компетенции или их части:

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### Теоретическая часть

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты химических реакций называется термодинамикой. 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).

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

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.

### Оборудование и материалы

1. Датчик температуры 100°C
2. Датчик температуры 1000°C
3. Магнитная мешалка
4. Весы электронные
5. Штатив
6. Набор химической посуды
7. Комплект вспомогательного оборудования
8. USB-накопитель с программным обеспечением

### Указания по технике безопасности

#### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Соблюдение требований настоящей инструкции обязательно для всех учащихся, работающих в химической лаборатории.
2. Учащиеся могут находиться в кабинете только в присутствии преподавателя; пребывание учащихся в помещении лаборантской не допускается.
3. Присутствие посторонних лиц в химической лаборатории во время эксперимента допускается только с разрешения учителя.
4. В химической лаборатории запрещается принимать пищу и напитки.
5. Учащимся запрещается выносить из химической лаборатории и вносить в нее любые вещества без разрешения учителя.
6. Не допускается загромождение проходов портфелями и сумками.
7. Во время работы в химической лаборатории учащиеся должны соблюдать чистоту, порядок на рабочем месте, а также четко следовать правилам техники безопасности.
8. Учащимся запрещается бегать по лаборатории, шуметь и устраивать игры.
9. Не допускается нахождение учащихся в химической лаборатории во время его проветривания.
10. Учащиеся, присутствующие на лабораторной или практической работе без халата, непосредственно к проведению эксперимента не допускаются.

#### ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПЕРЕД НАЧАЛОМ РАБОТЫ

1. Перед проведением экспериментальной работы каждый учащийся должен надеть халат. Халат должен быть из хлопчатобумажной ткани, застёгиваться только спереди, манжеты рукавов должны быть на пуговицах. Длина халата — ниже колен. Стирать халат, испачканный химическими реактивами, необходимо отдельно от остального нательного белья.
2. При проведении эксперимента, связанного с нагреванием жидкостей до температуры кипения, использованием разъедающих растворов, учащиеся должны пользоваться средствами индивидуальной защиты (по указанию преподавателя).
3. Учащиеся, имеющие длинные волосы, не должны оставлять их в распущенном виде, чтобы исключить возможность их соприкосновения с лабораторным

оборудованием, реактивами и тем более — с открытым огнем.

4. Прежде, чем приступить к выполнению эксперимента, учащиеся должны по методическим указаниям изучить и уяснить порядок выполнения предстоящей работы.

5. Учащиеся обязаны внимательно выслушать инструктаж преподавателя по технике безопасности в соответствии с особенностями предстоящей работы. Текущий инструктаж по технике безопасности перед практической работой регистрируется, собственноручно учащимися в тетрадях для практических работ. Текущий инструктаж перед лабораторной работой не регистрируется.

6. Приступать к проведению эксперимента учащиеся могут только с разрешения преподавателя.

#### ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ВО ВРЕМЯ РАБОТЫ

1. Во время работы в химической лаборатории учащиеся должны быть максимально внимательными, дисциплинированными, строго следовать указаниям преподавателя, соблюдать тишину, поддерживать чистоту и порядок на рабочем месте.

2. Во время демонстрационных опытов учащиеся должны находиться на своих рабочих местах или пересесть по указанию преподавателя на другое, более безопасное место.

3. При выполнении лабораторных и практических работ учащиеся должны неукоснительно соблюдать правила техники, безопасности, следить, чтобы вещества не попадали на кожу лица и рук, так как многие из них вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.

4. Никакие вещества в лаборатории нельзя пробовать на вкус! Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя на себя их пары или газы лёгким движением руки, а не наклоняясь к сосуду и не вдыхая полной грудью.

5. При выполнении лабораторных работ учащиеся должны точно повторять действия преподавателя, показывающего, как нужно правильно проводить эксперимент.

6. Подготовленный к работе прибор учащиеся должны показать преподавателю или лаборанту.

7. По первому требованию преподавателя учащиеся обязаны немедленно прекратить выполнение работы (эксперимента). Возобновление работы возможно только с разрешения преподавателя.

8. Учащимся запрещается самостоятельно проводить любые опыты, не предусмотренные в данной работе.

9. Учащимся запрещается выливать в канализацию растворы и органические жидкости.

10. Обо всех разлитых и рассыпанных реактивах учащиеся должны немедленно сообщить преподавателю или лаборанту. Учащимся запрещается самостоятельно убирать любые вещества.

11. Обо всех неполадках в работе оборудования, водопровода, электросети и т.п. учащиеся обязаны сообщить учителю или лаборанту. Учащимся запрещается самостоятельно устранять неисправности.

12. При получении травм (порезы, ожоги и т.п.), а также при плохом самочувствии учащиеся должны немедленно сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

13. Во время работы учащимся запрещается переходить на другое рабочее место без разрешения преподавателя.

14. Учащимся запрещается брать вещества и какое-либо оборудование с незадействованных на данный момент рабочих мест.

15. Недопустимо во время работы перебрасывать друг другу какие-либо вещи (учебники, тетради, ручки и др.).

16. Запрещается оставлять без присмотра включенные нагревательные приборы, а также зажигать горелки и спиртовки без надобности.

## ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПО ОКОНЧАНИИ РАБОТЫ

1. Уборка рабочих мест по окончании работы производится в соответствии с указаниями преподавателя.
2. Учащиеся должны привести в порядок свое рабочее место, сдать преподавателю или лаборанту дополнительные реактивы и оборудование.
3. По окончании лабораторной и практической работ учащиеся обязаны вымыть руки с мылом.
4. Стирать халат, испачканный химическими реактивами, необходимо отдельно от остального нательного белья.

## АВАРИЙНЫЕ СИТУАЦИИ

1. При возникновении аварийных ситуаций во время занятий в химической лаборатории (пожар, появление посторонних запахов), не допускать паники и подчиняться только указаниям преподавателя.

## Задания

Общий вид установки представлен на рисунке 5.

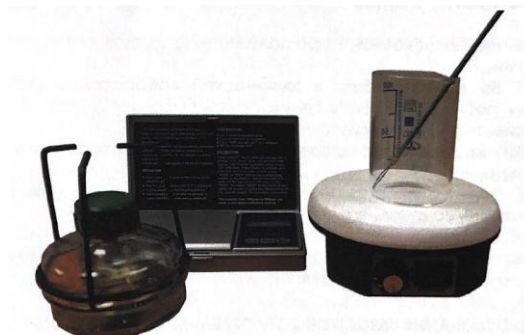


Рисунок 5 – Общий вид

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  $\Delta t$  ( $\Delta t = t_K - t_H$ ) - 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. б). 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  $1 \text{ г/см}^3$ , его удельная теплоемкость - теплоемкость воды, т.е.  $4,184 \text{ Дж/г}\cdot\text{град}$ , а удельная теплоемкость стекла  $0,753 \text{ Дж/г}\cdot\text{град}$ .

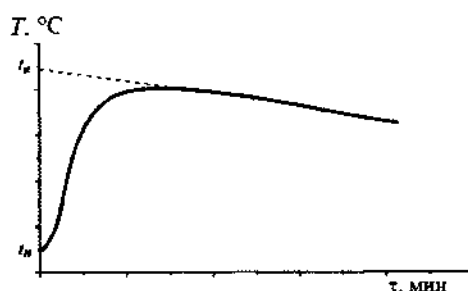


Рисунок 6 – Изменение температуры при растворении соли

$$Q = (m_{\text{HCl}} + m_{\text{NaOH}}) \cdot \Delta t \cdot 4,184$$

где  $m_{\text{NaOH}}$  – масса NaOH,

$m_{\text{HCl}}$  – 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.

$$Q_2 = \frac{Q}{0,025 \cdot 1000}$$

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  $\Delta H^{\circ}_T$  нейтрализации

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

и, пользуясь стандартными энтропиями образования веществ, рассчитываем изменение энтропии  $\Delta S^{\circ}_T$ , 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;

$\Delta S^{\circ}_T$  – (Дж-моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>).

### Содержание отчета

Сравните экспериментальную и теоретическую величину  $\Delta G^{\circ}_T$ . Сделайте вывод о соответствии найденной Вами величины  $\Delta G^{\circ}_T$  самопроизвольному течению реакции нейтрализации.

### Контрольные вопросы

#### Базовый уровень

1. Как описывается первый закон термодинамики при протекании изопрцессов 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

## Тема 2. Общие закономерности химических процессов.

### Лабораторная работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ВАНТ-ГОФФА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ИОДИД-ИОНА

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

Формируемые компетенции или их части:

Код	Формулировка
-----	--------------

ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

### **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  $T_2$ ,

$\gamma$  – 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.

