

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ
Декан химического факультета
Ю.Г. Слижов



«11» марта 2013 года

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Учебно-методическое пособие

Томск
2013

РАССМОТРЕНО И ОДОБРЕНО методической комиссией
химического факультета
протокол от «25» февраля 2013 г. № 7

Председатель комиссии, доцент



В.В. Хасанов

Лабораторный практикум является составной частью программы курса «Химическая технология». В лаборатории студенты приобретают навыки научного исследования и практического изучения физико-химической концепции технологических процессов. Знание теоретических основ химико-технологических процессов, а также основных характеристик и возможностей аппаратов при различных режимах работы позволят будущим специалистам наиболее эффективно и разумно использовать возможности современной техники.

Лабораторные работы выполняются на модельных установках, являющихся связующим звеном теории и промышленной практики. Модельные установки дают возможность студентам быстро, уверенно и грамотно освоить производственную аппаратуру.

Выполняя эксперименты, студенты приобретают навыки работы с основными приборами и оборудованием лабораторной и промышленной техники. При анализе полученных экспериментальных данных студенты учатся производить основные технологические расчеты, составлять материальный и тепловой баланс, определять технологические критерии эффективности химико-технологического процесса.

Составители: доцент, канд. хим. наук Л.А. Егорова;
доцент, канд. хим. наук Л.Н. Мишенина;
доцент, канд. хим. наук С.А. Галанов

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы, необходимо ознакомиться с её содержанием. В первую очередь следует изучить физико-химическую основу изучаемого технологического процесса, его основные характеристики, кинетическую и термодинамическую концепции метода.

Затем следует определить цель и задачи лабораторной работы, ознакомиться с оборудованием, относящимся к данной работе, схемой установки и изучить порядок выполнения экспериментальной части. Ответить на контрольные вопросы. Получить разрешение преподавателя на включение установки и приступить к выполнению лабораторной работы: проведению необходимых замеров и записи показаний.

После выполнения каждой лабораторной работы необходимо оформить отчет, в котором должно быть отражено следующее:

- 1) тема работы;
- 2) цель и задачи работы;
- 3) необходимое оборудование реактивы;
- 4) краткое описание технологического процесса, рассматриваемого в работе;
- 5) порядок выполнения работы, включающий все предварительные и выполненные после проведения эксперимента расчеты;
- 6) материальный баланс процесса;
- 7) вывод по работе.

Работа № 1

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ ИЗ СИЛЬВИНИТА МЕТОДОМ РАСТВОРЕНИЯ И РАЗДЕЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Промышленное производство хлорида калия обусловлено широким применением его в народном хозяйстве. Основным потребителем является сельское хозяйство, где соль используется в качестве калийного удобрения. Хлорид калия также является исходным сырьем для промышленного получения других соединений калия. Его перерабатывают в КОН, КСlO₃, K₂CO₃, KNO₃, KCN и другие вещества, которые применяют во многих отраслях промышленности: стекольной, парфюмерной, лакокрасочной, консервной, кожевенной, фармацевтической и др.

Согласно требований действующего ГОСТ 4568-83 (табл. 1), предусматривается производство хлорида калия марок К (кристаллизацией из растворов), Ф (флотационным обогащением калийных руд) для технических целей и гранулированного или крупнокристаллического продукта для сельского хозяйства. Хлорид калия, выпускаемый для сельского хозяйства с целью исключения слеживаемости, обрабатывается алифатическими аминами или другими кондиционирующими добавками.

Т а б л и ц а 1

Марки технического хлорида калия

Показатель	Технический				Для сельского хозяйства	
	К		Ф		Сорт	
	1-й	2-й	1-й	2-й	1-й	2-й
КСl, не менее	98	95±1	95±1	91±1	95±1	91±1
NaCl, не более	1,4	4,5±1	4,5±1	7±1	–	
Влаги, не более	1				1,0	
Нерастворимого в воде осадка, не более	0,2	–	–	–	1,0	

Основным сырьем для получения калийных удобрений в России является сильвинит, представляющий собой механическую смесь хлоридов калия и натрия. В качестве примесей сильвиниту сопутствуют в небольших количествах соединения магния, кальция. Получение хлорида калия из сильвинита осуществляется несколькими методами: галургии; флотационными путем механического обогащения породы и комбинированием

флотационного обогащения с растворением и кристаллизацией мелких фракций руды.

Метод галургии основан на использовании различной растворимости хлоридов калия и натрия. Этот метод называют еще методом растворения и раздельной (дробной) кристаллизации. Сильвинит представляет собой механическую смесь NaCl и KCl и химико-технологическая переработка осуществляется для разделения его на составные части – хлориды натрия и калия. Разделение этих солей возможно на основе их различной растворимости в воде при разных температурах. В основе получения KCl методами растворения кристаллизации лежат физико-химические свойства системы KCl – NaCl – H₂O.

Метод флотации основан на использовании различной смачиваемости водой минералов сильвина (KCl) и галита (NaCl) при введении разделяющего агента. Хлорид калия, получаемый флотационным разделением сильвинита, имеет более крупную кристаллическую структуру и меньше слеживается при хранении.

Флотацию проводят с применением в качестве флотореагентов октадециламина, карбоновых кислот. Процесс ведут из насыщенных растворов сырых калийных солей. Широко используется схема обогащения сильвинитов с предварительным выделением глинистых примесей с помощью пенной флотации. Однако трудности, связанные с разрушением пены усложняют процесс и приводят к значительным потерям хлористого калия с жидкой фазой. На некоторых предприятиях переработку руды проводят комбинацией флотационных методов обогащения.

Комбинированные схемы флотационного обогащения с растворением и кристаллизацией успешно применяются для переработки руд с повышенным содержанием иловых примесей.

Теоретическая часть

Физико-химическая концепция галургического метода базируется на свойствах тройной системы KCl – NaCl – H₂O. Для выбора рациональных технологических схем необходимо знать зависимость между составом, состоянием и свойствами обрабатываемой системы. При любых взаимодействиях система стремится к равновесию, и чем больше удалено ее состояние от равновесия, тем выше скоростью превращения. Поэтому для решения ряда технологических вопросов особенно важно знать условия равновесия системы.

Для системы, состоящей из трех компонентов – воды и двух солей с общим ионом, – число независимых параметров, определяющих состоя-

ние системы, равно четырем: две концентрации, температура и давление пара. Согласно правилу фаз, наибольшее число фаз, которые могут одновременно существовать в тройной системе, равно пяти (так как $\Phi = K+2 - C$, то при $K = 3$ и $C = 0$, т.е. при условии безвариантности системы, $\Phi = 5$). Так как в водной системе одна из фаз всегда пар, при наличии жидкой фазы в системе могут одновременно присутствовать не более трех фаз. Рассмотрим изменение состава жидкой и твердой фаз в зависимости от температуры системы.

Физико-химическая диаграмма $KCl - NaCl - H_2O$ отражает равновесное состояние системы. Диаграмма растворимости в трехкомпонентных системах может быть изображена равнобедренным прямоугольным треугольником или равносторонним. Для технологических расчетов используется способ Скрейнемакерса, основанный на применении прямоугольных осей координат. Концентрации солей выражаются содержанием количеств солей (в граммах или молях) в определенном количестве воды. На рис. 1 приведены изотермы совместной растворимости двух солей KCl и $NaCl$ в воде. Начало координат отвечает чистой воде.

На изображенной диаграмме растворимость KCl при соответствующих температурах обозначена точками B . Растворимость $NaCl$ – точками A . Линии AC изображают составы растворов насыщенных хлоридом натрия; линии BC – растворов насыщенных хлоридом калия. Точки C на изотермах соответствуют совместному насыщению раствора обеими солями (*эвтонические точки изотерм*). Внутри каждой площадки $OACB$ лежат точки, изображающие состав ненасыщенных растворов.

Площадь диаграммы над линиями насыщения отвечает гетерогенным смесям насыщенных растворов (относительно KCl , $NaCl$ или их смеси) с соответствующими твердыми солями. Состав твердой фазы определяется по расчетам, выполненным на основе диаграммы.

Диаграмма позволяет также установить порядок и степень выделения в осадок хлоридов натрия и калия при выпаривании и охлаждении растворов, при добавлении к ним твердых хлоридов натрия и калия.

Так как при *выпаривании* растворов до их насыщения удаление воды не влияет на количественное соотношение между солями, то путь выпаривания изображается лучом, исходящим из начала координат и проходящим через точку, которая характеризует исходный состав смеси (например, через точку S). Точка пересечения луча выпаривания с линией насыщения показывает, какая соль перейдет в осадок первой. Так при $10^\circ C$ по линии $b_{10}C_{10}$ происходит выделение в осадок KCl , а при $100^\circ C$ по линии $b_{100}C_{100}$ выпадает $NaCl$. В точках C начинается одновременная

кристаллизация обеих солей (*эвтоническая точка*). Эти точки являются конечными точками кристаллизации при изотермическом упаривании.

