

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ОПОП ВО
профессор Н.К. Кондрашева

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Уровень высшего образования:	Подготовка кадров высшей квалификации
Направление подготовки:	18.06.01 Химическая технология
Направленность (профиль):	Технология неорганических веществ
Форма обучения:	очная
Нормативный срок обучения:	4 года
Составитель:	д.т.н., профессор Н.К. Кондрашева, д.т.н., профессор А.И. Алексеев

Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические рекомендации разработаны на основе рабочей программы дисциплины «Технология неорганических веществ» и предназначены для проведения практических занятий у обучающихся по направлению 18.06.01 «Химическая технология». Цели методических указаний – закрепление теоретических основ курса и формирование у обучающихся навыков научно-исследовательской деятельности.

В методических указаниях приведены теоретические сведения и практические указания, необходимые для выполнения практических работ. Основная и дополнительная литература, рекомендованная для изучения дисциплины, представлена в рабочей программе по дисциплине.

В методические указания входят тексты задач и указания к их решению по производствам серной и азотной кислот, синтеза аммиака, производствам минеральных удобрений и производству силикатных материалов. Задачи отражают процесс реальных современных химических производств, и для их решения требуются знания химизма процессов, основных законов химии и важнейших технологических операций. В каждом разделе освещены вопросы, отражающие специфику конкретного производства и указаны формулы, помогающие вести расчеты.

**СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО
ПРОВЕДЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ»**

1. Определение состава газа после прохождения через колонну синтеза

Цель работы: Рассчитайте состав газа на входе и выходе из колонны синтеза при производстве аммиака.

Теоретические сведения

Концентрацию вновь образовавшегося аммиака C_3 в процентах по объему при синтезе его из эквимолекулярной смеси определяют по формуле 1:

$$C_3 = \frac{C_1 - C_2}{100 + C_2} \cdot 100\% , \quad (1)$$

Уменьшение объема газовой смеси вследствие реакции синтеза определяется по формуле 2:

$$\Sigma = \frac{100 + C_2}{100 + C_1} , \% \quad (2)$$

где C_1 и C_2 – концентрация аммиака на выходе и входе в колонну синтеза (в % об.).

Производительность катализатора, т.е. количество аммиака, снимаемого с 1 м^3 катализатора в 1 час, рассчитывается по формуле 3:

$$g = 0.758 \cdot V_{об.} \cdot C_3 \sigma , \quad (3)$$

где 0.758 – плотность газообразного аммиака; g – производительность катализатора; $V_{об.}$ – объемная скорость газа на входе в колонну синтеза, ч-1; C_3 – концентрация вновь образовавшегося аммиака в долях единицы; σ – уменьшение объема смеси вследствие реакции, доли единицы.

Необходимый объем катализатора в колонне:

$$V_n = \Pi / g , \quad (4)$$

где Π – производительность колонны; g – производительность катализатора.

Кроме того,

$$V_H = V_c \cdot \tau \cdot \alpha \quad \text{или} \quad V_H = (V_c / V_{об}) \cdot \alpha, \quad (5)$$

где V_c – расход газа, м³/с; τ – время контакта, с; α – коэффициент запаса, равный 1.3 –1.5; $V_{об}$ – объемная скорость, с-1.

Пример 1

Рассчитайте состав газа на входе и выходе из колонны синтеза при производстве 1 т аммиака, если концентрация аммиака на входе и выходе соответственно 4 и 16% по объему.

Решение:

Объем синтез-газа, поступающего на синтез аммиака:

$$V = 1000 \cdot 22.4 \cdot (100 + (16 - 4))/17 \cdot (16 - 4) = 12300 \text{ м}^3.$$

Рассчитаем состав газа на входе в колонну синтеза:

$$V_{H_2} = 12300 (100 - 4/100) \cdot 3/4 = 8858 \text{ м}^3 \text{ или } 72\%$$

$$V_{N_2} = 12300 (100 - 4/100) \cdot 1/4 = 2950 \text{ м}^3 \text{ или } 24\%.$$

$$V_{NH_3} = 12300 \cdot 4/100 = 492 \text{ м}^3 \text{ или } 4\%$$

Уменьшение объема газовой смеси за счет реакции:

$$\sigma = \frac{100 + C_2}{100 + C_1} = \frac{100 + 4}{100 + 16} = 0.896$$

Определяем объем газа на выходе из колонны:

