Національний університет
водного господарства
та природокористування

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Національний університет водного господарства та природокористування

Кафедра хімії

077 - 130

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання контрольної роботи з навчальної дисципліни „Технологія виробництва органічних та неорганічних речовин” для студентів зі спеціальності 7.05020201 „Автоматизоване управління технологічними процесами” заочної форми навчання

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Рекомендовано
методичною комісією
зі спеціальності 7.05020201
„Автоматизоване управління
технологічними процесами”
Протокол № 5 від 16. 02. 2012 р.

Рівне – 2012

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Методичні вказівки для виконання контрольної роботи з навчальної дисципліни „Технологія виробництва органічних та неорганічних речовин” для студентів зі спеціальності 7.05020201 „Автоматизоване управління технологічними процесами” заочної форми навчання Н.М.Корчик, Г.І. Назарук - Рівне: НУВГП, 2012,- 44с.

Упорядники: Н.М.Корчик, доцент кафедри хімії;
Г.І.Назарук, ст.викладач.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Відповідальний за випуск: М.В.Яцков, канд.техн.наук,
завідувач кафедри хімії

© Н.М.Корчик,
Г.І.Назарук, 2012
© НУВГП, 2012

Національний університет
водного господарства
та природокористування

ЗМІСТ

Стор.

ПЕРЕДМОВА.....3

Завдання 1. Розрахунок матеріального балансу виробництва етанолу…….....…….....….....4

Завдання 2. Розрахунок основних технологічних параметрів виробництва екстракційної фосфатної кислоти 19

Завдання 3. Визначення умов автоматичного регулювання безперервного процесу осадження солей металів за значенням pH водного середовища.....34

ЛІТЕРАТУРА.....43

Національний університет
водного господарства
та природокористування

ПЕРЕДМОВА

Метою контрольної роботи з дисципліни „Технологія виробництва органічних та неорганічних речовин” є ознайомлення студентів з процесами основного органічного та неорганічного синтезу, закономірностями їх протікання, вибором оптимальних умов проведення технологічного режиму, складання графічної, хімічної та математичної моделі процесу.

Вивчення цих процесів необхідне інженерам з автоматизації для виконання робіт зі проектування, експлуатації та вдосконалення систем автоматичного контролю і регулювання хіміко-технологічними процесами.

Контрольна робота складається з трьох завдань. Варіант для виконання контрольної роботи вибирається згідно із списком академгрупи.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

ЗАВДАННЯ 1. РОЗРАХУНОК МАТЕРІАЛЬНОГО БАЛАНСУ ВИРОБНИЦТВА ЕТАНОЛУ

1.1. Процеси органічного синтезу

Для виробництва продуктів органічного синтезу використовують реакції типові для органічної хімії: галогенування, сульфування, окиснення та відновлення, гідрування, ізомеризації, конденсації, полімеризації та ін.

В процесах органічного синтезу відбувається не одна хімічна реакція, а декілька паралельних і послідовних реакцій. В результаті, крім цільового продукту, утворюються побічні продукти і відходи виробництва. Використання найбільш ефективних способів інтенсифікації процесу органічного синтезу: підвищення температури і використання селективних каталізаторів, прискорює тільки основну реакцію, а використання інших способів інтенсифікації виробничих процесів нерідко обмежується стійкістю органічних сполук, що особливо важливо для високотемпературних процесів. Тому разом із каталізаторами використовують ініціатори, фотосинтез та ін.

Під раціональним хіміко-технологічним процесом розуміють такий процес, коли відбувається комплексна переробка сировини з добуванням усіх інгредієнтів, мінімальними витратами сировини, енергії, капітальними і трудовими затратами при заданій якості, максимальному виході цільових продуктів і високій інтенсивності процесу, які не порушують екологічної рівноваги в навколишньому природному середовищі.

Керуючись цим визначенням, критеріями завершеності хіміко-технологічного процесу є:

- комплексна переробка сировини з добуванням усіх інгредієнтів; максимальне вилучення (що наближається до теоретичного) цільових продуктів;
- висока селективність складних хімічних процесів; мінімальні приведені капітальні затрати; мінімальні паливно-енергетичні затрати;
- максимальна інтенсивність проходження процесів при мінімальній їх кількості;

Національний університет
водного господарства
та природокористування

- мінімальна собівартість цільових продуктів;
- відсутність відходів, стічних вод і шкідливих газових викидів;
- максимальна механізація й автоматизація всіх процесів;
- простота і надійність усього хіміко-технологічного процесу.