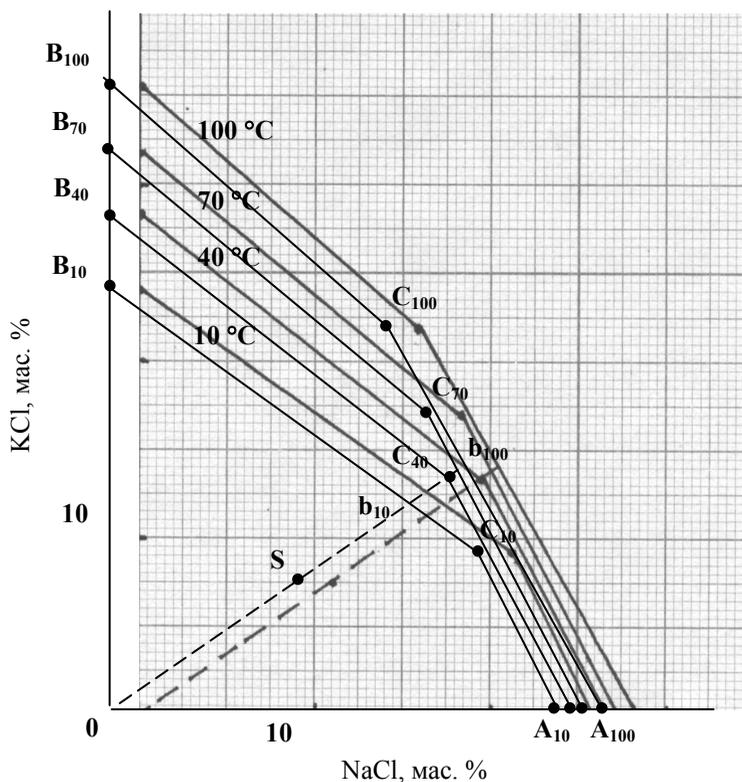


Рис. 1. Изотермы совместной растворимости хлоридов калия и натрия при 10, 40, 70 и 100 °С

Из сопоставления изотерм, построенных для температур 40, 70 и 100 °С (рис.1) видно, что содержание NaCl в эвтоническом растворе при понижении температуры увеличивается. Диаграмма показывает, что при *охлаждении* раствора, насыщенного при 100 °С хлоридом калия и хлоридом натрия (раствор состава эвтонической точки при 100 °С – C₁₀₀) например до 40 °С, выпадает только хлорид калия. В случае прибавления к насыщенному хлоридом калия раствора твердого хлорида натрия последний вытесняет из раствора часть KCl в осадок. Таким образом, тех-

нологический процесс можно построить на том, что охлаждая эвтонический раствор от 100°C можно выделить кристаллизацией чистый KCl , а обрабатывая полученным раствором сильвинит при 100°C можно перевести в раствор только KCl и отделить чистый хлорид натрия. Как показало изучение политерма, оптимальными являются температуры 100°C и 25°C .

Для выполнения технологических расчетов пользуются построением диаграмм в виде равнобедренного прямоугольного треугольника. Преимущество такого построения заключается в возможности применения прямоугольной масштабной сетки. Такие диаграммы принципиально не отличаются от построенных в равностороннем треугольнике, содержат те же элементы, обладают подобными свойствами и к ним применимы расчетные приемы и правила. По диаграммам можно определить соотношение масс воды, солей, раствора и сильвинита поступающего на переработку.

Расчеты массовых соотношений компонентов проводят по диаграмме растворимости системы $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$. Используют треугольную диаграмму, на которой изображены изотермы 25°C (линия ACB) и 100°C (линия $A_1C_1B_1$), а концентрации компонентов выражены в массовых процентах (рис. 2). Для описания состава фаз на полях треугольной диаграммы состояния осуществляют построение дополнительных линий, характеризующих процессы кристаллизации солей и соединяют эвтонические точки C и C_1 с вершинами треугольника M и N . Определяют фазовый и компонентный состав системы, соответствующий площадям образованных треугольников. Точкам, лежащим в треугольнике ACM , соответствует двухфазная система: насыщенный раствор хлоридов натрия и калия, состав которых отвечает линии AC , и кристаллы KCl ; в треугольнике BCN – насыщенный раствор хлоридов натрия и калия, состав которых отвечает линии BC , и кристаллы NaCl . Треугольнику MCN соответствует трехфазная система: одновременно присутствуют кристаллы обеих солей и эвтонический раствор, состав которого при 25°C определяется точкой C . Аналогичные системы при 100°C изображаются треугольниками A_1C_1M , B_1C_1N .

Эвтоническая точка C_1 при 100°C лежит внутри треугольника ACM . Следовательно, при охлаждении раствора состава C_1 до 25°C из раствора кристаллизуется только KCl . Кристаллизация KCl из раствора C_1 при охлаждении от 100 до 25°C идет в направлении луча MC_1 (луча кристаллизации KCl , исходящего из точки M (100% (масс.)). Продолжение луча до пересечения с изотермой 25°C ACB (точка K) позволяет определить состав охлажденного раствора, который будет соответствовать координатам точки K .

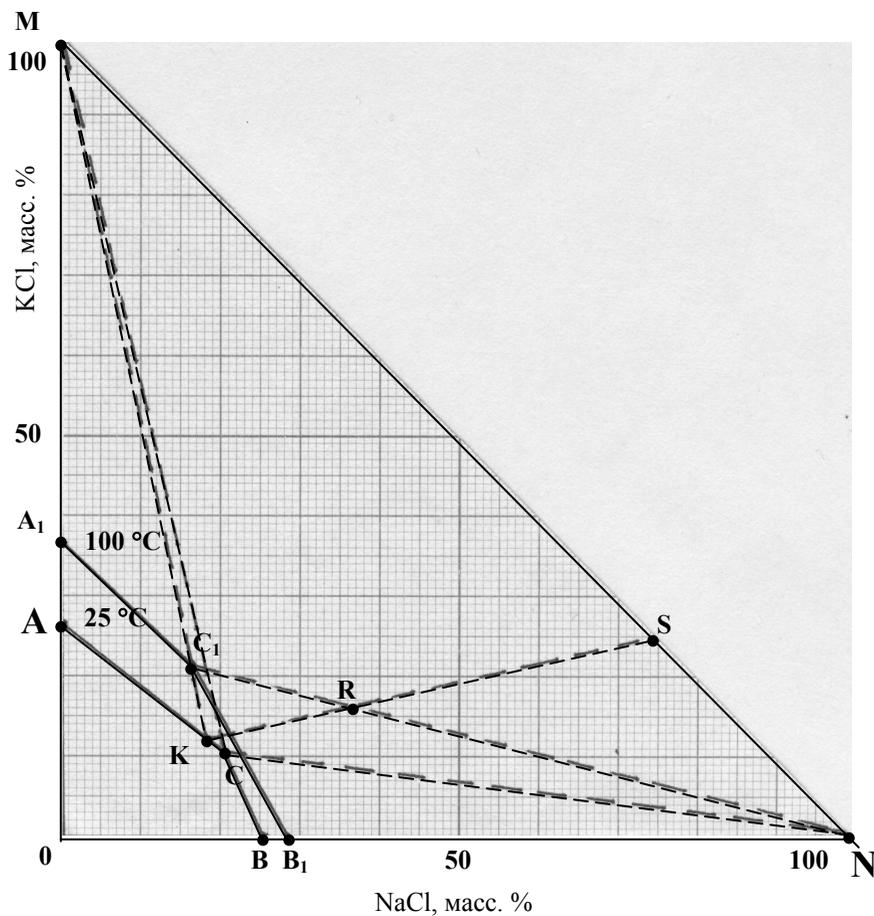


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы
NaCl – KCl – H₂O

Таким образом при охлаждении раствора состава C_1 от 100 до 25°C будет получен кристаллический хлорид калия и раствор состава точки K . Этот вывод важен для построения технологического процесса с целью получения чистого целевого продукта – хлорида калия.

Из анализа диаграммы растворимости так же следует, что при охлаждении раствора содержание NaCl в нем почти не меняется, Раствор по-прежнему является насыщенным по отношению к хлориду натрия. Если

при обработке сильвинита не использовать избытка раствора состава K , ненасыщенного по отношению к KCl , то при $100^{\circ}C$ в нем будет растворяться только хлорид калия, а хлорид натрия будет оставаться в твердой фазе. Поэтому, подобрав соответствующие соотношения между массой раствора, состав которого отвечает точке K , и массой сильвинита, поступающего на разделение, можно полностью разделить сильвинит на KCl и $NaCl$ и одновременно регенерировать исходный раствор состава C_1 . Это позволит использовать замкнутый водооборотный цикл и сократить расход воды в технологическом процессе, уменьшить потери сырья.

Соотношение массы раствора состава точки K и сильвинита, поступающего на переработку, должно быть выбрано таким образом, чтобы общее количество хлорида калия в сильвините было равно количеству хлорида калия, выделившегося при кристаллизации из раствора.

Рассмотрим пример расчета для сильвинита содержащего 25% KCl и 75 % $NaCl$. Состав его соответствует на диаграмме точке S , лежащей на стороне MN треугольной диаграммы растворимости системы $NaCl - KCl - H_2O$. Соединим точку S , отвечающую составу перерабатываемого сильвинита, с точкой K , отвечающей составу охлажденного раствора. Согласно свойствам диаграммы, на линии KS располагаются любые сочетания раствора K с сильвинитом. Прямая линия KS пересекает луч кристаллизации хлорида натрия при $100^{\circ}C$ в точке R . Точка пересечения этих двух линий (точка R) дает массовое соотношение раствора и сильвинита, которое при $100^{\circ}C$ обеспечивает полное растворение хлорида калия из сильвинита. Для расчета соотношения масс воспользуемся правилом рычага: отношение массы сильвинита S к массе раствора K равно отношению длин отрезков KR и RS . С другой стороны, геометрическое место сочетаний эвтонического раствора C_1 с твердым $NaCl$ изображается линией C_1N . Следовательно в осадке остается один хлорид натрия, который может быть отделен от раствора состава C_1 при горячем ($100^{\circ}C$) фильтровании.

Диаграмма позволяет рассчитать материальный баланс процесса разделения сильвинита на хлориды калия и натрия. Возьмем 1т начального раствора C_1 . Состав его согласно диаграмме: 21,5% KCl и 16,9% $NaCl$. Состав раствора K : 12,5% KCl и 18,5% $NaCl$.

Количество раствора K , полученного при охлаждении до $25^{\circ}C$, рассчитываем, полагая, что весь хлорид натрия остается в растворе:

$$m(p - pa) = \frac{16,9 \cdot 100}{18,5} = 91305 \text{ (кг)}.$$

Выкристаллизовалось KCl:

$$m(\text{KCl}) = 1000 - 913,5 = 86,5 \text{ кг.}$$

По условию в сильвините содержится 25% хлорида калия, тогда на 913,5 кг раствора состава *K* потребуется сильвинита:

$$m(\text{сильвинита}) = \frac{86,5 \cdot 100}{25} = 346 \text{ (кг).}$$

После выщелачивания в осадке остается NaCl:

$$m(\text{NaCl}) = 346 - 86,5 = 259,5 \text{ кг.}$$

и регенерируется раствор C_1 :

$$m(\text{р-ра}) = 913,5 + 86,5 = 1000 \text{ кг.}$$

Расчет также можно провести исходя из 1 т сильвинита. В исходном сильвините содержится 250 кг KCl и 750 кг NaCl, по диаграмме находим массу раствора равную 2640,5 кг (отношение *KR* : *RS*) и его состав: 12,5% KCl и 18,5% NaCl (точка *K*), после выщелачивания сильвинита раствором весь хлорид натрия остается в осадке, а хлорид калия переходит в раствор и масса полученного раствора становится равной:

$$m(\text{р-ра}) = 2640,5 + 250 = 2890 \text{ кг.}$$

Состав полученного раствора соответствует точке C_1 (21,5% KCl и 6,9% NaCl). При охлаждении до 25°C весь хлорид калия выпадает в осадок, а хлорид натрия остается в растворе и получается твердый хлорид калия и раствор, пригодный для обработки новой порции сильвинита. Схема и приближенный расчет материального баланса производства хлорида калия из сильвинита (на 1 т сильвинита) приведены на рис. 3.