$$12300 \cdot 0.896 = 11000 \text{ м}^3.$$

Состав газа после синтеза:

$$V_{H_2} = 11000 (100 - 16/100) \cdot 3/4 = 6930 \text{ м}^3 \text{ или } 63\%$$

$$V_{N_2} = 11000 (100 - 16/100) \cdot 1/4 = 2310 \text{ м}^3 \text{ или } 21\%.$$

$$V_{NH_3} = 11000 \cdot 0.16 = 1760 \text{ м}^3 \text{ или } 16\%$$

Контрольные вопросы

1. В аммиачный конденсатор поступает 3708 м³ азотоводородной смеси с содержанием аммиака 6.4% при температуре 303К (300С). Сколько жидкого аммиака (хладоагента) необходимо для конденсации всего аммиака из смеси и охлаждения смеси до 268 К(-50С)? Температура конденсации аммиака 273К (00С). Средние удельные теплоемкости смеси газов до конденсации 29.68

кДж/(кмоль·К), после конденсации 28.90 кДж/(кмоль·К), жидкого аммиака 58.52 кДж/(кмоль·К). Теплота, поглощаемая при испарении 1 кмоль аммиака, составляет 20315 кДж.\

2. Определите массу аммиака и воздуха, необходимую для производства 1000 кг азотной кислоты. Степень превращения аммиака в NO 0.97, а степень абсорбции 0.92. Концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси 11.5%.

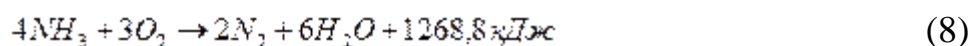
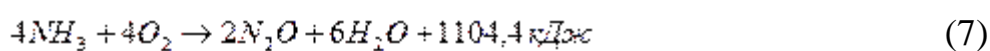
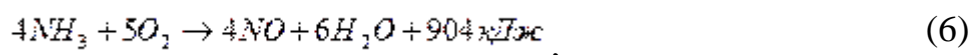
3. Энтальпия реакции нейтрализации аммиака 52.5%-ной азотной кислотой $\Delta H = -106.09$ кДж/моль. Определите, сколько воды может испариться за счет теплоты реакции нейтрализации 212.5кг аммиака. Энтальпия парообразования воды $\Delta H = -2684$ кДж/кг.

2. Расчет геометрических параметров катализатора

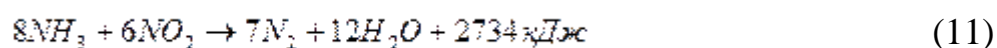
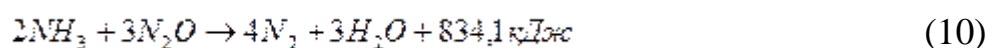
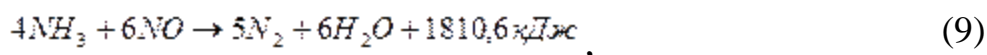
Цель работы: изучить методику расчета геометрических размеров Pt/Rh катализатора.

Теоретические сведения

В зависимости от условий проведения процесса окисления аммиака кислородом (при использовании катализаторов) возможно протекание следующих реакции:



Одновременно возможно протекание и других реакций:



а также реакции диссоциации азота и аммиака:



Процесс окисления аммиака может протекать в нескольких направлениях, состав конечных продуктов реакции определяется селективным действием катализатора и условиями проведения процесса. Особенность катализатора избирательного действия заключается в том, что на нем происходит ускорение лишь одной из нескольких возможных реакций.

При наличии большого числа побочных реакций катализатор, применяемый для окисления аммиака в производстве азотной кислоты, должен быть селективным относительно реакции (6), то есть основным продуктом окисления должен быть оксид азота NO. Активность к реакции окисления аммиака проявляют подавляющее большинство металлов, их сплавов и соединений; но высокий выход оксида азота NO (более 90%) при температурах 600-1000°C обеспечивают в основном металлы платиновой группы.

В промышленной практике нашли применение сплавы платины (Pt) с родием (Rh), палладием (Pd) и рутением (Ru). В отечественной промышленности широкое применение нашли катализаторы Сплав №1 и Сплав №5.

Применяются катализаторы в виде сеток, что позволяет использовать конвертеры простой конструкции. Диаметр нити сетки составляет 0,09 мм, размер стороны ячейки 0,22 мм, число ячеек 32 на 1 см длины и 1024 на 1 см².