### **Оборудование и материалы**

1. Компьютерный измерительный блок
2. Датчик оптической плотности 400 нм
3. Датчик оптической плотности 525 нм
4. Датчик электропроводности
5. Магнитная мешалка
6. Термостатирующее устройство
7. Набор химической посуды
8. Комплект вспомогательного оборудования
9. USB-накопитель с программным обеспечением

### **Указания по технике безопасности**

#### **ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

1. Соблюдение требований настоящей инструкции обязательно для всех учащихся, работающих в химической лаборатории.
2. Учащиеся могут находиться в кабинете только в присутствии преподавателя; пребывание учащихся в помещении лаборантской не допускается.
3. Присутствие посторонних лиц в химической лаборатории во время эксперимента допускается только с разрешения учителя.
4. В химической лаборатории запрещается принимать пищу и напитки.
5. Учащимся запрещается выносить из химической лаборатории и вносить в нее любые вещества без разрешения учителя.
6. Не допускается загромождение проходов портфелями и сумками.
7. Во время работы в химической лаборатории учащиеся должны соблюдать чистоту, порядок на рабочем месте, а также четко следовать правилам техники безопасности.



8. Учащимся запрещается бегать по лаборатории, шуметь и устраивать игры.
9. Не допускается нахождение учащихся в химической лаборатории во время его проветривания.

10. Учащиеся, присутствующие на лабораторной или практической работе без халата, непосредственно к проведению эксперимента не допускаются.

#### ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПЕРЕД НАЧАЛОМ РАБОТЫ

1. Перед проведением экспериментальной работы каждый учащийся должен надеть халат. Халат должен быть из хлопчатобумажной ткани, застёгиваться только спереди, манжеты рукавов должны быть на пуговицах. Длина халата — ниже колен. Стирать халат, испачканный химическими реактивами, необходимо отдельно от остального нательного белья.

2. При проведении эксперимента, связанного с нагреванием жидкостей до температуры кипения, использованием разъедающих растворов, учащиеся должны пользоваться средствами индивидуальной защиты (по указанию преподавателя).

3. Учащиеся, имеющие длинные волосы, не должны оставлять их в распущенном виде, чтобы исключить возможность их соприкосновения с лабораторным оборудованием, реактивами и тем более — с открытым огнем.

4. Прежде, чем приступить к выполнению эксперимента, учащиеся должны по методическим указаниям изучить и уяснить порядок выполнения предстоящей работы.

5. Учащиеся обязаны внимательно выслушать инструктаж преподавателя по технике безопасности в соответствии с особенностями предстоящей работы. Текущий инструктаж по технике безопасности перед практической работой регистрируется, собственноручно учащимися в тетрадях для практических работ. Текущий инструктаж перед лабораторной работой не регистрируется.

6. Приступать к проведению эксперимента учащиеся могут только с разрешения преподавателя.

#### ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ВО ВРЕМЯ РАБОТЫ

1. Во время работы в химической лаборатории учащиеся должны быть максимально внимательными, дисциплинированными, строго следовать указаниям преподавателя, соблюдать тишину, поддерживать чистоту и порядок на рабочем месте.

2. Во время демонстрационных опытов учащиеся должны находиться на своих рабочих местах или пересесть по указанию преподавателя на другое, более безопасное место.

3. При выполнении лабораторных и практических работ учащиеся должны неукоснительно соблюдать правила техники, безопасности, следить, чтобы вещества не попадали на кожу лица и рук, так как многие из них вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек.

4. Никакие вещества в лаборатории нельзя пробовать на вкус! Нюхать вещества можно, лишь осторожно направляя на себя их пары или газы лёгким движением руки, а не наклоняясь к сосуду и не вдыхая полной грудью.

5. При выполнении лабораторных работ учащиеся должны точно повторять действия преподавателя, показывающего, как нужно правильно проводить эксперимент.

6. Подготовленный к работе прибор учащиеся должны показать преподавателю или лаборанту.

7. По первому требованию преподавателя учащиеся обязаны немедленно прекратить выполнение работы (эксперимента). Возобновление работы возможно только с разрешения преподавателя.

8. Учащимся запрещается самостоятельно проводить любые опыты, не предусмотренные в данной работе.

9. Учащимся запрещается выливать в канализацию растворы и органические

жидкости.

10. Обо всех разлитых и рассыпанных реактивах учащиеся должны немедленно сообщить преподавателю или лаборанту. Учащимся запрещается самостоятельно убирать любые вещества.

11. Обо всех неполадках в работе оборудования, водопровода, электросети и т.п. учащиеся обязаны сообщить учителю или лаборанту. Учащимся запрещается самостоятельно устранять неисправности.

12. При получении травм (порезы, ожоги и т.п.), а также при плохом самочувствии учащиеся должны немедленно сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

13. Во время работы учащимся запрещается переходить на другое рабочее место без разрешения преподавателя.

14. Учащимся запрещается брать вещества и какое-либо оборудование с незадействованных на данный момент рабочих мест.

15. Недопустимо во время работы перебрасывать друг другу какие-либо вещи (учебники, тетради, ручки и др.).

16. Запрещается оставлять без присмотра включенные нагревательные приборы, а также зажигать горелки и спиртовки без надобности.

#### ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПО ОКОНЧАНИИ РАБОТЫ

1. Уборка рабочих мест по окончании работы производится в соответствии с указаниями преподавателя.

2. Учащиеся должны привести в порядок свое рабочее место, сдать преподавателю или лаборанту дополнительные реактивы и оборудование.

3. По окончании лабораторной и практической работ учащиеся обязаны вымыть руки с мылом.

4. Стирать халат, испачканный химическими реактивами, необходимо отдельно от остального нательного белья.

#### АВАРИЙНЫЕ СИТУАЦИИ

1. При возникновении аварийных ситуаций во время занятий в химической лаборатории (пожар, появление посторонних запахов), не допускать паники и подчиняться только указаниям преподавателя.

#### 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 объём 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.

3. Дождитесь, когда температура достигнет заданной.

4. 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. Харлампики. – 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

### Тема 6. Сырьевая и энергетическая базы химической промышленности.

#### Лабораторная работа 5. Техническая водоподготовка

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

Формируемые компетенции или их части:

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### 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 (Н- и Na-катионирование, ОН-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, термokatалитическое 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.

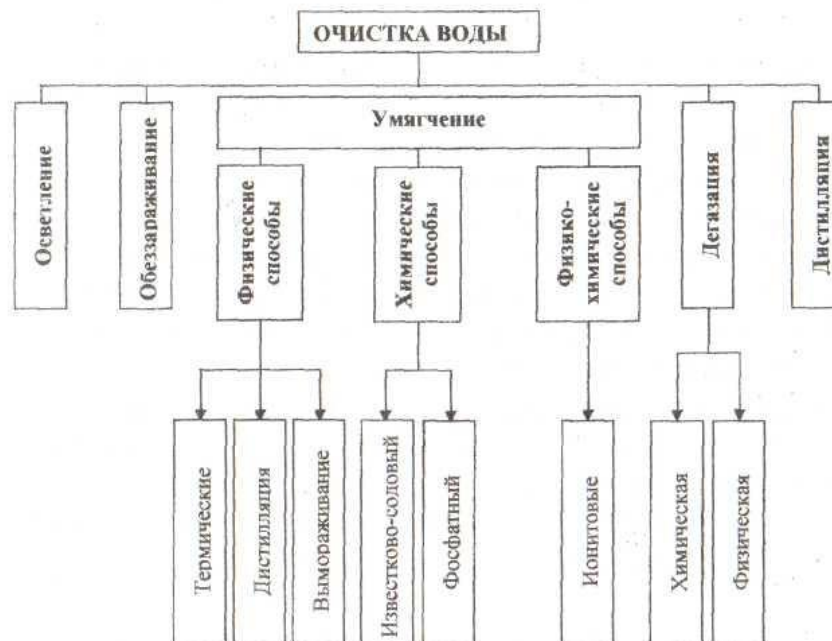


Рисунок 8 — Схема очистки воды

*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.

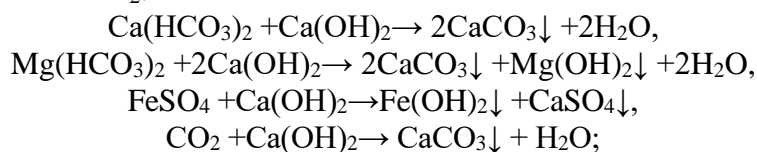
Реагентом для этого процесса является гашеная известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , которая подается в воду в виде суспензии (известкового молока). Для повышения эффективности удаления кремниевой кислоты в воду добавляют каустический магnezит (70-80% MgO).

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).