Сделанный расчет является *приближенным*, так как в нем не учитываются примеси к сильвиниту, потери хлоридов калия и натрия в технологическом процессе, а так же другие факторы.

Принципиальная схема переработки сильвинитовых руд включает последовательность операций:

- измельчение сильвинитовой руды;
- водное выщелачивание (растворение) хлорида калия из сильвинита при температуре 90–98°C горячим раствором, полученным после кристаллизации хлорида калия; при этом соотношение между массами исходного сильвинита и раствора для выщелачивания поддерживается та-

ким, чтобы из сильвинита в раствор переходил KCl, а NaCl почти полностью оставался в осадке;

- отделение горячего раствора (щелока) от осадка и осветление его от мелких увлеченных частиц (ил и солевой шлам);
- охлаждение щелока, сопровождающееся кристаллизацией KCl;
- отделение кристаллов KCl, от раствора, сушка;
- нагревание полученного раствора до 99°C и возвращение его на выщелачивание KCl из новых порций сильвинита.

Такая принципиальная схема лежит в основе всех производств хлористого калия из сильвинитовых руд по методу растворения и отдельной кристаллизации. Изменения в технологических схемах и режимах связаны главным образом с различиями в составе сырья и в конструкциях применяемых аппаратов.

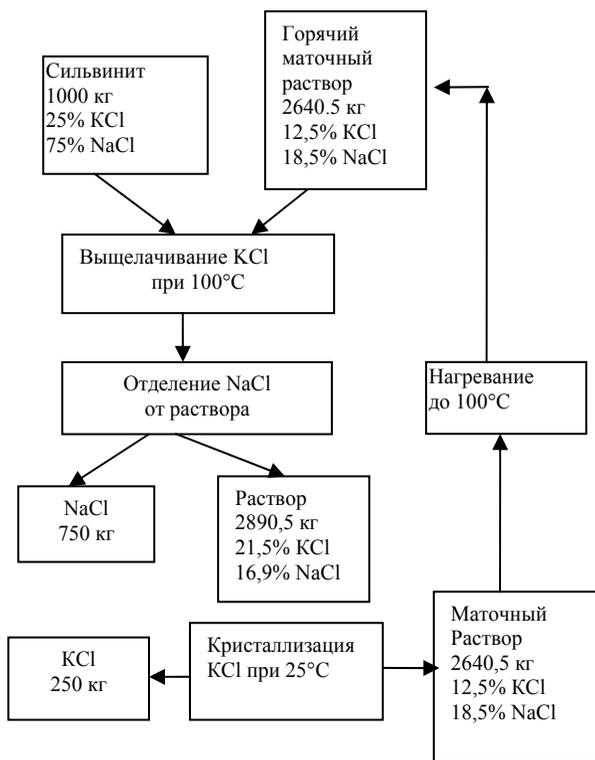


Рис. 3. Схема и материальный баланс производства хлорида калия из сильвинита (на 1 т сильвинита)

Практически получаемые составы твердых и жидких фаз несколько отличаются от рассмотренных выше. Так состав горячего щелока отличается от эвтонического, степень насыщения его хлористым калием в зависимости от способа выщелачивания составляет всего 90–96%. При охлаждении такого щелока вначале кристаллизуется только NaCl. После достижения температуры, соответствующей насыщению, начинает кристаллизоваться KCl. Продукт загрязняется хлористым натрием. При степени насыщения горячего щелока хлористым калием на 96% продукт содержит 99,3% KCl, а из щелока, насыщенного только на 90,6% получается соль, содержащая 94,5% KCl. Это свидетельствует о важности достижения максимальной степени насыщения горячего щелока хлористым калием. Степень насыщения зависит от принятого режима растворения. Интенсивность растворения повышается в режиме противотока при условии турбулентности потока. Большое значение имеет характер примесей. Если сильвинит загрязнен карналлитом, то вследствие циркуляции щелока в нем накапливается MgCl₂. В этом случае щелок нужно обновлять, так как в присутствии MgCl₂ растворимость KCl уменьшается.

Цель лабораторной работы: разделение смеси солей, содержащих хлориды калия и натрия, и определение массовой доли хлорида калия в исходной смеси и продукте разделения.

Необходимое оборудование: аналитические весы, электрическая плитка, электрическая мешалка, термометр, колба Бюнзена, воронка Бюхнера, воронка для горячего фильтрования, водоструйный насос, стаканы на 150 мл, стеклянная палочка, фильтровальная бумага, калька.

Необходимые реактивы: природный сильвинит или механическая смесь хлоридов натрия и калия, гексанитрокобальтат натрия, уксусная кислота $\omega = 10\%$, этиловый спирт $\omega = 96\%$, дистиллированная вода.

Порядок проведения работы

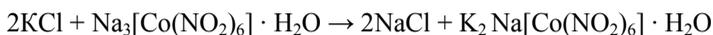
Лабораторная работа состоит из двух этапов: определения содержания хлорида калия в сильвините и разделения заданной массы сильвинита установленного состава.

1. Определение содержания хлорида калия в сильвините.

Анализ состава исходной смеси проводят по следующей схеме:

- взвесить на аналитических весах по 1 грамму хлорида калия и исходной смеси солей;
- растворить навески по отдельности в 50 мл воды каждую, подкислить 1–2 мл уксусной кислоты;

- прилить к полученным растворам из пипетки по каплям насыщенный раствор (при 50°C) гексанитрокобальтата натрия до прекращения выделения желтого осадка $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$;
- осадки оставить под маточным раствором на 2 часа для полного осаждения;
- полноту осаждения проверить добавлением еще одной капли гексанитрокобальтата натрия;
- отфильтровать осадки через воронку Бюхнера под вакуумом;
- промыть сначала 10%-ным раствором уксусной кислоты до появления бесцветного фильтрата, а затем спиртом;
- осадки высушить при комнатной температуре;
- взвесить и рассчитать содержание хлорида калия, используя уравнение реакции:



расчет хлорида в сильвините провести исходя из соотношения:

$$\frac{m(\text{осадка}) \text{ из раствора } KCl - 100\%}{m(\text{осадка}) \text{ из раствора сильвинита} - x\%},$$

где x – процентное содержание KCl в сильвините.

2. Разделение сильвинита.

Определив состав сильвинита, можно приступить к его разделению.

Для этого необходимо выполнить следующее:

1. Построить диаграмму растворимости тройной системы $KCl - NaCl - H_2O$, нанести изотермы, соответствующие температурам растворения и кристаллизации, полагая что, кристаллизацию проводят из соответствующего эвтонического раствора, найти состав (координаты точки K) раствора, получаемого при температуре 25°C,

2. Нанести на диаграмму точку, соответствующую составу сильвинита (точка S), определенному в первой части работы.

3. Определить соотношение масс сильвинита и маточного раствора. Для этого необходимо провести линию KS , найти точку пересечения этой линии с линией C_1N , отношение $KR : RS$ равно отношению массы сильвинита и массы раствора.

4. Исходя из процентного состава раствора и его массы, рассчитать навески хлоридов калия и натрия и объем воды, необходимые для приготовления раствора выщелачивания.

5. Приготовить раствор при температуре 100°C. Для проведения разделения сильвинита в лабораторных условиях необходимо взять избыток воды – 0,5 мл.

6. При постоянном перемешивании высыпать навеску сильвинита в полученный раствор и нагреть до 100°C.

7. Не растворившийся хлорид натрия отфильтровать с использованием воронки горячего фильтрования.

8. Определить массу раствора, полученного после горячего фильтрования. Для этого необходимо для приема горячего фильтрата использовать стакан с известной массой.

9. Охладить полученный раствор до 25°C, и отфильтровать выпавший осадок хлорид калия.

10. Высушить в сушильном шкафу или при комнатной температуре осадки хлоридов натрия и калия и взвесить их.

11. Провести анализ конечного продукта разделения сильвинита (хлорида калия) аналогично анализу исходного сильвинита, рассчитать массовую долю хлорида калия в конечном продукте.

12. По результатам работы рассчитать материальный баланс процесса разделения сильвинита, полученные результаты занести в таблицу:

Приход, кг		Расход, кг	
m (сильвинита)		NaCl	
m (мат. раствора)		KCl	
в том числе:		m (раствора)	
NaCl		в том числе:	
KCl		NaCl	
H ₂ O		KCl	
		H ₂ O	
Всего:		Всего:	

Вопросы к коллоквиуму
«Производство хлорида калия из сильвинита»

1. Минеральные удобрения в народном хозяйстве и их значение. Калийные удобрения.

2. Сырье для получения калийных удобрений и соединений калия.

3. Физико-химические основы переработки сильвинита.

4. Получение хлорида калия методом флотации.

5. Получение хлорида калия методами растворения и раздельной кристаллизации.

6. Выделение хлорида калия из сильвинита лабораторным путем.

Задачи

1. Определить, какое количество хлорида калия выделяется при охлаждении от 100 до 25°C 10 грамм эвтонического раствора; сколько сильвинита, содержащего 25% KCl и 75% NaCl, потребуется для возобновления процесса (цикла).

2. Определить распределение хлорида калия из сильвинита при его переработке на химической фабрике, если известны составы сырья, основного и побочных продуктов, выраженное в масс.%

Сильвинита	
KCl	24,5
NaCl	71,7
Осадок	3,8
Всего	100,0

Отвала из растворителей	
KCl	2,3
NaCl	85,9
Осадок	2,2
H ₂ O	9,6
Всего	100,0

Полученного KCl	
KCl	93,0
NaCl	7,0
Всего	100

Выбрасываемых илов	
KCl	8,3
NaCl	10,5
Осадок	17,4
H ₂ O	63,4
Всего	100

Общее извлечение KCl в полученный продукт 87,5 %.