При оценке процесса окисления аммиака на платиновых катализаторах используются следующие понятия:

1. Напряженность катализатора – количество аммиака, окисленного на 1 м² активной поверхности новой сетки или отнесенного к 1 г загружаемого катализатора; измеряется в единицах м³/(м²·сут) или м³/(г·сут).

2. Пробег или время работы сеток характеризует действительный срок эксплуатации катализатора с момента загрузки новых сеток до их выгрузки; измеряется в часах.

3. Вложения катализатора – масса металлов в граммах, отнесенная к суточной производительности аппарата или к количеству кислоты,

выработанному за пробег катализатора.

4. Прямые потери платиноидов – потери массы сеток в граммах за пробег, отнесенные к количеству кислоты в тоннах (в пересчете на моногидрат).

5. Удельные потери платиноидов – потери массы сеток за пробег в граммах за вычетом количества уловленных и собранных в шламах платиноидов, отнесенные к количеству выработанной кислоты в тоннах.

Количество катализаторных сеток зависит от давления, используемого при проведении процесса окисления аммиака. В аппаратах, работающих при атмосферном давлении, количество сеток составляет от 2 до 4, в большинстве случаев используют 3 катализаторных сетки. В аппаратах, работающих при давлении 0,4-0,5 МПа, количество сеток составляет 6; при давлении 0,8 МПа – 14-16 сеток. При оптимальных условиях проведения процесса степень превращения аммиака в оксид азота NO (данную величину еще называют степенью контактирования или степенью конверсии) на одной сетке может достигать 86-90%, на двух сетках – 95-97%, на трех сетках – 98%. На новых сетках высокая степень конверсии достигается не сразу, а в течение некоторого срока эксплуатации. В процессе эксплуатации поверхность платиновых сеток сильно разрыхляется, гладкие блестящие нити становятся губчатыми и матовыми. В результате чего поверхность становится более развитой, что и приводит к повышению активности катализатора. Со временем сетки катализатора изнашиваются, происходит унос металлов.

Напряженность катализатора окисления аммиака кислородом воздуха характеризуется массой аммиака (кг), окисленного на 1 м^2 активной поверхности катализатора за сутки:

$$g_k = m_{\text{NH}_3} 24 / F_c, \quad (14)$$

где g_k – напряженность катализатора, кг/м ; m_{NH_3} – часовой расход аммиака, кг/ч; F_c – активная поверхность катализаторной сетки, м^2 . Свободный объем V_c катализатора в м^3 равен:

$$V_{\text{св}} = v_{\text{об}} \cdot \tau, \quad (15)$$

где $V_{\text{об}}$ – объемная скорость газа в условиях контакта, м /с; τ – время контакта

газа с катализатором, с.

Объемная скорость газа ($\text{м}^3/\text{с}$) в условиях контакта рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{св}} = V_{\text{об}} \cdot T_{\text{к}} \cdot P/P_{\text{н}} \cdot 273, \quad (16)$$

где $v_{\text{об}}$ – объемная скорость газа (при н.у.), $\text{м}^3/\text{с}$; $T_{\text{к}}$ – температура контакта; P – давление атмосферное, Па; $P_{\text{н}}$ – давление в контактном аппарате, Па.

Пример 1

Рассчитайте диаметр сетки Pt/Rh катализатора для контактного аппарата, обеспечивающего получение 82 т в сутки азотной кислоты. Степень превращения аммиака в NO 0,96, а степень абсорбции NO_2 0,98. Окисление аммиака происходит при давлении 105 Па. Напряженность катализатора $605 \text{ кг}/\text{м}^2$ в сутки. Содержание аммиака в смеси 11.2% (по объему). Активная поверхность одного квадратного метра сетки 1.82 м^2 . В аппарате уложены четыре сетки.

Решение:

Определим, сколько аммиака необходимо подать на окисление для обеспечения производительности установки 82 т в сутки азотной кислоты (с учетом степени окисления и абсорбции):

$$8200 \cdot 17/63 \cdot 0.96 \cdot 0.98 = 23519.3 \text{ кг/сутки}$$

Из формулы (15) находим активную поверхность катализаторной сетки:

$$F_{\text{с}} = 23519.3/605 = 38.87 \text{ м}^2.$$

Определяем площадь сетки:

$$S = 38.87/3 \cdot 1.81 = 7.15 \text{ м}^2,$$

и диаметр сетки:

$$d = \sqrt{4 \cdot 7.16 / 3.14} = 3.03 \text{ м.}$$

Контрольные вопросы

1. Виды катализаторов, предназначенных для производства азотной кислоты?
2. Какие методы приготовления катализаторов существуют?