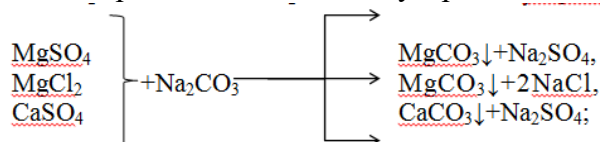
В качестве фильтрующих материалов в основном используют кварцевый песок, дробленый антрацит, сульфоуголь, целлюлозу, перлит, вулканические шлаки, керамзит и др.

*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:

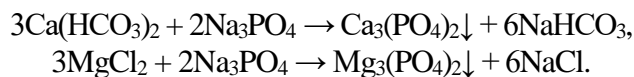
1 обработка гашеной известью для устранения временной жесткости, удаления ионов железа и связывания  $\text{CO}_2$ :



2 обработка кальцинированной содой для устранения постоянной жесткости:



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



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).

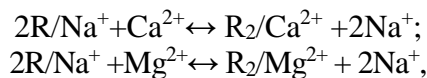
В качестве Na-катионитов применяют алюмосиликаты: глауконит, цеолит, пермутит и др.; в качестве H-катионитов – сульфоуголь, синтетические смолы; к ОН-анионитам относятся искусственные смолы сложного состава, например, карбамидные.

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.

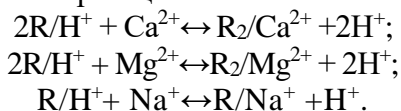
Важной характеристикой ионитов является обменная емкость, показывающая способность ионита поглощать определенное количество ионов в данных условиях.

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  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Обмен ионов натрия называется Na-катионированием, а ионов водорода – H-катионированием:

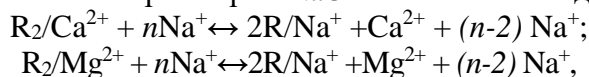


где: R – комплекс матрицы и функциональной группы, не участвующей в ионном обмене (его принято считать одновалентным). Обмен катионов при H-катионировании протекает согласно реакциям:



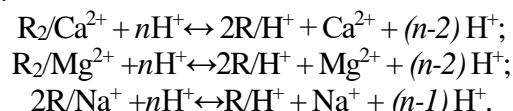
При достижении катионитами заданного предела обменной емкости их регенерируют промывкой раствором NaCl и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Реакции регенерации катионита раствором NaCl записывают в виде:

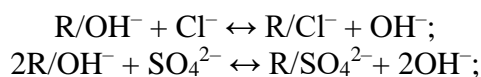


где:  $(n-2)$  – избыток NaCl относительно его стехиометрического количества.

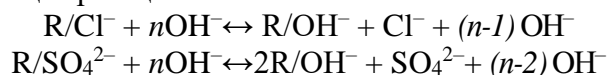
Регенерация H-катионного фильтра производится 1-1,5%-ным раствором серной кислоты согласно уравнениям:



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.

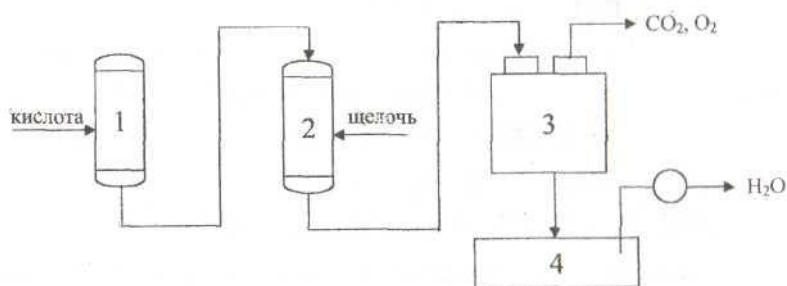




Рисунок 9 –С установки для умягчения воды с последовательным применением Н-катионирования и ОН-анионирования  
1 – катионитовый фильтр; 2 – анионитовый фильтр; 3 – дегазатор;  
4 – сборник воды

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  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ , а также катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{3+}$ . Наиболее часто встречающийся компонент солевых отложений –  $\text{CaCO}_3$ . Предотвратить отложение карбонатов можно подкислением воды  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$ , ее рекарбонизацией, действием полифосфатов ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> и  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , 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  $\text{Cl}_2$  до 5 мг/дм<sup>3</sup>), 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 ацетилен, при получении аммиака, в нефтехимической промышленности, при газификации сланцев и бурого угля и др.

Критерием эффективности водооборотного цикла на предприятии является коэффициент использования воды:

$$K = \frac{Q_з - Q_{сб}}{Q_з}$$

где:  $Q_з$  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.

#### **Оборудование и материалы**

1. Аммиачный-буферный раствор.
2. Раствор сульфид натрия.
3. Сухой индикатор ЭХЧ – Т.
4. Na-ЭДТА трилон Б (двуштриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты)
5. Исследуемая вода.

#### **Указания по технике безопасности**

1 К работе допускаются лица, прошедшие инструктаж по безопасной работе в химической лаборатории.

2 Работу выполнять с применением средств индивидуальной защиты.

3 Работать только на исправных электроприборах и оборудовании.

4 Стеклопосуда должна быть целой, без трещин и изломов.

5 Перед работой вентиляция в лаборатории должна быть включена.

6 После работы все приборы должны быть обесточены, посуда вымыта, рабочее место убрано.

#### **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<sup>3</sup> рассчитывают по формуле:

$$C=0,58 \cdot C_{гр} \cdot 100/V(H_2O),$$

где:  $C_{гр}$  – величина мутности в мг/дм<sup>3</sup>, найденная по калибровочному графику;  
 $V(H_2O)$  – объем воды, взятой на анализ, дм<sup>3</sup>; 0,58 – пересчет единиц мутности в мг/дм<sup>3</sup>.

#### **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<sup>3</sup>.

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. Конец реакции определяется появлением сиреневой окраски.

Массовую концентрацию ионов хлора в воде  $C$  (мг/дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

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

где:  $a$  – количество раствора азотнокислой ртути  $C(1/2Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O) = 1,35$  моль/дм<sup>3</sup>, пошедшее на титрование пробы, см<sup>3</sup>;

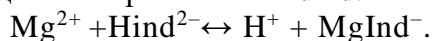
$K$  – поправочный коэффициент для приведения действительной молярной концентрации раствора азотнокислой ртути к номинальной  $C(1/2Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O) = 1,35$  моль/дм<sup>3</sup>;

$V$  – объем пробы, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

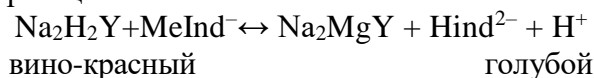
#### **Определение жесткости воды**

Метод основан на свойстве ионов щелочно-земельных металлов ( $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ) образовывать с комплексом III (трилон Б) в щелочной среде (pH 8-10) прочные комплексонаты: вначале образуется комплекс с ионами  $Ca^{2+}$ , а затем с ионами  $Mg^{2+}$ .

В качестве среды при pH 8-10 происходит резкое изменение голубой окраски индикатора в вино-красную вследствие образования  $MdInd$ :



В процессе титрования вначале образуется комплексное соединение комплексона III с ионами кальция, а затем с ионами магния, при этом соединения ионов  $Mg^{2+}$  с индикатором разрушается, и в конце титрования изменяется окраска раствора из вино-красной в голубую по реакции:



Такого четкого изменения окраски индикатора ионы  $Ca^{2+}$  не дают, а потому отдельно ионы  $Ca^{2+}$  в присутствии индикатора ЭХЧ-Т определить нельзя.

Необходимая щелочная среда (pH 8-10) в титруемом растворе создается прибавлением к нему аммиачно-буферного раствора.

Определению общей жесткости воды мешают ионы:  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  и др.

Мешающее влияние ионов устраняют прибавлением к титруемой пробе 2%-ного раствора сульфида натрия ( $Na_2S$ ), 1%-ного раствора солянокислого гидроксиломина. Влияние ионов  $Al^{3+}$  устраняется прибавлением тартрата натрия.

Комплексонометрический метод определения общей жесткости воды получил широкое распространение для анализа вод различной степени минерализации. Однако в титруемом растворе исследуемой воды количество ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  не должно превышать  $0,5 \text{ моль/дм}^3$ .

### ***Приготовление катионовой трубки***

В качестве фильтратов рекомендуются трубки из плексигласа диаметром 20-25 см, снабженные дренажным устройством.