3. Определить переход в раствор хлорида калия из сильвинита в растворителях калийной фабрики, если составы сильвинита, продукта, отвала и илов те же, что и в предыдущем примере, а состав жидкой фазы, пропитывающей отвал: 8% KCl, 15% NaCl и 77% H₂O. В твердой фазе отвала содержится 1,7% KCl.

Литература

1. Вольфович С.И., Егоров А.П., Эпштейн Д.А. Общая химическая технология. – М. : ГНТИ Химической литературы, 1953. – Ч. 1. 632 с.
2. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. – Л., 1974. – 375 с.
3. Ключников Н.Г. Практические занятия по химической технологии. – М. : Просвещение, 1978. – 224 с.
4. Тихвинская М.Е., Вольтский В.Е. Практикум по химической технологии. – М. : Просвещение, 1984. – 160 с.
5. Расчеты по технологии неорганических веществ / под ред. М.Е. Позина. – Л. : Химия, 1977. – 496 с.
6. Ахметов Т.Г., Порфирьев Р.Т. Химическая технология неорганических веществ. – М. : Вышш. шк., 2002. Кн. 1. – 688 с.

Работа № 2

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОБЖИГА СЕРНОГО КОЛЧЕДАНА

Обжиг сульфидных руд в потоке воздуха относится к типовым процессам, применяемым в цветной металлургии в качестве первой стадии переработки концентрата цветного металла, а также в производстве серной кислоты. Серная кислота по объему производства и потребления занимает первое место. Серная кислота самая дешевая из всех кислот, в концентрированном виде не разрушает черные металлы, в широком диапазоне температур находится в жидком состоянии, что позволяет хранить ее и легко транспортировать в цистернах. Безводная 100%-ная серная кислота имеет сравнительно высокую температуру кристаллизации $+10,7^{\circ}\text{C}$. Чтобы уменьшить возможность замерзания товарного продукта, при перевозке и хранении, концентрацию технической серной кислоты выбирают такой, чтобы она имела достаточно низкую температуру кристаллизации. Промышленность выпускает три вида товарной серной кислоты: *башенная кислота* с концентрацией 75% и температурой кристаллизации $-29,5^{\circ}\text{C}$; *контактная кислота* – 92,5%, $-22,0^{\circ}\text{C}$; олеум – 20% свободной SO_3 , с температурой замерзания $+2,0^{\circ}\text{C}$.

Получение серной кислоты - сложный технологический процесс и состоит из нескольких этапов. Первым этапом является получение диоксида серы окислением (обжигом) серосодержащего сырья. Следующий этап – превращение оксида серы(IV) в оксид серы(VI). Завершает процесс абсорбция триоксида серы.

Превращение оксида серы(IV) в оксид серы(VI) характеризуется очень высоким значением энергии активации и осуществляется при использовании очень сильных окислителей или катализаторов. В зависимости от того, как осуществляется процесс, различают два основных метода получения серной кислоты. В *контактном* методе процесс проводят на твердых катализаторах. При проведении процесса по *нитрозному (башенному)* методу в качестве переносчика кислорода используют оксиды азота. Окисление при этом осуществляется в жидкой фазе с образованием конечного продукта – серной кислоты. В настоящее время в промышленности в основном применяют контактный метод получения серной кислоты, позволяющий уменьшить экологическую опасность серноокислотного производства, а также использовать в технологическом процессе аппараты с большей интенсивностью.

Теоретическая часть

Закономерности, лежащие в основе окисления сульфидных руд, справедливы для обжига любого сульфидного сырья: пирита FeS_2 , пиротина Fe_7S_8 , халькопирита CuFeS_2 , медного блеска Cu_2S , цинковой обманки ZnS и т.д. Общая скорость обжига сульфидных руд, как и многих высокотемпературных процессов, при температурах выше 600°C лимитируется диффузионными стадиями подвода реагентов (кислорода воздуха) и отвода продукта (двуокиси серы) из зоны реакции.

Рассмотрим закономерности обжига сульфидного сырья на примере обжига колчедана – основного сырья для производства двуокиси серы. Колчедан состоит из пирита FeS_2 и примесей. Химические реакции, лежащие в основе обжига, можно выразить суммарным уравнением, применяемым для материальных расчетов этого процесса,



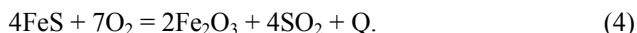
Фактически при обжиге сульфидных руд происходит целый ряд последовательных и параллельных реакций, ход которых определяется в основном температурой. Все эти реакции, как и процесс обжига в целом, протекают необратимо. При нагревании в печи выше 500°C происходит быстрая диссоциация термодинамически неустойчивого соединения.



Образующаяся сера быстро сгорает:



Выше 600°C окисление сульфида железа происходит по суммарному уравнению



через ряд стадий с последовательным образованием FeO , а затем Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . В результате каталитического действия оксидов железа в печи образуется небольшое количество триоксида серы SO_3 за счет окисления диоксида серы.

Окисление сульфида железа FeS лимитирует общую скорость обжига сульфидных руд вследствие медленных диффузионных стадий, предшествующих окислению по реакции (4) и сопровождающих процессы внутренней диффузии. Зерна сульфида железа в процессе окисления покрываются пленкой оксидов железа, затрудняющей диффузию кислорода к неокисленному ядру FeS и обратную диффузию двуокиси серы в газовую

фазу. Газ обжига колчедана содержит в зависимости от типа печи SO_2 7 – 15%, O_2 4 – 11%, SO_3 0,3 – 0,5% и остальное – азот.

Твердый остаток обжига – *огарок* – состоит из оксидов железа (Fe_2O_3 и Fe_3O_4) и содержит 0,5–2% невыгоревшей серы. При обжиге колчедана во взвешенном слое в твердой фазе содержится главным образом Fe_3O_4 . В этом случае суммарное уравнение процесса горения колчедана, используемое для расчета исходных компонентов и получаемых продуктов, будет



Преимущественному образованию Fe_3O_4 способствуют более высокая температура обжига и большое содержание SO_2 в газе, чем при обжиге в неподвижном слое.

Оптимальные условия обжига колчедана (и другого сульфидного сырья) могут быть установлены при помощи общего кинетического уравнения массопередачи:

$$u = \frac{dG_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k_M F \Delta C,$$

где $u = \frac{dG_{\text{SO}_2}}{d\tau}$ – общая скорость обжига; k_M – коэффициент массопередачи; F – межфазная поверхность, равная поверхности всех частиц; ΔC – движущая сила обжига, зависящая от концентрации кислорода в воздухе и содержания серы в колчедане.

Движущую силу обжига можно увеличить обогащением сульфидного сырья многократной флотацией, например увеличением содержания чистого пирита (FeS_2) в сырье до 90% и выше, а также обогащением воздуха кислородом. На практике для увеличения концентрации кислорода в газе применяют избыток кислорода в 1,2–1,8 раза превышающий теоретический расчет по стехиометрическому уравнению (1).

Коэффициент массопередачи k_M можно увеличить повышением температуры и интенсивным гидродинамическим режимом печи, способствующим перемешиванию реагентов (частиц колчедана в потоке воздуха). Повышение температуры (ускоряющее химические реакции и диффузию) возможно лишь до оптимальной составляющей в зависимости от типа печи 800–1000°C. Дальнейший рост температуры ограничивается термической нестойкостью исходного реагента – колчедана, который легко спекается в крупные агрегаты, в результате чего резко уменьшается межфазная поверхность и нарушается работа печи.

Для увеличения k_M используют перемешивание, которое не только уменьшает диффузионные сопротивления, но и развивает и обновляет поверхность соприкосновения сульфида железа с кислородом воздуха. Для уменьшения внутренних диффузионных сопротивлений и увеличения F применяют измельченный колчедан с размером частиц 0,03–0,3 мм. Способы перемешивания частиц обжигаемого материала с воздухом определяются типом и конструкцией печи. Для обжига сульфидного сырья применялись три типа печей: механические полочные, пылевидного обжига и взвешенного (кипящего) слоя (КС). Все эти печи работают автотермично, т.е. нагрев в них происходит за счет тепла реакций окисления серы и сульфидов.

В механических полочных печах окисление измельченного материала производится в слоях, лежащих на сводах печи. Перемешивание и передвижение обжигаемого материала на сводах осуществляется механическими мешалками. Интенсивность таких печей составляет около 225 кг/сут колчедана (45% S) на 1 м² пода, или около 185 кг/сут на 1 м³ объема печи.

В печах пылевидного обжига тонкоизмельченный материал распыляется в потоке воздуха, а в печах кипящего слоя обжигаемые частицы взвешены в потоке воздуха. В печах КС достигается максимальная интенсивность обжига (1000–1800 кг/м³ в сутки) и наиболее высокая концентрация SO₂ в печном газе (до 15%). Обжиг в пылевидном состоянии, и особенно во взвешенном слое, имеет следующие преимущества: 1) высокая дисперсность обжигаемого материала (что резко уменьшает внутридиффузионные сопротивления и обеспечивает развитие поверхности соприкосновения S); 2) турбулентное омывание всех частиц потоком воздуха; 3) возможность понизить избыток воздуха, в результате чего повышается концентрация SO₂ в газе; 4) высокая теплопроводность взвешенного слоя (тепло передается с большой скоростью конвективным движением частиц) позволяет регулировать температуру размещением непосредственно в слое холодильников – секций парового котла; 5) подвижность и текучесть материала во взвешенном слое облегчает выгрузку огарка из печи.

Весь процесс обжига в печах взвешенного слоя (КС) легко регулируется и может быть полностью автоматизирован. Основным недостатком печей КС является большой пылеунос и, следовательно, высокая запыленность печного газа (до 300 г/см³). Это сильно усложняет аппаратуру для очистки газа от пыли.

В настоящей работе исследуется влияние режимных факторов: температуры, размера частиц колчедана, расхода воздуха на скорость

обжига, выражаемую как изменение концентрации SO_2 в печном газе по времени. В лабораторной установке моделируется процесс обжига колчедана в неподвижном (стационарном) слое.

Цель лабораторной работы: изучение влияния температуры, размера частиц колчедана, расхода воздуха на скорость обжига.