3. Методы формования носителя катализатора.
4. Роль азотной кислоты в современном мире.
5. Способы производства азотной кислоты.

3. Производство силикатных материалов

Цель работы: рассчитать значения коэффициентов насыщения и модулей портландцемента.

Теоретические сведения

Для общей характеристики состава и свойств силикатных материалов в заводской практике пользуются модулями, показывающими соотношения главных оксидов в них. Гидравлический модуль (m) определяет соотношения извести и компонентов глины. Часто этот модуль называют основным:

$$m = \%CaO / \% (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3).$$

Силикатный модуль (n) характеризует соотношение кремнезема и совокупности оксидов алюминия и железа (3):

$$n = \% SiO_2 / \% (Al_2O_3 + Fe_2O_3).$$

Глиноземный модуль (P) показывает соотношения глинозема и оксида железа (3):

$$P = \% Al_2O_3 / \% Fe_2O_3.$$

Для портландцемента значения этих модулей колеблются в пределах:

$$m = 1.9 - 2.4, n = 1.7 - 3.5, P = 1.0 - 3.0.$$

Основной характеристикой состава портландцемента является коэффициент насыщения (KH) кремнезема известью. Он показывает отношение массы извести, оставшейся в клинкере после полного связывания Al_2O_3 и Fe_2O_3 , к массе извести, необходимой для связывания кремнезема в виде трехкальциевого силиката:

$$(CaO_{общ} - CaO_{связ}) - (1.65Al_2O_3 + 0.3Fe_2O_3 + 0.7SO_3)$$

$$KH = 2.8(SiO_{2общ} - SiO_{2своб})$$

Для портландцемента KH составляет 0.8 – 0.95. Помимо нахождения модулей и KH при решении задач часто приходится определять массы исходных

сырьевых материалов и продуктов по совокупности оксидов, с помощью которых обычно выражаются формулы силикатов.

Пример 1

В составе клинкера портландцемента 54% $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 21% $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 12% $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, 10% $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, 2% CaO , 0.5% SiO_2 , 0.5% SO_3 .
Рассчитайте значения коэффициента насыщения и модулей.

Решение:

Определяем массовые доли оксидов в клинкере:

$M = 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2/228$	для CaO $168 \cdot 54/228 = 40\%$, для SiO_2 $54 - 40 = 14\%$
$M = 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2/172$	для CaO $112 \cdot 21/172 = 13.7\%$, для SiO_2 $21 - 12.7 = 7.3\%$.
$M = 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/270$	для CaO $168 \cdot 12/270 = 7.5\%$ для SiO_2 $12 - 7.5 = 4.5\%$
$M = 4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3/468$	для CaO $224 \cdot 10/468 = 4.6\%$ для Al_2O_3 $102 \cdot 10/468 = 2.1\%$ для Fe_2O_3 $10 - (4.6 + 2.1) = 3.3\%$.

$$\text{Всего CaO} - (40 + 13.7 + 7.5 + 4.6 + 2) = 67.8\%$$

$$\text{Всего SiO}_2 - (14 + 7.3 + 0.5) = 21.8\%$$

$$\text{Всего Al}_2\text{O}_3 - (4.5 + 2.1) = 6.6\%$$

$$\text{Гидравлический модуль } m = 67.8 / 21.8 + 6.6 + 3.3 = 2.14$$

$$\text{Силикатный модуль } n = 21.8 / 6.6 + 3.3 = 2.20$$

$$\text{Глиноземный модуль } P = 6.6 / 3.3 = 2$$

$$\text{КН} = (67.8 - 2) - (1.65 \cdot 6.6 + 0.3 \cdot 3.3 + 0.7 \cdot 0.5) / 2.8 (21.8 - 0.5) = 0.9$$

Значения модулей и КН портландцемента находятся в пределах допустимых значений.

Контрольные вопросы

1. При смешивании портландцемента с водой главная его составная часть трехкальциевый силикат, массовая доля которого в цементе 60%, подвергается гидролизу, а один из продуктов гидратируется по уравнению:



Определите массу воды, вступившей в реакцию с этим минералом в расчете на 1000 кг цемента. Сколько щелочи образуется при этом?