При отсутствии такой трубки в качестве фильтра используем бюретку емкостью  $100 \text{ см}^3$ , нижняя часть которой заполнена кусочками чистого промытого соляной кислотой кварца различной крупности. Для очистки загружаемого в фильтр катионита все необходимое его количество всыпают в стакан или в колбу, заливают приблизительно 20%-ной соляной кислотой так, чтобы весь материал был покрыт ею, и нагревают при частом помешивании на кипящей водяной бане в вытяжном шкафу. Через 5-6 часов кислоту сливают, материал промывают водой от мелочи и тонкой мути, после чего снова заливают 20%-ной соляной кислотой, и нагревают. Эти операции повторяют до прекращения окрашивания сливаемой с материала кислоты в интенсивно желтый цвет. Когда это будет достигнуто, заливают промытой водой материал еще раз чистой 20%-ной соляной кислотой и оставляют на сутки. Затем промывают обычной дистиллированной водой и влажный материал перегружают в фильтры, чтобы в слое материала не оставались воздушные пузырьки. Для этого фильтрат наполняют водой, и влажный материал вносят небольшими порциями прямо в воду. Катионит при этом опускается вниз трубки, частично вытесняя воду. Слой катионита в трубке должен иметь высоту не менее  $50 \text{ см}^3$ .

Загруженный в фильтр материал, не обнажая его верхнего слоя, промывают горячей 5%-ной кислотой, а затем - дистиллированной водой до исчезновения кислой реакции фильтрата по метилоранжу.

### ***Приготовление воды***

По заданию преподавателя готовим необходимую жесткость воды (от 4 до 6 ммоль/дм<sup>3</sup>). В дистиллированную воду объемом  $2 \text{ дм}^3$  добавляем соли магния и кальция. Например, если нужно приготовить  $6 \text{ ммоль/дм}^3$ , то в воде кальция  $\text{Ca}^{2+}$  и магния  $\text{Mg}^{2+}$  содержится по  $3 \text{ ммоль/дм}^3$ . Массу солей выводим из формулы:

$$Ж = m / M_r \cdot V,$$

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

$V$  – объем воды, взятый на приготовление жесткости.

$$m = Ж \cdot M_r \cdot V$$

Приготовленную воду разделим на две колбы по  $1000 \text{ см}^3$ , 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».

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

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

5. 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».

6. 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).

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

8. 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 см<sup>3</sup>, добавляют 100 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>.

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 см<sup>3</sup>, приливают 20 см<sup>3</sup> аммиачно-буферного раствора и доводят до метки этиловым спиртом. Раствор хранят не более 10 суток.

### ***Приготовление Na-ЭДТА (трилон Б) 0,1 моль/дм<sup>3</sup>***

18,61 г трилона Б взвешивают на технических весах, а затем на аналитических весах высушенного при 20°С с помощью воронки перенести в мерную колбу на 1000 см<sup>3</sup> и довести дистиллированной водой до метки.

### ***Правило работы с бюретками***

Для работы с бюреткой используем посуду: химические стаканы на 250 см<sup>3</sup> и на 50 см<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup>), помещают в коническую колбу на 250 см<sup>3</sup>, прибавляют 5 см<sup>3</sup> аммиачно-буферного раствора, 4-5 капель раствора Na<sub>2</sub>S, 2-3 капли индикатора или один полный шпатель сухого индикатора и медленно титруют

раствором трилоном Б ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ), 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/дм<sup>3</sup>, рассчитываем по формуле:

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

где:  $C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$  – молярная концентрация трилона Б, моль/дм<sup>3</sup>

$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$  – объем трилона Б, израсходованного на титрование, см<sup>3</sup>;

$a$  – 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. 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

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 заочной формы обучения  
направления подготовки  
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2020



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

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

*Составители*

*Л.В. Москаленко, канд. тех.наук*

*К.С. Сырко, ассистент.*

*Отв. редактор*

*А.Л. Проскурнин, канд.хим.наук, доцент.*

## Содержание

Введение .....	5
Тема 2. Общие закономерности химических процессов.....	6
Практическое занятие 1. Расходные коэффициенты .....	6
Тема 2. Общие закономерности химических процессов.....	9
Практическое занятие 2. Расходные коэффициенты (ПРОДОЛЖЕНИЕ) .....	9
Тема 2. Общие закономерности химических процессов.....	11
Практическое занятие 3. Материальные расчеты необратимых химико-технологических процессов .....	11
Тема 2. Общие закономерности химических процессов.....	15
Практическое занятие 4. Материальные расчеты необратимых химико-технологических процессов (ПРОДОЛЖЕНИЕ) .....	15
Тема 2. Общие закономерности химических процессов.....	17
Практическое занятие 5. Принцип составления энергетического баланса .....	17
Тема 2. Общие закономерности химических процессов.....	20
Практическое занятие 6. Принцип составления энергетического баланса (ПРОДОЛЖЕНИЕ) .....	20
Тема 3. Общие закономерности химических процессов.....	22
Практическое занятие 7. Расчет констант равновесия, равновесного выхода продуктов .....	22
Тема 3. Общие закономерности химических процессов.....	25
Практическое занятие 8. Расчет констант равновесия, равновесного выхода продуктов (ПРОДОЛЖЕНИЕ) .....	25
Тема 3. Промышленный катализ .....	27
Практическое занятие 9. Кинетика химико-технологических процессов.....	27
Тема 3. Промышленный катализ .....	30
Практическое занятие 10. Кинетика химико-технологических процессов (ПРОДОЛЖЕНИЕ).....	30
Тема 3. ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ.....	33
Практическое занятие 11. Расчет энергии активации, констант скоростей различных процессов....	33
Тема 3. ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ.....	38
Практическое занятие 12. Расчет энергии активации, констант скоростей различных процессов (ПРОДОЛЖЕНИЕ) .....	38
Тема 3. Промышленный катализ .....	43
Практическое занятие 13. Определение оптимальных температур обратимых, гетерогенных, экзотермических, каталитических реакций .....	43
Тема 3. Промышленный катализ .....	47

Практическое занятие 14. Определение оптимальных температур обратимых, гетерогенных, экзотермических, каталитических реакций (ПРОДОЛЖЕНИЕ) .....	47
Тема 4. Химические реакторы .....	49
Практическое занятие 15. Расчет реакционных объемов реакторов .....	49
Тема 4. Химические реакторы .....	52
Практическое занятие 16. Расчет реакционных объемов реакторов (ПРОДОЛЖЕНИЕ) .....	52
Тема 4. Химические реакторы.....	54
Практическое занятие 17. Расчет времени пребывания реагентов в реакторе.....	54
Тема 4. Химические реакторы.....	58
Практическое занятие 18. Расчет времени пребывания реагентов в реакторе (ПРОДОЛЖЕНИЕ).....	58

## Введение

Дисциплина «Общая химическая технология» относится к дисциплине базовой части. Она направлена на формирование профессиональных 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 СМИ.

## ТЕМА 2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 1. 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;

#### **Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### **Наименование формируемых компетенций**

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

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

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

Коэффициенты рассчитывают по следующей формуле:

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

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

### 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:

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

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

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

Аналогично находим значения теоретических расходных коэффициентов для других руд:

Для лимонита:

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

Для гетита:

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

Для красного железняка:

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

Для магнитного железняка:

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

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:

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

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:  $\text{CaC}_2 = A \%$ ,  $\text{CaO} = B \%$ ,  $\text{C} = B \%$ , прочие примеси (ПП) =  $\Gamma \%$ . Расчет вести на 1000 кг технического продукта. Содержание в коксе: золы –  $D \%$ , летучих компонентов (ЛК) –  $E \%$ , влаги –  $Ж \%$ , углерода –  $I \%$ . Известь содержит  $K \%$  чистого  $\text{CaO}$ . Карбид кальция получается по следующей реакции  $\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$ . Варианты контрольного задания представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Варианты заданий

Вариант	Состав ТКК, %				Состав кокса, %				СаО в извести, % (К)
	CaC <sub>2</sub> (А)	CaO (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%  $\text{SiO}_2$  и 3,31 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (по массе), повысилась на 3,37%, предназначенная для получения тонкой керамики, подвергалась отмучиванию. После обогащения массовая доля  $\text{SiO}_2$  повысилась на 3,37%, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – на 4,82%. Определите: 1) массовую долю минерала каолина в ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) концентрате; на сколько сократилось содержание примесей в результате обогащения.

Повышенный уровень

Задание 1. 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

## ТЕМА 2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 2. РАСХОДНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

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

#### Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке



технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения
--

**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  $AT$  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:

$$AT \text{ (либо } АПР) = mC / mПР,$$

где  $mC$  – количество сырья, кг, необходимого для получения продукции массой  $mПР$ , кг.

### Вопросы и задания:

Базовый уровень

Задание 1. 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 2. При флотации свинцовой руды, содержащей 1,3% свинца, получено 380 кг 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 3. На некоторых обогатительных фабриках страны действуют установки для обогащения угля в тяжелых средах со следующими показателями: производительность установки 250 т/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 сепаратор горно-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.