Необходимое оборудование: аналитические весы, установка для обжига серного колчедана в неподвижном слое, бюретка, пипетки на 10, 25 мл, конические колбы для титрования, калька, фарфоровые (или кварцевые) лодочки, секундомер, пинцет, мерный цилиндр на 100 мл, мерные колбы на 1, 2 л.

Необходимые реактивы: серный колчедан, фиксаналы для приготовления растворов йода и тиосульфата натрия, крахмальный клейстер, вода дистиллированная.

Описание установки и порядок выполнения работы

Кинетику горения колчедана в неподвижном слое исследуют на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 4. Для обжига используют горизонтальную трубчатую печь с электрообогревом; в кварцевую трубку печи помещается лодочка с навеской колчедана. Температура в печи замеряется термопарой и автоматически регулируется при помощи автоматического терморегулятора.

Воздух для обжига колчедана пропускается через установку при помощи воздуходувки 1. Объемная скорость воздуха замеряется реометром 2, предварительно отградуированным при комнатной температуре. Газ из печи поступает на анализ в поглотительные склянки, содержащие отмеренное количество титрованного раствора йода.

Для проведения опытов навеску колчедана заданного состава (35% S) 1 – 2 г, взвешенную с точностью до 0,001 г, засыпают в лодочку, которая после достижения заданной температуры осторожно вносят в печь, по возможности ближе к концу термопары. После этого быстро и плотно закрывают отверстие трубки печи пробкой, с которой соединена стеклянная гребенка. Далее открывают кран 3 и при помощи воздуходувки начинают продувать воздух через установку, причем как можно быстрее устанавливают заданную скорость воздуха по реометру. Начало пропускания газа через поглотительные склянки фиксируют секундомером как начало опыта.

Анализ печного газа производят непрерывно, последовательно пропуская его при помощи крана 3 через поглотительные склянки с отмеренным количеством титрованного раствора йода, в течение определенных промежутков времени (например, в течение 3 мин через каждую склянку) либо до обесцвечивания раствора.

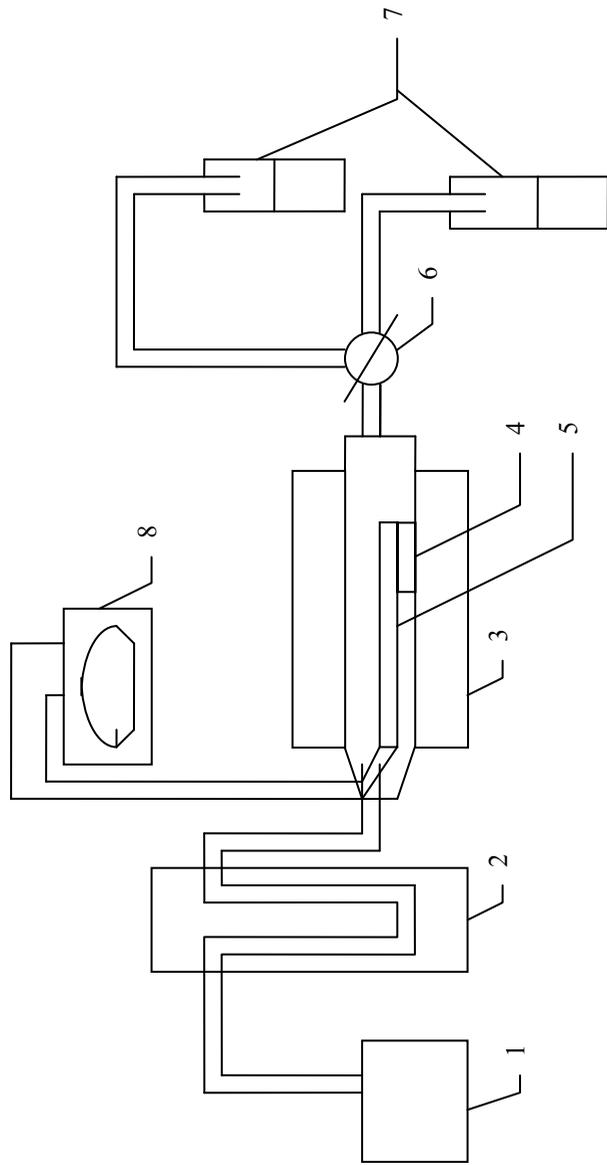


Рис. 4. Схема установки для обжига колчедана в стационарном режиме:

1 – лодочка; 2 – реометр; 3 – трубчатая печь; 4 – термопара; 5 – термопара; 6 – трехходовой кран; 7 – термопара; 8 – погложительные склянки;

8 – автоматический терморегулятор

При этом фиксируется каждый раз время обесцвечивания. Если раствор не доводят до обесцвечивания, то через 3 мин переключают печной газ при помощи кранов в другую поглотительную склянку, переливают отработанный раствор в коническую колбу и оттитровывают избыток йода, не связавшийся с SO_2 , 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. В освободившиеся склянки вновь заливают раствор йода и продолжают анализ печного газа до практически полного выгорания серы из навески (т.е. до отсутствия SO_2 в газе).

Весь опыт проводят при строго постоянных температуре и объемной скорости воздуха. Изменяя по заданию преподавателя начальные условия опыта – температуру (в пределах 500–800°C), расход воздуха, размер частиц колчедана, – повторяют опыт с новой навеской колчедана.

Обработка результатов

Результаты опытов выражаются графически в виде кинетических кривых зависимости количества выгоревшей серы (G_s) от времени при различных температурах или других условиях.

Зная количество серы в навеске колчедана заданного состава, рассчитывают содержание выгоревшей серы в процентах за каждый промежуток времени к общему ее количеству, т.е. коэффициент использования серы. По опытным данным рассчитывают также коэффициент избытка воздуха α по отношению к теоретическому количеству:

$$\alpha = G_{\text{пр}} / G_{\text{теор.}}$$

Теоретическое количество воздуха $G_{\text{теор.}}$ требуемое для полного выгорания серы из навески колчедана данного состава, рассчитывают по стехиометрическим соотношениям суммарной реакции (4). Практическое количество воздуха $G_{\text{пр}}$, определяют по опытным данным, зная объемную скорость воздуха и общее время опыта. Результаты опытов и расчетов записывают в таблицу по образцу:

Номер опыта	Навеска колчедана, г	Содержание серы в колчедне, %	Содержание серы в навеске, г	Т, К	Расход воздуха, $\text{дм}^3/\text{ч}$	Время выгорания, мин	Количество раствора I_2 , см^3	Количество 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, см^3	Количество выгоревшей серы, %	Общая степень выгорания, %	Коэффициент избытка воздуха

По табличным данным строят кинетические кривые зависимости количества выгоревшей серы от времени обжига при разных условиях. Конечный результат представляют в виде таблицы материального баланса:

Приход			Расход		
Наименование продукта	кг	м ³	Наименование продукта	кг	м ³
Колчедан, в т.ч.:			Огарок, в т.ч.:		
<i>FeS₂</i>			<i>Fe₂O₃</i>		
<i>примеси</i>			<i>FeS₂</i>		
Воздух, в т.ч.:			<i>примеси</i>		
<i>O₂</i>			Печной газ, в т.ч.:		
<i>N₂</i>			<i>SO₂</i>		
			<i>O₂</i>		
			<i>N₂</i>		
Итого:			Итого:		

По данным таблицы материального баланса рассчитывают невязку баланса в %.

Вопросы к коллоквиуму «Производство серной кислоты»

1. Физико-химические свойства серной кислоты.
2. Значение серной кислоты в народном хозяйстве.
3. Основные виды сырья для получения серной кислоты.
4. Контактный метод получения серной кислоты.
5. Получение SO₂ из серного колчедана, серы.
6. Очистка печного газа.
7. Контактное окисление диоксида серы (методы одинарного контактирования и ДКДА).
8. Абсорбция триоксида серы.
9. Функциональная и технологическая схема производства серной кислоты из серного колчедана методом ДКДА.

Задачи

1. Определить массу огарка при обжиге 1 т колчедана, содержащего 45 % серы, если сера выгорает полностью. *Ответ: 719 кг на 1 т колчедана.*
2. Печное отделение серноокислотного завода состоит из двух печей кипящего слоя, каждая из которых имеет производительность 200 т колчедана в сутки. На обжиг поступает колчедан, содержащий 43% серы (в расчете на сухой). Выходящий из печи огарок содержит 1% серы. Опре-

делить количество огарка, удаляемого из печного отделения за 1 ч. *Ответ: 12,26 т.*

3. Рассчитать максимальное содержание оксида серы(IV) в обжиговом газе, полученном при сжигании колчедана, при условии, что весь кислород поступающего в печь воздуха расходуется на обжиг (при расчете принимают следующий состав сухого воздуха: 21% (об.) O_2 и 79% (об.) N_2 . *Ответ: 16,2%(об).*

4. Рассчитать количество сухого воздуха, необходимого для сжигания 1000 кг колчедана и объем полученного обжигового газа, если колчедан содержит 41%, а огарок – 0,5% серы. Влажность колчедана 7,4%. Концентрация SO_2 в обжиговом газе равна 10% (об.). *Ответ: 2900 м³.*

5. Составить материальный баланс обжига колчедана, содержащего 42% серы и 4% воды. Концентрация SO_2 и SO_3 в сухом обжиговом газе 14,5 и 0,1% (об.). Содержание серы в огарке 1%. Расчет вести на 1000 кг колчедана. Учесть также что воздух поступает при температуре 20°C и степень насыщения его влагой 0,5 (содержание водяного пара в воздухе при 20°C равно 17,29 г/м³). *Ответ: приход 3727,6 кг.*

6. Составить материальный баланс и рассчитать выход SO_2 при обжиге 1000 кг руды, содержащий 22% массовых долей серы в виде сульфида – все остальное примеси – и при подаче полуторократного избытка воздуха по отношению к стехиометрическому. В огарке содержится 0,5% серы. Реакция обжига $2ZnS + 3O_3 = 2ZnO + 2SO_2$. *Ответ: приход 3124,37 кг.*

7. Определить количество теплоты, вносимой в печь 1000 кг колчедана, содержащего 4% воды, и воздухом, требующимся для сжигания этого колчедана в количестве 2500 м³/т. Температура колчедана и воздуха 25°C, степень насыщения воздуха водяным паром 0,7 (содержание насыщенного водяного пара в воздухе при 25°C равно 23,1 г/дм³). Теплоемкости колчедана, воды равны соответственно, кДж/(кг·К) – 0,515; 4,19; сухого воздуха (н.у.), водяного пара, кДж/(кмоль·К) – 28,45; 33,77. *Ответ: 97659 кДж*

8. Рассчитать количество теплоты (на 1000 кг колчедана), уносимой из печи газом, содержащим, в % (об.): 10 – SO_2 , 7 – O_2 , 3 – H_2O и 80 – N_2 . Объем газа, получаемого при обжиге 1000 кг колчедана, 2500 м³, а температура его на выходе из печи 600°C. Теплоемкости SO_2 , H_2O , O_2 , N_2 при 600°C, кДж/(кмоль К), равны соответственно 28500, 21740, 19000, 18560. *Ответ: $2,2 \cdot 10^6$ кДж*

9. Составить тепловой баланс обжига колчедана на основе материального баланса, рассчитанного в задаче 8. Температура колчедана и воздуха 20°C, огарка 750°C, обжигового газа 850°C. Тепловой эффект реакции окисления серного колчедана до Fe_2O_3 составляет +3415,7 кДж. Потери

огарка: 10% уходит из кипящего слоя при 750°C и 90% уносится газами при 850°C. Теплоемкость огарка 0,84 кДж/(кг К), обжигового газа 1,43 кДж/(м³ · К). Тепловые потери печи принять равным 1%. *Ответ:* 5 566 470 кДж.