2. Вычислите коэффициенты насыщения (КН) по следующим данным состава цемента: 53% $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 17% $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 12% $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 13% $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 0.47% свободный CaO, 13% свободный кремнезем, 0.53% SO_3 .

3. Расчет технико-экономических показателей в производстве минеральных удобрений

Цель работы: Рассчитать технико-экономические показатели в производстве фосфорных и азотных удобрений на основе балансовых уравнений химических реакций обменного разложения или окислительно-восстановительных гетерогенных некаталитических процессов.

Теоретические сведения

В производстве фосфорной кислоты степень разложения фосфата серной кислотой характеризуется коэффициентом разложения:

$$K_{\text{разл}} = \frac{0,7}{\frac{C_{\text{CaO}}}{C_{\text{SO}_3}}} \cdot 100\% , \quad (17)$$

где 0.7 – отношение молекулярных масс CaO/SO₃ в сульфате кальция CaSO₄, C_{CaO} и C_{SO₃} – концентрация CaO и SO₃ в фосфогипсе. (Фосфогипс или фосфорополугидрат – осадок сульфата кальция CaSO₄·2H₂O или CaSO₄·0.5H₂O, содержащий неразложившиеся фосфаты).

Для облегчения расчетов по уравнениям используют следующие понятия. Нормой серной кислоты называют число массовых долей моногидрата H₂SO₄, приходящихся на 100 масс. долей фосфата. Стехиометрическую норму H₂SO₄ определяют, исходя из общего содержания CaO в фосфате:

$$(98/56) \cdot C_{\text{CaO}} = 1.75 C_{\text{CaO}} \text{ масс. долей на 100 масс. долей фосфата,} \quad (18)$$

где 98 и 56 – молекулярные массы H₂SO₄ и CaO; C_{CaO} – содержание CaO в 100 масс. долях фосфата.

Если концентрация серной кислоты C , а коэффициент избытка ее (т.е. отношение фактического количества к стехиометрическому) составляет α , то расход кислоты равен:

$$m_k = 1.75 C_{CaO} (\alpha/c). \quad (19)$$

Масса образовавшегося в результате реакции сухого фосфогипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) или фосфорополугидрата ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$) в расчете на единицу массы фосфата оценивается гипсовым числом:

$$g_r = m_r / m_\phi, \quad (20)$$

где m_r и m_ϕ – массы фосфогипса и фосфорита (апатита). В производстве суперфосфата стехиометрической нормой серной кислоты называют число массовых долей серной кислоты (моногидрата), приходящихся на 1 масс. долю P_2O_5 , рассчитанное по уравнению реакции:



Исходя из предположения, что реакция идет до конца:

$$\frac{3,5M_{H_2SO_4}}{1,5M_{P_2O_5}} = \frac{343}{213} = 1,61 \quad (21)$$

Выход суперфосфата на 1 т сырья определяют по формуле 23:

$$m_c = (C_\phi / C_c) \cdot 1000, \quad (22)$$

где C_ϕ и C_c – содержание P_2O_5 соответственно в исходном фосфате и в полученном суперфосфате.

Процентное отношение усвояемого P_2O_5 к общему содержанию в продукте называют коэффициентом разложения сырья.

$$K = \frac{C_{усв P_2O_5}}{C_{общ P_2O_5}} \cdot 100 \quad (22)$$

Определение процентного содержания питательного компонента в удобрениях ведут в пересчете на содержание P_2O_5 в фосфорных удобрениях, азота – в азотных и K_2O – в калийных.

Пример 1

На разложение 1000 кг апатитового концентрата, содержащего 39.8% P_2O_5 , расходуется 1950 кг 54%-ной фосфорной кислоты (в пересчете на P_2O_5).

Определите, сколько извести добавляют до полной нейтрализации избытка фосфорной кислоты и какова концентрация $P_2O_{5\text{общ}}$ и $P_2O_{5\text{усв}}$ в готовом продукте. Степень разложения апатитового концентрата 80%. Содержание $CaCO_3$ в известняке 95%. Степень использования его 90%. Фосфор в апатите находится в виде $Ca_5F(PO_4)_3$.