#### 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

## ТЕМА 2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 3. МАТЕРИАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ НЕОБРАТИМЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

**Цель занятия:** расчет основных показателей химико-технологических процессов.

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

### Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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, называют *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 SO<sub>2</sub> 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:  $C_{\text{SO}_2}$  – 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  $C_{\text{S}_{\text{выг}}}$  вычислим по формуле:

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

Содержание серы в сухом колчедане равно:

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

Количество полученного огарка:

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

Количество выгоревшей серы:

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

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:

$$V_{\Gamma} = 700 \cdot C_{\text{S}_{\text{выг}}} / C_{\text{SO}_2} = (700 \cdot 45,1) / 10 = 3157 \text{ м}^3$$

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

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

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

**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 м<sup>3</sup>, 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:

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

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

$$SO_2 \dots\dots\dots 291,9 \text{ м}^3 \quad (8,7\% \text{ об.})$$

$$H_2O \dots\dots\dots 187 \text{ м}^3 \quad (5,5\% \text{ об.})$$

$$\text{Всего: } 3375 \text{ м}^3$$

### 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 м<sup>3</sup>; сырьё ZnS; концентрация диоксида серы в обжиговом газе 6%(об.). Потери диоксида серы в процессе обжига 0,5%.

### 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.

### 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. Харлампиди, В. Г. Иванов, Э. В. Чиркунов ; под ред. Х. Э. Харлампиди. - 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

## **ТЕМА 2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 4. МАТЕРИАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ НЕОБРАТИМЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)**

**Цель занятия:** расчет основных показателей химико-технологических процессов.

#### **Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### **Наименование формируемых компетенций**

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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, называют *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:

#### Базовый уровень

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

Задача 2. 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 SO<sub>2</sub> в обжиговом газе равна 10% (об.).

#### Повышенный уровень

**Задача 1.** Составить материальный баланс печного отделения производства серной кислоты. Исходные данные для расчета: количество производимого диоксида серы – 175000 м<sup>3</sup>; сырье 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

## **ТЕМА 2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 5. ПРИНЦИП СОСТАВЛЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА**

**Цель занятия:** расчет основных показателей химико-технологических процессов.

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов;



выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

### Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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;  $Q_{\text{ф}}$  и  $Q'_{\text{ф}}$  – теплота физических процессов, происходящих с выделением и поглощением ( $Q'_{\text{ф}}$ ) теплоты;  $Q_{\text{р}}$  и  $Q'_{\text{р}}$  – количество теплоты, выделяющееся в результате экзо- и эндотермических реакций ( $Q'_{\text{р}}$ );  $Q_{\text{п}}$  – 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  $Q_t$ ,  $Q_{ж}$ ,  $Q_g$ ,  $Q'_t$ ,  $Q'_ж$ ,  $Q'_g$  рассчитывают для каждого вещества, поступающего в аппарат и выходящего из него по формуле:

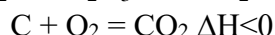
$$Q = Gct$$

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 м<sup>3</sup>, температура 600 °С.

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

### Повышенный уровень

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

## 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. Харлампиди, В. Г. Иванов, Э. В. Чиркунов ; под ред. Х. Э. Харлампиди. - 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

## **ТЕМА 2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 6. ПРИНЦИП СОСТАВЛЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА (ПРОДОЛЖЕНИЕ)**

**Цель занятия:** расчет основных показателей химико-технологических процессов.

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### **Наименование формируемых компетенций**

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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:

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

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

$$Q_t + Q_{\text{ж}} + Q_g + Q_{\text{ф}} + Q_r + Q_{\text{п}} = Q'_t + Q'_{\text{ж}} + Q'_g + Q'_{\text{ф}} + Q'_r + Q'_{\text{п}}$$

где  $Q_t$ ,  $Q_{\text{ж}}$ ,  $Q_g$  – количество теплоты, вносимое в аппарат твердыми, жидкими и газообразными веществами соответственно;  $Q'_t$ ,  $Q'_{\text{ж}}$ ,  $Q'_g$  – количество теплоты, уносимое из аппарата выходящими продуктами и полупродуктами реакции и не прореагировавшими исходными веществами в твердом, жидком и газообразном виде;  $Q_{\text{ф}}$  и  $Q'_{\text{ф}}$  – теплота физических процессов, происходящих с выделением и поглощением ( $Q'_{\text{ф}}$ ) теплоты;  $Q_r$  и  $Q'_r$  – количество теплоты, выделяющееся в результате экзо- и эндотермических реакций ( $Q'_r$ );  $Q_{\text{п}}$  – количество теплоты, подводимое в аппарат извне (в виде дымовых газов, нагретого воздуха, сжигания топлива, электроэнергии и т.п.);  $Q'_{\text{п}}$  – потери тепла в окружающую среду, а также отвод тепла через холодильники, помещенные внутри аппарата. Величины  $Q_t$ ,  $Q_{\text{ж}}$ ,  $Q_g$ ,  $Q'_t$ ,  $Q'_{\text{ж}}$ ,  $Q'_g$  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  $0^{\circ}\text{C}$ ).

### Вопросы и задания:

Базовый уровень

**Задача 1.** Составьте тепловой баланс реактора синтеза этилового спирта, где протекает реакция  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + Q_r$  ( $Q_r = 46090$  кДж/кмоль), если исходный газ имеет состав: 40%  $\text{H}_2\text{O}$  и 60%  $\text{C}_2\text{H}_4$ , скорость его подачи в реактор-гидрататор 2000 м<sup>3</sup>/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 2. 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. 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 м<sup>3</sup> печного газа, содержащего 9,6% (об.) SO<sub>2</sub> и 74 кг водяного пара, примешанного к этому газу. Температура поступающего газа 300 °С, уходящего 115 °С. Промывной аппарат питается 76%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

## ТЕМА 3. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 7. РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ, РАВНОВЕСНОГО ВЫХОДА ПРОДУКТОВ

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

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

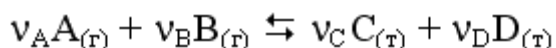
### Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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].

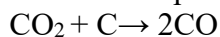
Для обратимой химической реакции, протекающей при некоторой температуре, устанавливаются любые, но **постоянные** равновесные концентрации [А], [В], [С], [D]. Они не зависят друг от друга, а **определяются только положением состояния равновесия**. В соответствии с **законом действующих масс** состояние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

$$\text{CO}_2: \quad 1 - X_p$$

$$\text{CO}: \quad 2X_p$$

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/см<sup>2</sup>

$$K_p = \frac{(2X_p)^2}{1 - X_p}$$

$$X_p = 0,7106 \text{ или } 71,06\%$$

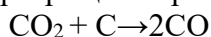
4. При равновесной системе превращения 71,06%. состав газа будет:

$$71,06\% \text{ CO}$$

$$28,94\% \text{ CO}_2$$

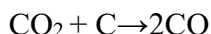
Базовый уровень

Задача 1. Равновесная степень превращения реакции:



составляет 71,06%. Найти состав газовой реакционной смеси, если состав исходного газа:  $\text{CO}_2$  – 60% (об.),  $\text{N}_2$  – 30% (об.),  $\text{Ar}$  – 10% (об.).

Задача 2. Определить состав реакционной газовой смеси восстановления  $\text{CO}_2$  по реакции:



если степень превращения составляет 42%. Исходный состав газа в % (об.):  $\text{CO}_2$  – 76%,  $\text{H}_2\text{O}$  – 14,  $\text{N}_2$  – 10.

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.

### 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

### **ТЕМА 3. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.**

#### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 8. РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ, РАВНОВЕСНОГО ВЫХОДА ПРОДУКТОВ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)**

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

#### **Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### **Наименование формируемых компетенций**

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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  $B$  ( $c_B$ ) в любом неравновесном состоянии системы равновесная концентрация того же вещества обозначается квадратными скобками  $[B]$ .

Для обратимой химической реакции, протекающей при некоторой температуре, устанавливаются любые, но **постоянные** равновесные концентрации  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$ . 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  $a = \nu_A$ ;  $b = \nu_B$ ;  $c = \nu_C$ ;  $d = \nu_D$ .

### Вопросы и задания:

Базовый уровень

**Задача 1.** 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 2.** По данным задачи 4, составить материальный баланс по каждой полке реактора из расчета расхода газа на первую полку реактора – 35000 м<sup>3</sup>/ч.

Повышенный уровень

**Задача 1.** Нитрозный газ в количестве 1000 м<sup>3</sup> 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

### **ТЕМА 3. ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ**

#### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 9. КИНЕТИКА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

**Цель занятия:** расчет скорости химико-технологических процессов с использованием кинетических уравнений различных порядков.

#### **Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### **Наименование формируемых компетенций**

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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.

$$\text{Тогда } K = \frac{2,3}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x}.$$

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.

### Повышенный уровень

Задача 1. Рассчитать максимальную скорость реакции синтеза аммиака  $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3$  при соотношении  $H_2$  и  $N_2$  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. 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

## ТЕМА 3. ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 10. КИНЕТИКА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

**Цель занятия:** расчет скорости химико-технологических процессов с использованием кинетических уравнений различных порядков.