Литература

1. Лабораторный практикум по общей химической технологии / под ред. В.С. Бескова. – М. : БИНОМ Лаборатория занятий, 2010. – 279 с.
2. Общая химическая технология / под ред. И.П. Мухленова. – М. : Высшая школа, 1991.
3. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. – М. : Академкнига, 2007. – 528 с.
4. Ахметов Т.Г., Порфирьева Р.Т., Ггайсин Л. и др. Химическая технология неорганических веществ. – М. : Высшая школа, 2002. – Кн. 2. – 533 с.
5. Амелин А.Г. Технология серной кислоты. – М. : Химия, 1983. – 303 с.

Работа 3

ПРОТОЧНЫЙ РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ И КАСКАД РЕАКТОРОВ

Теоретическая часть

Химический реактор является определяющим аппаратом в химико-технологической схеме. В нем протекают одновременно все виды переноса импульса, энергии и массы. В теории реакторов рассматриваются процессы в элементе объема реактора dV за время dt . Для математического описания работы реактора используют системы уравнений материального и теплового балансов, составленных по нескольким реагентам. В общем виде они могут быть представлены выражениями для соответствующих элементов объема и времени

$$\begin{aligned} n_{j,\text{вх}} - n_{j,\text{вых}} + n_{j,\text{х.р.}} &= n_{j,\text{нак}} \\ Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} + Q_{\text{хр}} + Q_{\text{т.о.}} &= Q_{\text{нак}}, \end{aligned}$$

где n_j – количество j -того реагента на входе и выходе из реактора, затраченное на химическую реакцию и накопленное в элементе объема реактора за элемент времени; Q – количество тепла входящее и выходящее из реактора с реакционным потоком, выделенное (или поглощенное) в ходе химического превращения и накопленное в элементе объема реактора за элемент времени.

Для упрощения расчета химических реакторов используют изотермический режим. Уравнение материального баланса по компоненту, выраженное через его концентрацию имеет вид:

$$-u \text{grad} C_j + D \nabla^2 C_j - \omega_j = \frac{\partial C_j}{\partial \tau},$$

где u – скорость реакционного потока, C_j – концентрация, D – коэффициент диффузии, ω – кинетическое выражение скорости химического превращения по j -ому реагенту.

При сложном механизме химического превращения используют систему уравнений, состоящую из материальных балансов по нескольким компонентам.

В зависимости от гидродинамической обстановки реактора делятся на реактор *смешения*, в котором перемешивание реагентов осуществляется принудительно, и *вытеснения* – когда высокая турбулентность движущейся

гося реакционного потока способствует интенсивному перемешиванию реакционной среды. Наиболее распространенными и технологичными являются реактора смешения.

Для реакторов *идеального смешения (РИС-н)* принимается, что технологические параметры процесса устанавливаются в аппарате мгновенно во всех точках реакционного пространства и остаются постоянными во времени и в объеме. Проточный реактор смешения непрерывного действия, представляет аппарат с системой перемешивания, теплообмена, подачи реагирующих веществ и отвода продукта (рис. 5).

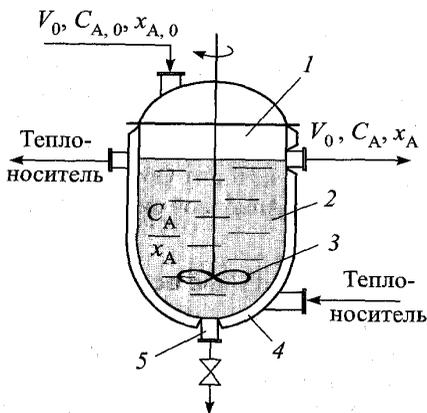


Рис. 5. Проточный реактор идеального смешения:

- 1 – внутренний объем реактора; 2 – реакционный (заполненный) объем; 3 – мешалка;
4 – рубашка; 5 – штуцер для опорожнения реактора; V_0 – объемный расход
реакционной среды; $C_{A,0}, x_{A,0}$ – начальная концентрация и степень превращения реагента А;
 C_A, x_A – конечная концентрация и степень превращения реагента А

В *стационарном* режиме работу реактора *идеального смешения* мож-
но описать уравнением

$$-u \text{grad} C_j - \omega_j = 0.$$

Исходя из условия идеальности реактора смешения, и полагая, что скорость u определяется объемным расходом V_0 реакционной смеси и объемом реактора, уравнение баланса можно записать в виде:

$$\frac{V_0 \cdot (C_{0A} - C_A)}{g} - \omega_A = 0,$$

где C_{0A} и C_A – начальная и конечная концентрации, например исходного вещества A в реакторе; ω_A – скорость химического превращения исходного вещества; V_0 – объемный расход реакционной смеси; \mathfrak{V} – объем реактора.

Основным недостатком реактора идеального смешения является невысокая степень превращения исходных реагентов. Поэтому часто вместо одного применяют ряд последовательно соединенных реакторов смешения – каскад реакторов (*РИС-каскад*). Концентрация исходного реагента в такой системе снижается до конечного значения не сразу, а постепенно от реактора к реактору.

Модель каскада реакторов смешения представляет ряд последовательно соединенных аппаратов одинакового или различного объема и используется, как правило, для проведения реакций в жидкой фазе. Если объемы реакторов каскада равны, то при стационарном режиме время пребывания реакционной смеси в каждом из них будет одинаковым. Расчет времени проводят по формуле:

$$\tau_i = \frac{\mathfrak{V}_i}{V_0},$$

где τ_i – время пребывания реакционной смеси в i -м реакторе; \mathfrak{V}_i – реакционный объем реактора.

Материальный баланс по веществу A в i -м реакторе описывается уравнением:

$$\frac{C_{i-1,A} - C_{i,A}}{\tau} - \omega_A(C_{i,A}) = 0,$$

где C_i и C_{i-1} концентрации исходного вещества в i -м и предыдущем ($i - 1$)-м реакторах.

При заданной степени превращения исходных реагентов и известных объемах определяют число реакторов в каскаде. Аналитический расчет процесса в каскаде реакторов сводится к последовательному определению концентраций реагента на выходе из каждого реактора (секции) – C_1, C_2, \dots, C_n . Расчет ведут до достижения необходимой концентрации реагента и тогда n – число секций каскада. Решение зависит от кинетического выражения химической реакции по этому веществу.

Описание процесса в каскаде реакторов со сложной кинетической моделью является системой нелинейных уравнений. Поэтому для простоты расчета процесса используют графический метод.

Преобразуем уравнение (3.7), записав его для скорости реакции:

$$\frac{C_{i-1,A} - C_{i,A}}{\tau} = \omega_A(C_{i,A}),$$

где τ – условное время реакции в каждом реакторе.

Графическое решение определяется точкой пересечения двух функций правой и левой частей уравнения. Правая – кинетическая часть уравнения представлена на рис. 6 кривой 1, левая – уравнение рабочей линии аппарата – прямой 2 с началом в точке C_{i-1} и углом наклона α , тангенс которого равен $-1/\tau_i$. Пересечение этой прямой с кинетической кривой определяет значение концентрации C_i в i -м реакторе.

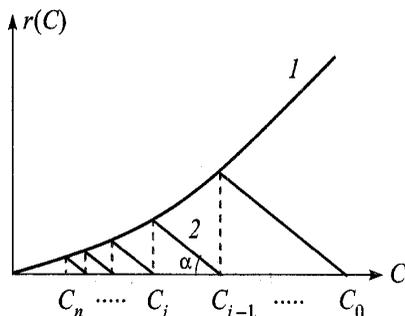
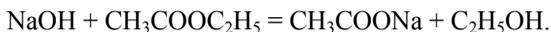


Рис. 6. Графический метод, применяемый в расчете каскада реакторов идеального смешения

Для исследования работы каскада реакторов в лабораторной работе проводится модельная реакция омыления этилацетата щелочью. Реакция второго порядка идет по уравнению:



Скорость превращения исходного вещества А (щелочи) можно записать как: $\omega_A = -kC_A C_B$

где C_A и C_B – текущие концентрации щелочи и этилацетата; k – константа скорости реакции; при 20,5°С кинетические параметры для реакции составляют: $k = 5,4$ л/(моль·мин), энергия активации $E = 67,8$ кДж/моль.

Цель лабораторной работы: изучить работу одиночного реактора смешения и каскада реакторов на примере реакции омыления этилацетата.

Задачи

– Изучить влияние на эффективность работы каскада реакторов объемного расхода и соотношения концентрации щелочи и этилацетата в реакционной смеси, температуры реакторов.

– Сравнить эффективность работы реального и идеального каскадов реакторов смешения по величинам степеней превращения щелочи.

Необходимое оборудование: установка каскада реакторов смешения, термостаты, рН – метры, дозирующие жидкостные насосы.

Необходимые реактивы: растворы щелочи и этилацетата.