Решение:

Процентное содержание $Ca_5F(PO_4)_3$ в апатите составляет:

$$1 \cdot 505 \cdot 39.8 / 3 \cdot 142 = 94.2\%$$

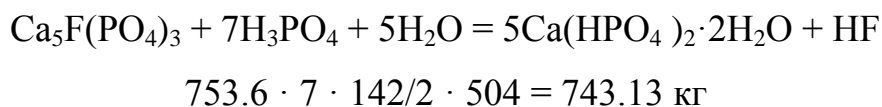
Масса $Ca_5F(PO_4)_3$, вступившего во взаимодействие с фосфорной кислотой, с учетом степени разложения:

$$1000 \cdot 0.94 \cdot 0.80 = 753.6 \text{ кг.}$$

Масса P_2O_5 в фосфорной кислоте:

$$1950 \cdot 0.54 = 1053 \text{ кг.}$$

Рассчитаем, сколько фосфорной кислоты пошло на разложение 753.6 кг фторапатита в соответствии с уравнением реакции:



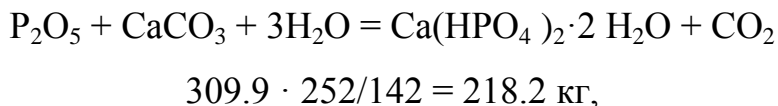
При этом получается суперфосфата:

$$753.6 \cdot 5 \cdot 252 / 504 = 1134 \text{ кг,}$$

где 252 – молекулярная масса $5Ca(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Избыток фосфорной кислоты (в пересчете на P_2O_5):

$$1053 - 743.13 = 309.9 \text{ кг.}$$

Масса известняка, необходимая для его нейтрализации, согласно уравнению реакции:



где 100 – молекулярная масса $CaCO_3$.

При этой реакции образовалось $Ca(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$:

$$309.9 \cdot 252 / 142 = 549.96 \text{ кг.}$$

Всего суперфосфата вместе с неразложившейся частью апатита:

$$1134 + 549.96 + (1000 - 753.6) = 1930.36 \text{ кг.}$$

Определяем массу P_2O_5 усв в 1683.96 кг суперфосфата:

$$1683.96 \cdot 142/252 = 948.9 \text{ кг}$$

и процентное содержание его в готовом продукте:

$$(948.9/1930.36) \cdot 100 = 49.2\%.$$

Определяем массу P_2O_5 в неразложившемся апатите:

$$(1000 - 753.6) \cdot 0.398 = 98.07 \text{ кг}$$

и массу P_2O_5 общ

$$948.9 + 98.07 = 1046.97 \text{ кг.}$$

Процентное содержание P_2O_5 общ в готовом продукте составит:

$$(1046.97/1930.36) \cdot 100 = 54.2\%$$

Контрольные вопросы

1. Виды минеральных удобрений.
2. Производство простых минеральных удобрений.
3. Производство сложных минеральных удобрений.
4. Методы анализа качества минеральных удобрений.
5. Основные российские и зарубежные производители минеральных удобрений.

6. Определите коэффициент избытка α серной кислоты при получении простого суперфосфата, если норма серной кислоты (моногидрата) 68 масс. долей на 100 масс. долей апатитового концентрата с содержанием P_2O_5 39.4%.

5. Расчет получения серной кислоты на основании материального баланса

Цель работы: Ознакомиться с правилами расчета получения серной кислоты и оксидов серы.

Теоретические сведения

Оксид серы SO_3 , а также моногидрат H_2SO_4 растворяются в воде в любых соотношениях с выделением теплоты. Теплоту разбавления, выделяющуюся при растворении 1 кмоль H_2SO_4 в n кмоль H_2O , вычисляют по формуле 1:

Тепловой эффект разбавления серной кислоты с начальным содержанием n_1 кмоль H_2O на 1 кмоль H_2SO_4 до содержания n_2 кмоль H_2O на 1 кмоль H_2SO_4 определяют по разности тепловых эффектов разбавления кислоты полученной концентрации (Q_2) в исходной концентрации (Q_1):

$$Q_2 - Q_1 = (n_2 \cdot 74833/n_2 + 1.7883) - (n_1 \cdot 74833/n_1 + 1.7883), \quad (2)$$

Теплоту смешения двух кислот разной концентрации определяют по формуле 3:

$$Q_{см} = Q_3 (m_1 + m_2) - Q_1 m_1 - Q_2 m_2, \quad (3)$$

где Q_1 и Q_2 – теплоты разбавления для исходных кислот; Q_3 – для полученной кислоты; m_1 и m_2 – массы 100%-ной H_2SO_4 во взятых для смешения растворах кислот, кмоль.