#### **Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### **Наименование формируемых компетенций**

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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:

Базовый уровень

Задача 1. Синтез аммиака осуществляется в колонне под давлением 30 МПа при 450°C. Газ, выходящий из колонны, имеет состав [% (об.)]: NH<sub>3</sub>-17,0; N<sub>2</sub>- 11,0; H<sub>2</sub> -72,0. Рассчитать соотношение N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в исходном газе, поступающем в колонну синтеза.

Задача 2. 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.)]: SO<sub>2</sub>-11; O<sub>2</sub>-10; N<sub>2</sub> - 79. Процесс окисления осуществляется при t = 570°C и P= 1200 кПа, Степень окисления 70%. Рассчитать состав окисленного газа и значение константы равновесия:  $K_p^{0,5} = p_{SO_2} / (p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5})$

Повышенный уровень

Задача 1. При конверсии оксида углерода(II) с водяным паром по реакции CO + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> значение константы равновесия  $K_c = [CO_2] / ([CO] [H_2O]) = 1$ . Определить равновесный состав газа, если в исходной смеси на 1 моль CO приходится 2 моль H<sub>2</sub>O.

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

### 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

## ТЕМА 3. ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 11. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ, КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

**Цель занятия:** Расчет энергии активации, констант скоростей различных процессов

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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*  $\gamma$ . 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  $\gamma$  сам является функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах  $\gamma$  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.*

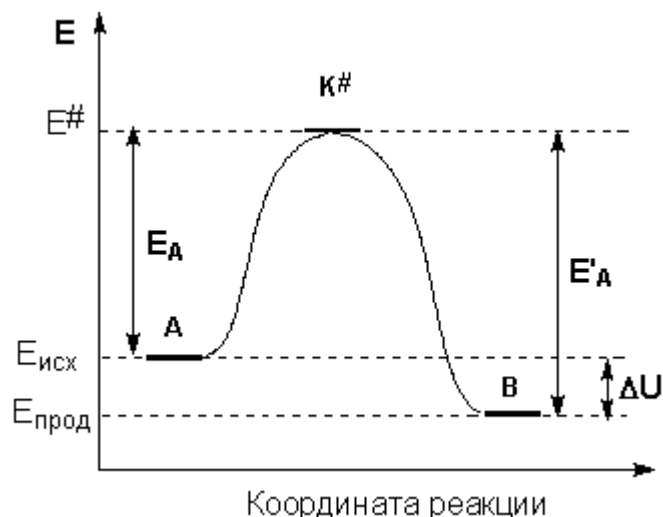
Рассмотрим путь некоторой элементарной реакции



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:

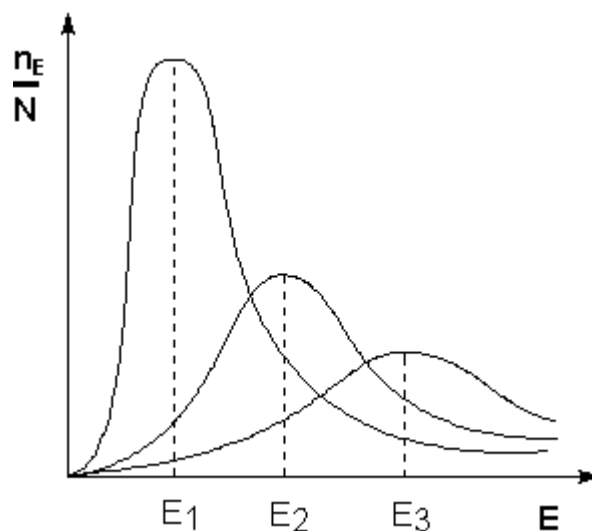


Образование активированного комплекса всегда требует затраты некоторого количества энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе 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  $\Delta H^\circ$  в виде разности двух величин  $E_1$  и  $E_2$ , получаем:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C$$

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:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

$$k = A \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right)$$

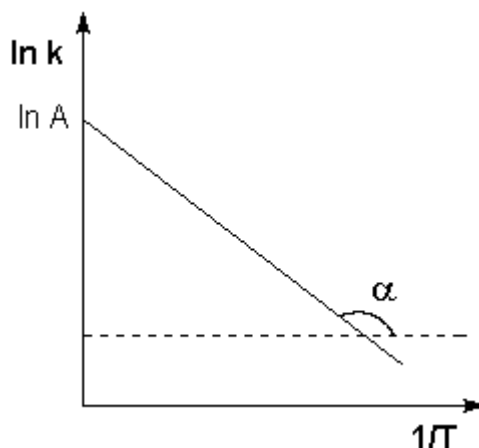


Рисунок 6.3 – Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.

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, °C	455	470	490
K, c <sup>-1</sup>	6,5	12,5	25,5

Решение

Если при T<sub>1</sub> константа скорости реакции равна K<sub>1</sub>, а при T<sub>2</sub> константа скорости равна K<sub>2</sub>, то отношение констант скоростей:  $\frac{K_1}{K_2} = e^{E/R(1/T_2 - 1/T_1)}$

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{R} (1/T_2 - 1/T_1);$$

$$E = \frac{19,1 \cdot T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{K_1}{K_2};$$

$$E_1 = \frac{19,1 \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{19,1 \cdot 728 \cdot 743}{743 - 728} \cdot \lg \frac{12,5}{6,5} = 195603 \text{ кДж/кмоль}$$

$$E_2 = \frac{19,1 \cdot T_1 T_3}{T_3 - T_1} \lg \frac{K_3}{K_1} = \frac{19,1 \cdot 728 \cdot 763}{763 - 728} \cdot \lg \frac{25,5}{6,5} = 179934,8 \text{ кДж/кмоль}$$

$$E_3 = \frac{19,1 \cdot T_2 T_3}{T_3 - T_2} \lg \frac{K_3}{K_2} = \frac{19,1 \cdot 743 \cdot 763}{763 - 743} \cdot \lg \frac{25,5}{12,5} = 167616,9 \text{ кДж/кмоль}$$

$$E_3 = \frac{E_1 + E_2 + E_3}{3} = 181051,6 \text{ кДж/кмоль.}$$

Базовый уровень

Задача 1. Значение константы скорости реакции окисления диоксида серы до триоксида, при температуре 680°C равно K = 7,18 c<sup>-1</sup>. 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

Повышенный уровень

Задача 1. Значение константы скорости реакции окисления диоксида серы до триоксида, при температуре 678°C равно K = 7,0 c<sup>-1</sup>. 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.

### 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

### **ТЕМА 3. ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ**

#### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 12. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ, КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)**

**Цель занятия:** Расчет энергии активации, констант скоростей различных процессов  
**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### **Наименование формируемых компетенций**

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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*  $\gamma$ . 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  $\gamma$  сам является функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах  $\gamma$  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

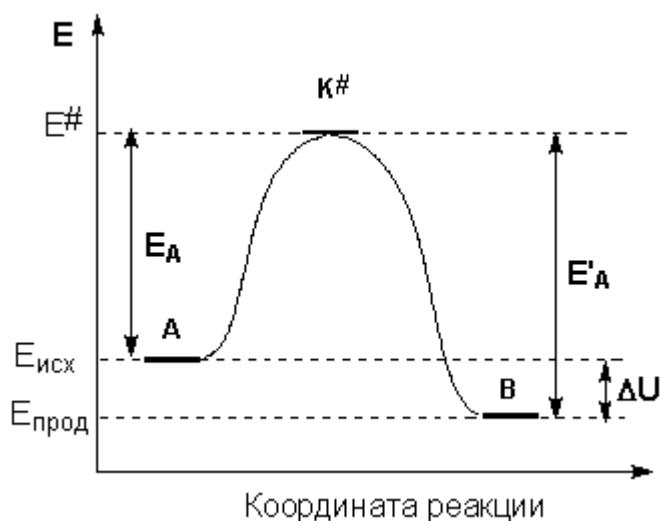


Поскольку химическое взаимодействие частиц связано с разрывом старых химических связей и образованием новых, считается, что всякая элементарная реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, называемого активированным комплексом:



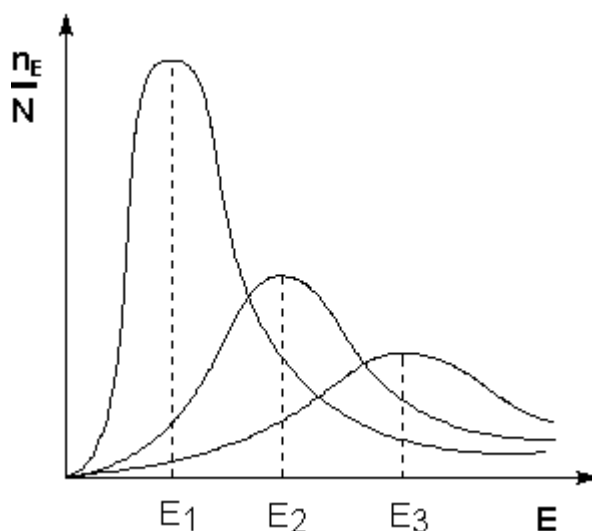
Образование активированного комплекса всегда требует затраты некоторого количества энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе и перераспределения электронной плотности. Таким образом, по пути из начального состояния в конечное система должна преодолеть своего рода энергетический барьер. Энергия активации реакции приближенно 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<sub>исх</sub> – средняя энергия частиц исходных веществ,  
 E<sub>прод</sub> – 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 n<sub>E</sub>/N – доля частиц, обладающих энергией E;  
 E<sub>i</sub> - средняя энергия частиц при температуре T<sub>i</sub> (T<sub>1</sub> < T<sub>2</sub> < T<sub>3</sub>)

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  $\Delta H^\circ$  в виде разности двух величин  $E_1$  и  $E_2$ , получаем:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C$$

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:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

$$k = A \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right)$$

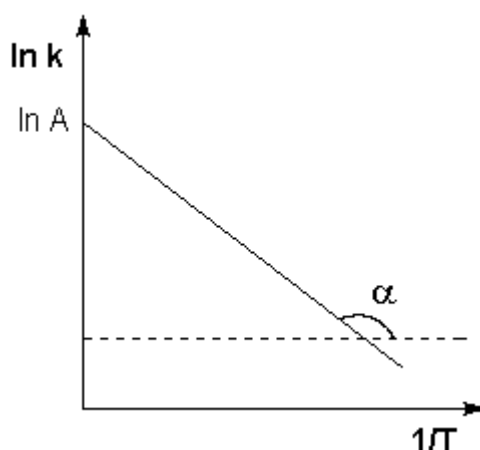


Рисунок 6.3 – Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.

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:

Базовый уровень

Задача 1. 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 <sup>-1</sup>	5,9	11,9	25,1

Задача 2. 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  $E_1 = 45$  кДж/моль,  $E_2 = 65$  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. 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  $E = 87900$  кДж/моль.

Задача 2. 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. 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

### **ТЕМА 3. ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ**

#### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР ОБРАТИМЫХ, ГЕТЕРОГЕННЫХ, ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ, КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**Цель занятия:** расчет оптимальных температур обратимой, гетерогенной, экзотермической, каталитической реакции.

#### **Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### **Наименование формируемых компетенций**

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  производится в четырехполочном реакторе на ванадиевом катализаторе. Состав исходного газа в %(об.):

$\text{SO}_2$   $a=11$ ;  $\text{O}_2$   $v=10$ ;  $\text{N}_2=79$ . 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  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  имеет второй порядок по основному компоненту, формула для расчета оптимальной температуры будет иметь вид:

$$T_{\text{опт}} = \frac{4905}{lq \frac{X}{(1-x) \sqrt{\frac{B-0,5ax}{100-0,5ax}}} + 4,937}$$

$$T_1 = \frac{4905}{lq \frac{0,65}{(1-0,65) \sqrt{\frac{10-0,5 \cdot 11 \cdot 0,65}{100-0,5 \cdot 11 \cdot 0,65}}} + 4,937} = 829,9 \text{ К}$$

$$T_2 = \frac{4905}{lq \frac{0,85}{(1-0,85) \sqrt{\frac{10-0,5 \cdot 11 \cdot 0,85}{100-0,5 \cdot 11 \cdot 0,85}}} + 4,937} = 776,1 \text{ К}$$

$$T_3 = \frac{4905}{lq \frac{0,95}{(1-0,95) \sqrt{\frac{10-0,5 \cdot 11 \cdot 0,95}{100-0,5 \cdot 11 \cdot 0,95}}} + 4,937} = 714,4 \text{ К}$$

$$T_4 = \frac{4905}{lq \frac{0,98}{(1-0,98) \sqrt{\frac{10-0,5 \cdot 11 \cdot 0,98}{100-0,5 \cdot 11 \cdot 0,98}}} + 4,937} = 673,3 \text{ К}$$

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 <sub>p</sub> .....	0,82	0,92	0,97	0,99
K <sub>p</sub> .....	18,6	47,9	168,2	441,6
T <sub>опт</sub> , 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.):

$SO_2$   $a=12$ ;  $O_2$   $v=10$ ;  $N_2=78$ . 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.

#### 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. 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. пособие] / 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

### ТЕМА 3. ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ

#### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР ОБРАТИМЫХ, ГЕТЕРОГЕННЫХ, ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ, КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

**Цель занятия:** расчет оптимальных температур обратимой, гетерогенной, экзотермической, каталитической реакции.

#### **Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### **Наименование формируемых компетенций**

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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:

### Базовый уровень

Задача 1. 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  $400^\circ C$  скорость химической реакции в 10 раз меньше, чем при  $450^\circ C$ . Какова энергия активации процесса, если движущая сила не изменилась с изменением температуры?

### Повышенный уровень

Задача 1. 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.).

## 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. Харлампиди, В. Г. Иванов, Э. В. Чиркунов ; под ред. Х. Э. Харлампиди. - 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

## **ТЕМА 4. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 15. РАСЧЕТ РЕАКЦИОННЫХ ОБЪЕМОВ РЕАКТОРОВ**

**Цель занятия:** расчет объема проточного реактора идеального смешения и концентрации реагентов на выходе из реактора.

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### **Наименование формируемых компетенций**

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров



	технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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.

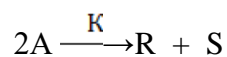
Одной из важнейших задач, возникающих при изучении процессов, протекающих в реакторах, является установление функциональной зависимости времени пребывания реагентов в реакторе от различных факторов. Данную зависимость выражают в виде уравнения, которое называют характеристическим уравнением реактора:

$$\tau = f(x, C_0, r).$$

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/м<sup>3</sup>,  $K = 18,2$  м<sup>3</sup>/(кмоль·ч), реагенты подают в реактор с объемным расходом  $v = 1,2$  м<sup>3</sup>/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:

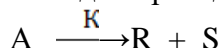
$$V = v \cdot \tau = 1,2 \cdot 0,82 = 0,98 \text{ м}^3.$$

Базовый уровень

Задача 1. Определите объем проточного реактора идеального смешения, необходимый для достижения степени превращения исходного реагента  $X_A = 0,73$  при проведении реакции:

$A \xrightarrow{K} R + S$ , если  $C_{A0} = 2,0$  кмоль/м<sup>3</sup>,  
 $K = 8,2$  м<sup>3</sup>/(кмоль·ч), реагенты подают в реактор с объемным расходом  $v = 2$  м<sup>3</sup>/ч.

Задача 2. Определите концентрацию реагента А на выходе из проточного реактора идеального смешения объемом 1,5 м<sup>3</sup>, если для проведения реакции:



кинетика которой описывается уравнением  $W = 2 \cdot C_A$ , подают реагент А с начальной концентрацией  $C_{A0} = 1,6$  кмоль/м<sup>3</sup> и объемным расходом  $v = 2,7$  м<sup>3</sup>/ч.

Повышенный уровень

Задача 1. Составьте уравнение материального баланса для стационарного проточного реактора идеального смешения.

## 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. Харлампиди, В. Г. Иванов, Э. В. Чиркунов ; под ред. Х. Э. Харлампиди. - 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

## ТЕМА 4. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 16. РАСЧЕТ РЕАКЦИОННЫХ ОБЪЕМОВ РЕАКТОРОВ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

**Цель занятия:** расчет объема проточного реактора идеального смешения и концентрации реагентов на выходе из реактора.

#### Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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:

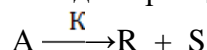
$$\tau = f(x, C_0, r).$$

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:

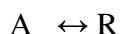
#### Базовый уровень

Задача 1. Определите концентрацию реагента А на выходе из проточного реактора идеального смешения объемом  $1,2 \text{ м}^3$ , если для проведения реакции:



кинетика которой описывается уравнением  $W = 3 \cdot C_A$ , подают реагент А с начальной концентрацией  $C_{A0} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$  и объемным расходом  $v = 3 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Задача 2. Определите объем реактора смешения периодического для проведения обратимой реакции:



с целью достижения степени превращения, составляющей 80% равновесной, если  $K_1 = 0,15 \text{ ч}^{-1}$ ,  $K_2 = 0,2 \text{ ч}^{-1}$ , объемный расход  $v = 1,2 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

#### Повышенный уровень

Задача 1. Газ, выходящий из реактора окисления аммиака, быстро охлаждают для конденсации из него основной части водяных паров. Газ содержит [% (мол.)]:  $\text{NO} - 9$ ;  $\text{NO}_2 - 1$ ;  $\text{O}_2 - 8$ . До поступления на абсорбционные колонны, где получается азотная кислота, газ окисляется до отношения  $\text{NO}_2 : \text{NO}$ , равного 5:1. Расход газа на входе в реактор  $10000 \text{ м}^3/\text{ч}$ , давление газа  $0,1 \text{ МПа}$ . Рассчитать объем реактора вытеснения, необходимый для достижения указанной цели, в предположении, что охлаждение является достаточно эффективным для поддержания постоянной температуры реакционной смеси на уровне  $20^\circ\text{C}$ .