Описание установки и методика работы

Схема установки показана на рис. 7. Исходные реагенты подаются в реактор Р-1 или каскад реакторов Р-1 – Р-3 из емкостей: E_A раствор щелочи и E_B раствор этилацетата. Для перемешивания растворов используются мешалки. Необходимый расход каждого раствора устанавливается по градуировочным характеристикам подающих насосов Н-1 и Н-2. Измерение концентрации щелочи осуществляется по изменению рН растворов в реакторах Р-1, Р-2 и Р-3 при помощи рН-метров рН-1 – рН-3. Температура в реакторах задается и поддерживается с использованием жидкостных термостатов T_1 – T_3 . Температура в реакторах измеряется комбинированными электродами со встроенными термодатчиками.

Щелочь и этилацетат подаются в реактор отдельными потоками. Начальные концентрации щелочи $C_{A,0}$ и этилацетата $C_{B,0}$ в реакторе рассчитываются с учетом разбавления:

$$C_{A,0} = \frac{C_{A,H} \cdot V_A}{V_A + V_B} \quad C_{B,0} = \frac{C_{B,H} \cdot V_A}{V_A + V_B}$$

где $C_{A,H}$, $C_{B,H}$ – концентрации щелочи и этилацетата в исходных растворах до момента смешения растворов, моль/л; V_A , V_B – объемные расходы растворов щелочи и этилацетата, мл/мин.

Текущие концентрации вещества A (щелочи) в реакторах определяются по показаниям рН – метра, концентрация щелочи определяется по формуле:

$$C_A = K_W \cdot 10^{\text{pH}},$$

где K_W – ионное произведение воды, $K_W = 10^{-14}$.

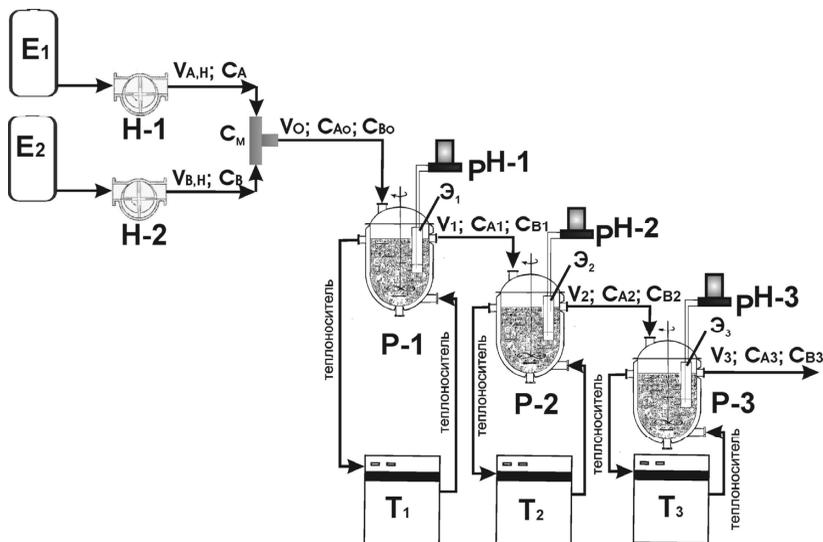


Рис. 7. Схема лабораторной установки по исследованию эффективности работы проточных реакторов идеального смешения: E_A – емкость для раствора щелочи; E_B – емкость для раствора этилацетата; H-1, H-2 – подающие насосы; C_M – смеситель; P-1, P-2 и P-3 реакторы смешения; pH-1; pH-2; pH-3 – pH – метры; Э-1, Э-2 и Э-3 – комбинированные электроды с встроенным термодатчиком; T_1 – T_3 – термостаты

Рекомендации по выполнению работы

При выполнении работы следует учесть, что pH раствора будет определяться концентрацией избытка щелочи по отношению к ацетату натрия, при полном расходе щелочи pH раствора будет определяться степенью гидролиза ацетата натрия. Для этого при получении задания преподавателя на основании справочных данных необходимо рассчитать pH раствора при полном превращении щелочи. Эксперимент проводить только с разбавленными реагентами (0,1–0,2 моль/л раствор NaOH и 0,1–0,2 моль/л раствор $CH_3COOC_2H_5$). Рекомендуемые температуры реакторов 20–30°C.

Порядок проведения работы

1. Изучите инструкции по эксплуатации термостатов, подающих насосов, pH – метра.
2. Проверьте состояние лабораторной установки.

3. Установите на термостате температуру опыта.
4. а) Согласно заданию преподавателя, в котором оговорен общий объемный расход жидкой фазы, и соотношение объемов растворов щелочи и этилацетата, по градуировочным характеристикам насосов установите требуемый расход реагентов.
- б) Включите мешалку и установите необходимый режим перемешивания.
- в) Проведите опыты на единичном РИС-н, меняя расход реагентов или температуру для определения константы скорости реакции. Данные вносите в табл. 2.
5. Соедините реактора в каскад и рассчитайте расходы каждого из реагентов в мл/мин.
6. По градуировочным характеристикам насосов установите требуемый расход реагентов и тщательно поддерживайте его в течение всего эксперимента.
7. Включите мешалки и установите необходимый режим перемешивания.
8. После заполнения всех реакторов каскада периодически измеряйте рН растворов в реакторах до достижения постоянных значений, записывая их в лабораторный журнал (табл. 3) и пересчитывая на концентрацию щелочи (вещество А).
9. Проведите эксперименты по заданию преподавателя, варьируя следующие параметры:
- а) Концентрации C_{A0} и C_{B0} , V_0 мл/мин – постоянны, различны температуры в реакторах.
- б) Концентрации C_{A0} и C_{B0} – постоянны, температура в реакторах одинакова, различны значения V_0 мл/мин.
- в) Температура в реакторах одинакова, V_0 мл/мин – постоянно, различные концентрации C_{A0} и C_{B0} .
10. В конце работы выключите установку и отдельные приборы, закройте вентили, промойте реактора водой.

Обработка результатов эксперимента

1. Рассчитать константу скорости реакции исходя из данных табл. 2.
2. Задавая значения степени превращения от 0 до 1, по кинетическому уравнению омыления рассчитайте соответствующие значения скорости реакции и внесите их в таблицу 3. По данным постройте графическую зависимость скорости процесса $\omega = f(C_A)$ от концентрации щелочи при рабочей температуре в диапазоне значений степени превращения 0 – 1.

Для заданий а), в) таблица 4 составляется для всех изучаемых температур и начальных концентраций реагентов.

Т а б л и ц а 4

Расчет скорости реакции при $T = \dots^\circ\text{C}$

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$C_A = C_{A,0}$ $(1 - x_i)$									
$C_B = C_{B,0} - C_{A,0}x_i$									
ω_A									

3. Учитывая объемный расход водного раствора реагентов и объем каждого реактора каскада, рассчитайте время пребывания реакционной смеси в нем. Графически определите теоретические значения степени превращения и концентрации вещества А (щелочи) во всех реакторах каскада.

4. Сравните расчетные, и экспериментальные значения степени превращения щелочи в реакторах каскада и эффективность, которая определяется как $\Xi = x_{\text{эксперим.}}/x_{\text{расчетное}}$.

Условия проведения экспериментов:

- 1) объемный расход реагентов – 90–180 мл/мин;
- 2) соотношение концентраций реагентов $C_{A0}:C_{B0}$ от 1:1 до 1:4;
- 3) концентрация исходных реагентов для раствора NaOH – 0,1 – 0,2 моль/л; для раствора этилацетата – 0,1 – 0,2 моль/л.

Вопросы к коллоквиуму «Химические реакторы»

1. Классификация химических реакторов по термическим, гидродинамическим и временным режимам ведения химико-технологического процесса.

2. Моделирование химических реакторов и протекающих в них процессов. Структура балансовых уравнений.

3. Уравнение материального баланса для элементарного объема проточного химического реактора.

4. Принцип работы реактора смешения периодического и проточного действия. Чем отличаются математические модели этих реакторов?

5. Основные характеристики и принцип действия реактора вытеснения. Достоинства реакторов вытеснения.

6. Каскад химических реакторов. Принцип действия и математическое описание химического процесса. Каскад реакторов смешения с бесконечно большим числом секций.

7. Реакторы с идеальной и реальной структурой потока.

Задачи

1. В реакторе протекает реакция второго порядка $2A \rightarrow R$ с константой скорости реакции равной $2,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·с). Начальная концентрация вещества A на входе в реактор равна $0,85$ моль/л, степень превращения вещества A $0,9$. Определить, какое количество вещества A можно переработать за 1 час в РИС объемом 2 м³ и в РИВ объемом $0,6$ м³. *Ответ:* $P_{РИС} = 32,37$ кмоль/ч; $P_{РИВ} = 97,1$ кмоль/ч.

2. Обратимая реакция второго порядка $A + B \leftrightarrow R + S$ проводится в реакторе идеального смешения объемом 40 л. Константа скорости прямой реакции $k_1 = 1,8$ л/(моль·мин), обратной $k_2 = 0,8$ л/(моль·мин). Вещества A и B подаются отдельно в стехиометрическом соотношении. Концентрации веществ в индивидуальных потоках равны $0,5$ моль/л. Определить, какое количество веществ A и B перерабатывается за 1 ч, если степень превращения вещества A составляет $0,85$ от равновесной. *Ответ:* $P_A = P_B = 65,93$ кмоль/ч.

3. Жидкофазный процесс, описываемый реакцией первого порядка $A \rightarrow R$, проводится в реакторе идеального смешения, время пребывания в котором составляет 360 с. Объемный расход исходного вещества равен 4 м³/ч. Концентрация вещества A – 2 кмоль/м³. Рассчитать производительность по продукту R , если известно, что за 120 с в реакторе периодического действия в продукт превращается 40% исходного вещества. *Ответ:* $P_R = 47,412$ кмоль/ч.

4. Производство этилацетата описывается химическим уравнением $C_2H_5OH + CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$. Константа скорости прямой реакции равна $7,9 \cdot 10^{-6}$ м³/(кмоль·с), константа равновесия при рабочей температуре реакции составляет $2,9$. Водный раствор реакционной смеси

содержит 25% массовых долей кислоты, 46% массовых долей спирта и не содержит эфира. Требуемая степень превращения кислоты составляет 35%. Рассчитать объем трубчатого реактора для производства 25 т/сут. этилацетата, принимая, что плотность реакционной смеси остается постоянной и равной 1020 кг/м^3 . *Ответ:* $V_B = 76,9 \text{ м}^3$.