Зависимость энтальпии реакции окисления ΔH оксида серы (4) в оксид серы (6) в некотором интервале температур от $T_{нач.}$ до $T_{кон.}$ Выражается эмпирическим уравнением 4:

$$\Delta H = - (101420 - 9.26 T_{ср}) \text{ кДж/моль}, \quad (4)$$

где $T_{ср.} = (T_{кон.} - T_{нач.})/2.3 \lg(T_{кон.}/T_{нач.})$.

Константа химического равновесия K_p реакции окисления оксида серы (5) в оксид серы (6) рассчитывается по уравнению:

$$K_p = p_{SO_3}/p_{SO_2} \sqrt{p_{O_2}}, \quad (5)$$

где $p_{SO_3}, p_{SO_2}, p_{O_2}$ – равновесные парциальные давления газов, Па.

Массу поглощаемого SO_3 в олеумном абсорбере рассчитывают по формуле 6:

$$m = k \cdot F \cdot \Delta P_{ср}, \quad (6)$$

где $\Delta P_{ср.}$ – средняя движущая сила абсорбции (средняя разность парциальных давлений SO_3 в газе и равновесное давление SO_3 над кислотой, Па); m – масса абсорбированного SO_3 , кг/ч; k – коэффициент скорости абсорбции; F – поверхность насадки абсорбционной башни, m^2 .

Пример 1

К 500 кг серной кислоты прибавили 30 кг воды. Определите концентрацию получившейся кислоты и повышение температуры в результате

разбавления.

Решение:

Концентрация полученной кислоты:

$$(500 \cdot 0.85 / 500 + 30) \cdot 100 = 80.19\%.$$

Содержание воды в исходной кислоте (в кмоль на 1 кмоль H_2SO_4):

$$n_1 = (500 \cdot 0.15 / 18) + (500 \cdot 0.85 / 98) = 4.17 / 4.34 = 0.96.$$

Содержание воды в полученной кислоте:

$$n_2 = (500 \cdot 0.15 + 30 / 18) + (500 \cdot 0.85 + 30 / 98) = 5.83 / 4.34 = \\ = 1.34 \text{ моль } H_2O \text{ на } 1 \text{ кмоль } H_2SO_4.$$

Определяем теплоту разбавления до 85% H_2SO_4 :

$$Q_1 = (0.96 \cdot 74833 / 0.96 + 1.7983) = 71839.6 / 2.7583 = 26044.88 \text{ кДж/моль.}$$

Находим теплоту разбавления до 80.19 % H_2SO_4 :

$$Q_2 = (1.346 \cdot 74833 / 1.34 + 1.7983) = 120027.62 / 3.1383 = 31952.39 \text{ кДж/моль.}$$

Определяем теплоту разбавления 85% H_2SO_4 до 80.19%:

$$Q_2 - Q_1 = 31952.39 - 26044.88 = 5907.51 \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитываем содержание кислоты в 530 кг 80.19%-ного раствора в кмоль:

$$n = 530 \cdot 0.8019 / 98 = 4.34 \text{ кмоль.}$$

Следовательно, всего выделится теплоты:

$$Q_3 = 5907.51 \cdot 4.34 = 25619.73 \text{ кДж}$$

Это количество теплоты пойдет на нагревание 530 кг 80.19% H_2SO_4 . По справочным данным, удельная теплоемкость ее 1.83 кДж·(кг·К). Отсюда:

$$Q_3 = c \cdot m \cdot \Delta T = 1.83 \cdot 530 \cdot \Delta T.$$

$$\Delta T = 25619.73 / 1.83 \cdot 530 = 26.4.$$

$$\Delta T = 26.4 \text{ К}$$

Пример 2

Рассчитайте объем сухого воздуха, необходимый для сжигания 100 кг колчедана, и объем полученного обжигового газа, если колчедан содержит 43% S, влажность колчедана 6,8%, SO_2 в обжиговом газе 11% по объему. Коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,5\%$. Состав воздуха: 21% кислорода и 79% азота по объему.

Решение:

Определяем массу сухого колчедана:

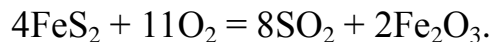
$$100 - (100 \cdot 0.068) = 93.2 \text{ кг}$$

Пирит FeS_2 в колчедане составляет:

$$120 \cdot 43/32 \cdot 2 = 80.62$$

где 120 и 32 – молекулярные массы FeS_2 и S.