Задача 2. Уксусный ангидрид подвергают гидролизу в реакторе с мешалкой, работающем в режиме полного смешения. Концентрация уксусного ангидрида в исходной смеси  $C_{\text{Нач}} = 0,3 \text{ моль/л}$ . Степень превращения (по отношению к исходной смеси)  $x_{\text{Кон}} = 0,7$ . Объемный расход жидкости постоянен  $V_{\text{См}} = 20 \text{ л/мин}$ . Процесс идет при большом избытке воды. Константа скорости гидролиза  $k = 0,38 \text{ мин}^{-1}$ . 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.

## **ТЕМА 4. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ.**

### **ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 17. 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.

#### **Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

## Наименование формируемых компетенций

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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

$$(Q_{\text{прих}} = 0, G_{\text{уб}} = 0): u_A \cdot v = + dG/d\tau = 0 \quad (9.1)$$

$$dG/d\tau = d [G_{\text{нач}} (1 - x_A)] / d\tau = - C_{\text{нач}}(d x_A/d\tau) \quad (9.2)$$

Подставляя это соотношение в (9,1), получим:

$$u_A \cdot v = C_{\text{нач}} (dx_A/d\tau) \quad (9,3) \text{ Откуда после разделения переменных и интегрирования}$$

находим

$$x_A \tau = C_{\text{нач}} \int (dx_A / u_A \cdot v) \quad (9,4)$$

где  $G_{\text{нач}}$  – начальное количество исходного вещества;

$v$  – объем реакционного пространства;

$x_A$  – степень превращения исходного вещества;  $C_{\text{нач}}$  – 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:

$$x_A C_{\text{нач}} \tau = (C_{\text{нач}} / v) \int (dx_A / u_A) = C_{\text{нач}} \int (dx_A / u_A) \quad (9,5)$$

При изменении реакционного объема  $v$  в уравнении (9.5) примет вид:

$$x_A C_{\text{нач}} \tau = C_{\text{нач}} \int [dx_A / u_A * v_{\text{нач}}(1 + \beta x_A)] = C_{\text{нач}} \int dx_A / u_A * (1 + \beta x_A) \quad (9.6)$$

где  $\beta = v_{x_A} = 1 - v_{x_A} = 0 / V_{x_A} = 0$ .

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:

$$G_{прих} = G_{уб} + G_{х.р.} \quad (9.7)$$

$$G_{прих} = CA V_{см} (1 - x_A) \quad (9.8)$$

где  $V_{см}$  – объемный расход реакционной смеси

$$G_{уб} = V_{см} CA (1 - x_A - dx_A) \quad (2.11) \quad G_{х.р.} = u A dv \quad (9.9)$$

После подстановки значений составляющих материального баланса в уравнение (9.8) и преобразований получим:

$$V_{см} CA dx_A = u A dv \quad (9.10)$$

$$x_{кон} \tau = v/V_{см} = C_{нач} \int [dx_A / u_A] \quad (9.11)$$

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.

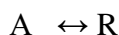
$$V_{см} C_{нач} x_{кон} = u A_{кон} v \quad (2.17) \quad v/V_{см} = C_{нач} x_{кон} / u A_{кон} = \tau \quad (9.14)$$

Так как  $x_{кон} = C_{нач} - C_{кон} / C_{нач}$ , то  $\tau = C_{нач} - C_{кон} / u A_{кон}$  (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:

$$\begin{aligned} \tau &= C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{W} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{K_1 \cdot C_{A0} (1 - X_A - \frac{K_2}{K_1} X_A)} = \frac{1}{K_1} \cdot \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{[1 - X_A (1 + \frac{K_2}{K_1})]} \\ &= - \frac{1}{K_1 (1 + \frac{K_2}{K_1})} \ln \left[ 1 - X_A (1 + \frac{K_2}{K_1}) \right] = - \frac{1}{K_1 + K_2} \ln \left[ 1 - X_A \left( \frac{K_1 + K_2}{K_1} \right) \right]; \\ \tau &= - \frac{1}{0,18 + 0,24} \ln \left[ 1 - 0,7 \left( \frac{0,18 + 0,24}{0,24} \right) \right] = \frac{1}{0,42} \cdot \ln \frac{1}{1 - 0,7 \frac{0,18 + 0,24}{0,24}}; \quad \tau = 5 \text{ ч.} \end{aligned}$$

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 ( $V_1=1 \text{ м}^3$ ) 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 2. 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  $C_{A0}=5 \text{ кмоль/м}^3$  конечная концентрация  $C_A = 1 \text{ кмоль/м}^3$ .

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  $C_{A0}=4 \text{ кмоль/м}^3$  конечная концентрация  $C_A = 0,8 \text{ кмоль/м}^3$ .

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.

### 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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) Федеральный портал Российское образование.



## ТЕМА 4. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ.

### ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 18. РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ПРЕБЫВАНИЯ РЕАГЕНТОВ В РЕАКТОРЕ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

**Цель занятия:** расчет объема реактора, времени пребывания реагентов в реакторе, определение числа секций в каскаде для достижения заданной степени превращения.

#### **Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:** основы осуществления технологического процесса в соответствии с регламентом и основы использования технических средств для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Знать:** основы принятия конкретных технических решений при разработке технологических процессов; технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**Уметь:** осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Уметь:** принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

#### **Наименование формируемых компетенций**

Код	Формулировка
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции
ПК-4	способностью принимать конкретные технические решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения

**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

$$(Q_{\text{прих}} = 0, G_{\text{уб}} = 0): u_A \cdot v = + dG/dt = 0 \quad (9.1)$$

$$dG/dt = d [G_{нач} (1 - x_A)] / dt = - C_{нач} (dx_A/dt) \quad (9.2)$$

Подставляя это соотношение в (9,1), получим:

$$u_A \cdot v = C_{нач} (dx_A/dt) \quad (9,3)$$

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:

$$x_A \tau = (C_{нач} / v) \int (dx_A / u_A) = C_{нач} \int (dx_A / u_A) \quad (9,5)$$

При изменении реакционного объема  $v$  в уравнении (9.5) примет вид:

$$x_A \tau = C_{нач} \int [dx_A / u_A * v_{нач} (1 + \beta x_A)] = C_{нач} \int dx_A / u_A * (1 + \beta x_A) \quad (9.6)$$

где  $\beta = v_{нач} = 1 - v_{кон} = 0 / V_{кон} = 0$ .

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

$$G_{прих} = G_{уб} + G_{х.р.} \quad (9.12)$$

$$V_{см} C_{нач} = V_{см} C_{кон} (1 - x_{кон}) + u A_{кон} v \quad (9.13)$$

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  $\tau = C_{нач} - C_{кон} / u A_{кон}$  (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. 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  $\text{NH}_3$  в  $\text{NO}$  - 0,95. Температура исходного газа  $20^\circ\text{C}$ . Температура в зоне реакции ниже обычно применяемой и составляет  $700^\circ\text{C}$ . Производительность реактора (считая на  $1 \text{ м}^2$  поверхности катализатора)  $600 \text{ кг NH}_3$  в сутки. Массовая скорость газа  $C_T = 573,6 \text{ кг}/(\text{м}^2/\text{ч})$ . Диаметр платиновой проволоки (из которой выполнены сетки)  $0,06 \text{ мм}$ .

Задача 3. Определить, какой объем кислорода из воздуха бу«дет растворен в  $100 \text{ кг}$  воды при  $18^\circ\text{C}$  под давлением  $1 \text{ МПа}$ .

#### Повышенный уровень

Задача 1. Определить объем катализатора икат в колонне синтеза аммиака и время контакта  $t$  газа с катализатором по следующим исходным данным: производительность реактора  $96 \text{ т NH}_3$  в сутки; давление  $P = 80 \text{ МПа}$ ; температура  $t = 500^\circ\text{C}$ ; объемная скорость  $V_{об} = 60000 \text{ м}^3/(\text{ч}\cdot\text{м}^3)$ ; степень превращения  $x=20\%$ . Свободный объем катализатора  $V_{си} = 30\%$  от общего его объема. На  $1 \text{ т NH}_3$  расходуется  $3000 \text{ м}^3$  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](http://www.edu.ru/index.php?page_id=6) - Федеральный портал Российское образование.