5. Жидкофазный процесс описывается сложной последовательной реакцией $A \rightarrow R \rightarrow S$. Константы скоростей реакций составляют: $k_1 = 2 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,8 \text{ с}^{-1}$. Исходная концентрация вещества A равна $1,8 \text{ моль/л}$. Объемный расход $v_0 = 1,2 \text{ м}^3/\text{ч}$. Рассчитать объем реактора идеального смешения для получения $C_{R\text{max}}$, селективность и производительность по продукту R .

6. Газофазный процесс, описываемый простой необратимой реакцией $2A \rightarrow 3R + S$ первого порядка, проводится при температуре 457°C и давлении $9,81 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Константа скорости равна $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, скорость подачи исходного реагента – $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/с}$, требуемая степень превращения – $0,9$. Определить объем реактора идеального вытеснения для проведения, данного процесса. *Ответ:* $V = 14,47 \text{ м}^3$.

7. Для реакции $A \rightarrow R$ и $A \rightarrow S$ с константами $k_1 = 2 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,7 \text{ с}^{-1}$ требуется определить: 1) количество молей продуктов R и S , образовавшихся на 1 моль введенного реагента A для реактора идеального вытеснения и реактора идеального смешения, если степень превращения исходного реагента для обоих реакторов равна $0,95$; 2) время пребывания, необходимое для достижения указанной степени превращения в реакторе каждого типа. *Ответ:* $C_R = 0,703$ $C_S = 0,246 \text{ моль/л}$; $\tau_B = 1,11$ $\tau_C = 7,04 \text{ с}$.

8. Жидкофазный процесс описывается сложной реакцией $A + 3B \rightarrow D + S$, $2A \rightarrow R$ и $2R \rightarrow P$. Исходная смесь, в которой отсутствуют продукты реакций, подается с объемным расходом $5 \cdot 10^{-3} \text{ л/с}$ и концентрацией вещества A $C_{A0} = 10 \text{ кмоль/м}^3$. На выходе из реактора концентрации $C_B = 2$, $C_A = 5$, $C_R = 1$, $C_S = 3 \text{ кмоль/м}^3$. Определить расход реагента B . *Ответ:* $\Pi_B = 198 \text{ кмоль/ч}$.

9. Жидкофазная реакция типа $A \rightarrow 2R$ имеет константу скорости равную $3,8 \text{ ч}^{-1}$. Объемный расход исходного вещества с концентрацией $0,8 \text{ моль/л}$ составляет $14,5 \text{ м}^3/\text{ч}$. Рассчитать суточную производительность по продукту R для реактора смешения объемом 4 м^3 . *Ответ:* $\Pi_R = 11,89 \text{ кмоль/ч}$.

10. Химико-технологический процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$ и $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ л/(моль·мин)}$ и $k_2 = 0,12 \text{ л/(моль·мин)}$. Объемный поток вещества A с концентрацией $1,6 \text{ моль/л}$ равен 100 л/мин , объем реактора смешения $1,2 \text{ м}^3$. Определить

производительность реактора и селективность процесса во веществу R .
Ответ: $P_R = 77,4$ моль/мин; $\varphi = 0,69$.

11. Процесс описывается параллельной реакцией типа $A \rightarrow R$ и $A \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-1}$ л/(моль·мин) и $k_2 = 0,06$ л/(моль·мин). Объемный поток вещества A равен 250 л/мин. Процесс проводится в реакторе смешения объемом 250 л. Концентрация вещества R на выходе из реактора равна 1,2 моль/л. Определить концентрацию вещества A на входе в реактор и степень превращения. *Ответ:* $C_{A0} = 4,177$ моль/л; $x_A = 0,382$.

12. Процесс описывается последовательной реакцией типа $A \rightarrow R \rightarrow S$ с константами скоростей $k_1 = 1,2$ мин⁻¹ и $k_2 = 0,6$ мин⁻¹. Объемный поток вещества A равен 3,6 м³/ч. Процесс проводится в реакторе вытеснения объемом 120 л. Концентрация вещества A на входе в реактор составляет 2,4 моль/л. Определить концентрации всех веществ на выходе из реактора, степень превращения вещества A и селективность по продукту S .

Литература

1. Лабораторный практикум по общей химической технологии / под ред. В.С. Бескова. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 279с.
2. Бесков В.С. Общая химическая технология : учебник для вузов. – М. : Академкнига, 2005. – 452 с.
3. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология : учебник для вузов. – М. : Академкнига, 2003. – 528 с.
4. Игнатенков В.И., Бесков В.С. Примеры и задачи по общей химической технологии. – М. : Академкнига, 2006. – 198 с.
5. Расчеты химико-технологических процессов / под ред. И.П. Мухленова. – Л. : Химия, 1982. – 248 с.
6. Пурмаль А.П. А, Б, В... химической кинетики. – М. : Академкнига, 2004. – 277 с.
7. Смирнов Н.Н., Волжинский А.И. Химические реакторы в примерах и задачах. – Л. : Химия, 1986. – 224 с.

СПРАВОЧНЫЕ СВЕДЕНИЯ

1. Величины пересчета:

$$TK = T^{\circ}\text{C} + 273$$

$$1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}; 1 \text{ Дж} = 0,239 \text{ кал}$$

$$1 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 3600 \text{ Дж} = 860 \text{ кал}$$

$$1 \text{ кгс/см}^2 \text{ (атмосфера техн.)} = 10 \text{ м вод. столба} = 735,6 \text{ мм рт. ст.}$$

$$1 \text{ кгс/см}^2 = 9,81 \cdot 10^4 \text{ Па} = 0,098 \text{ МПа}$$

$$1 \text{ час} = 3600 \text{ с}; 1 \text{ сут} = 24 \text{ ч}$$

$$1 \text{ раб. год (производства)} = 8\,000 \text{ ч}$$

2. Некоторые постоянные:

$$R = 1,987 \text{ (кал/моль} \cdot \text{град)} = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$V_{\text{моль}} = 22,4 \text{ л}$ – объем, который занимает 1 моль газа при нормальных условиях (н.у.).

Нормальные условия:

– температура $T = 273 \text{ К} = 0^{\circ}\text{C}$,

– давление $P = 0.098 \text{ МПа} = 1 \text{ атм.}$

Стандартные условия:

температура $T = 298 \text{ К} = 25^{\circ}\text{C}$,

давление $P = 0.098 \text{ МПа} = 1 \text{ атм.}$

Содержание кислорода O_2 в воздухе – 21 % (об.)

3. Десятичные множители

дека – 10^1

деци – 10^{-1}

гекто – 10^2

санта – 10^{-2}

кило – 10^3

милли – 10^{-3}

мега – 10^6

микро – 10^{-6}

гига – 10^9

нано – 10^{-9}

4. Равновесный состав тройной системы NaCl – KCl – H₂O

NaCl вес. %	KCl вес %	t°	Состав тв. фазы
26.48	0	25	NaCl
24.58	3.34	25	NaCl
22.16	8.16	25	NaCl
20.42	11.14	25	NaCl + KCl
13.45	15.71	25	KCl
12.30	16.58	25	KCl
0	26.52	25	KCl

NaCl вес. %	KCl вес %	t°	Состав тв. фазы
27.02	0	60	NaCl
23.94	5.71	60	NaCl
21.17	10.97	60	NaCl
18.57	16.07	60	KCl + NaCl
13.52	19.79	60	KCl
6.90	25.14	60	KCl
0	31.37	60	KCl
27.36	0	70	NaCl
18.3	17.7	70	NaCl + KCl
11.82	22.42	70	KCl
0	32.52	70	KCl
27.51	0	80	NaCl
23.53	7.38	80	NaCl
20.03	14.13	80	NaCl
NaCl вес. %	KCl вес %	t°	Состав тв. фазы
17.59	19.03	80	NaCl
16.92	19.23	80	NaCl + KCl
13.17	22.34	80	KCl
6.79	27.59	80	KCl
0	33.59	80	KCl

5. Состав 3-й точки системы NaCl – KCl – H₂O

вес.% NaCl	вес.% KCl	T°
17.6	17.2	66
16.8	19.3	85
16.6	21	93
17.4	22.8	115

6. Формула для расчета содержания кислорода в обжиговом газе для разных видов сырья:

Сырье	Реакция горения	Формула
Колчедан	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	$C_{\text{O}_2} = 21 - 1,296C_{\text{SO}_2}$
Сера	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	$C_{\text{CO}_2} = 21 - 1,395C_{\text{SO}_2}$
Цинковая обманка	$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$	$C_{\text{CO}_2} = 21 - 1,395C_{\text{SO}_2}$
Сероводород	$2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$	$C_{\text{CO}_2} = 21 - 1,395C_{\text{SO}_2}$

7. Формула для определения количества теплоты, выделяющейся при сжигании 1 кг сухого сырья с учетом количества выгоревшей серы

Сырье	Реакция горения	Кол-во теплоты кДж/кг сырья
Колчедан	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	$133,2 \cdot C_{\text{СВЫГ}}$
	$3\text{FeS}_2 + 8\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$	$126,5 \cdot C_{\text{СВЫГ}}$
Углистый колчедан	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	$133,2 \cdot C_{\text{СВЫГ}} +$ $+ 337,7 \cdot C_{\text{СВЫГ}}$
Сера	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	$92,6 \cdot C_{\text{СВЫГ}}$
Цинковая обманка	$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$	$146,5 \cdot C_{\text{СВЫГ}}$

СОДЕРЖАНИЕ

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	3
Работа № 1. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ ИЗ СИЛЬВИНИТА МЕТОДОМ РАСТВОРЕНИЯ И РАЗДЕЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ...	4
Работа № 2. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОБЖИГА СЕРНОГО КОЛЧЕДАНА.....	17
Работа № 3. ПРОТОЧНЫЙ РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ И КАСКАД РЕАКТОРОВ	27
СПРАВОЧНЫЕ СВЕДЕНИЯ.....	39

Издание вышло в свет в авторской редакции

Отпечатано на участке оперативной полиграфии
Издательского Дома Томского государственного университета

Заказ № 337 от «9» октября 2013 г. Тираж 100 экз.