Обжиг пирита протекает по реакции, выражаемой уравнением:



Рассчитаем, сколько оксида серы (4) получается при обжиге 100 кг колчедана, содержащего 80.62 кг пирита:

$$80.62 \cdot 8 \cdot 64 / 4 \cdot 120 = 85.99 \text{ кг или } 85.99 \cdot 22.4 / 64 = 30.10 \text{ м}^3.$$

Определяем объем обжигового газа:

$$30.1/11 = 273.64 \text{ м}^3$$

и объем кислорода, израсходованного на получение $30.1 \text{ м}^3 \text{ SO}_2$

$$30.1 \cdot 11 / 8 = 41.39 \text{ м}^3.$$

Рассчитаем объем кислорода с учетом избытка воздуха ($\alpha = 1.5\%$):

$$41.39 \cdot 1.5 = 62.08 \text{ м}^3.$$

Тогда объем воздуха, поступающего на окисление, составляет:

$$62.08/0.21 = 295.63 \text{ м}^3.$$

Пример 3

Определите теоретическую теплотворную способность (теплоту горения в кДж/кг) углистого колчедана, содержащего 42% серы и 5% углерода. Известно, что 1 кг чистого пирита при сгорании дает 7060 кДж/кг, а 1 кг углерода – 32700 кДж/кг.

Решение:

В 1 кг рассматриваемой руды содержится 0.42 кг серы, следовательно, пирита FeS_2

$$0.42 \cdot 120/2 \cdot 32 = 0.79 \text{ кг, углерода – 0.05 кг.}$$

Количество теплоты, которое выделится при их горении, составляет:

$$7060 \cdot 0.79 + 32700 \cdot 0.05 = 5577.42 + 1635 = 7212.4 \text{ кДж/кг.}$$

Пример 4

В олеумный абсорбер поступает $30500 \text{ м}^3/\text{ч}$ газа, содержащего $10\% \text{ SO}_3$. Абсорбер орошается олеумом, содержащим $19\% \text{ SO}_3$; вытекающий олеум содержит $21.5\% \text{ SO}_3$. Определите массу олеума, необходимую для орошения абсорбера в $\text{кг}/\text{ч}$, если степень абсорбции SO_3 составляет 40% .

Решение:

Определяем общий объем оксида серы (б), в поступающем газе:

$$30500 * 0.10 = 3050 \text{ м}^3.$$

Рассчитываем его массу, поглощаемую в абсорбере:

$$3050 * 40 * 80 / 22.4 = 4357.8 \text{ кг}.$$

Определяем массу 19% -ного олеума, поступающего на орошение. Обозначим искомую массу m . Тогда относительно общего содержания оксида серы (б) до поглощения его и после можно записать равенство:

$$m * 0.19 + 4357.8 = (m + 4357.8) * 0.21 = 172141.5 \text{ кг}/\text{ч}.$$

Контрольные вопросы

1. Определите массу огарка, удаляемого за час из печи КС производительностью 200 т колчедана в сутки. На обжиг поступает колчедан, содержащий 41% серы (в расчете на сухой), при условии, что сера выгорает полностью.

2. На складе имеется 18% -ный олеум. 1) Сколько такого олеума соответствует 5 т 94% -ной кислоты? 2) Сколько 18% -ного олеума и оксида (4) нужно для приготовления 1 т 24% -ного олеума?

3. Определите массу олеума, поступающего на орошение, если концентрация его $C_1 = 19.5\%$, степень абсорбции $\text{SO}_3 = 40\%$, концентрация олеума после абсорбции $C_2 = 21\% \text{ SO}_3(\text{своб})$. В олеумный абсорбер поступает $30800 \text{ м}^3/\text{ч}$ газа, содержащего $7.5\% \text{ SO}_3$.

ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

Основная:

1. Прокофьев, В.Ю. Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов [Электронный ресурс] / В.Ю. Прокофьев, П.Б. Разговоров, А.П. Ильин. - Москва : Издательство КРАСАНД, 2012. - 314 с. - Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=468710>. - Загл. с экрана.

2. Ильин, А.П. Производство азотной кислоты [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.П. Ильин, А.В. Кунин. - Электрон. дан. - Санкт-Петербург: Лань, 2013. — 256 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/12999>. - Загл. с экрана.

Дополнительная:

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

4. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. Книга 2 [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, Л.Г. Гайсин, Л.Т. Ахметова ; под ред. Т. Г. Ахметова. - Электрон. дан. - Санкт-Петербург : Лань, 2017. - 536 с. - Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/89935>. - Загл. с экрана.