Із означення критеріїв завершеності процесу виходить, що оптимальним хіміко-технологічним процесом буде той, який найбільше забезпечує досягнення цих критеріїв. При цьому слід мати на увазі, що поняття про раціональний технологічний процес змінюватиметься в часі одночасно з підвищенням рівня розвитку науки і техніки. Тому можливе безперервне удосконалення технологічних процесів з метою досягнення граничних значень критеріїв їх завершеності.

При проектуванні нових виробництв та аналізі роботи наявних з метою визначення витрат сировинних матеріалів і реагентів, виходу цільових і побічних продуктів, стічних вод і газоподібних викидів, а також визначення матеріальних потоків у відповідних процесах складають матеріальний баланс.

Матеріальний баланс є речовинним вираженням закону збереження маси, відповідно до якого в будь-якій замкнутій системі маса речовин, що вступають у взаємодію $\ddot{m}_k$, дорівнює масі речовин, які утворилися в результаті взаємодії $\ddot{m}_k$. Однак за реальних умов неминучі необоротні втрати речовин $\ddot{m}_{вт}$. Тому загальний вираз для матеріального балансу матиме такий вигляд:

$$\ddot{m}_n = \ddot{m}_k + \ddot{m}_{вт}$$

Матеріальний баланс складають для всього хіміко-технологічного процесу в цілому або для його окремих стадій. Баланс можна скласти для всіх речовин, для однієї з них або для кількох із врахуванням основної, паралельних і побічних реакцій. Звичайно враховують не всі побічні продукти і реакції, що відбуваються, а лише ті з них, які мають істотне значення.

Матеріальний баланс безперервно діючих реакторів складають, як правило, для усталеного (стаціонарного) режиму. При цьому маса речовин, які надходять в апарат за певний період часу $\sum m_П$, дорівнює масі речовин, що вийшли з апарата за цей же період часу

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$\sum m_B$. Звичайно збалансовують маси речовин твердої, рідкої і газоподібної фаз:

$$m_T + m_p + m_Г = m'_T + m'_p + m'_Г \qquad (1)$$

де m_T, m_P, $m_Г$ — відповідно маси твердих, рідких і газоподібних речовин, які надходять в апарат; m_T', m_P', $m_Г'$ — те саме, для продуктів реакції.

При цьому слід зазначити, що в реальних процесах можуть бути не всі фази, тоді формула (1) спрощується.

Масу основного продукту задають під час проектування або визначають на діючому виробництві. За рішенням матеріального балансу визначають кількості сировини і побічних продуктів, які важко виміряти в аналізованому виробництві або задати під час проектування.

Матеріальний баланс складають, переважно з розрахунку витрати сировини і виходу побічних продуктів на одиницю маси основного продукту. Іноді розраховують баланс на одиницю маси сировини або на одиницю часу. Зазвичай, у кінці розрахунку подають таблицю балансу або потокову діаграму матеріального балансу (діаграма Санкея).

В основу розрахунку енергетичного балансу покладено закон збереження енергії, відповідно до якого у замкнутій системі сума всіх видів енергії стала ($\sum Q = const$) або кількість введеної в процес енергії дорівнює кількості енергії, що виділилася.

Для хіміко-технологічних процесів складають тепловий баланс, згідно з яким надходження теплоти для однієї і тієї самої операції дорівнює її витраті:

$$\sum Q_n = \sum Q_K + \sum Q_{вт} \qquad (2)$$

де Q_n — кількість підведеної теплоти на початку процесу; Q_K — кількість відведеної теплоти в кінці процесу; $Q_{вт}$ — загальні втрати теплоти.

Тепловий баланс складають за даними матеріального балансу і теплових ефектів хімічних реакцій і фізичних перетворень з урахуванням підведення теплоти ззовні і відведення її з продуктами реакції і через стінки апарата. Результати розрахунків теплового балансу подають у вигляді формул, таблиць і діаграм.

Кількість підведеної теплоти визначають за формулою

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$\sum Q_n = Q_m + Q_{рід} + Q_г + Q_p + Q_в \ ,$$

а кількість відведеної теплоти з врахуванням втрат за формулою

$$\sum Q_x + \sum Q_в = Q_m + Q_{рід} + Q_ф + Q_г + Q_p + Q_в \ ,$$

Тоді

$$Q_m + Q_{рід} + Q_ф + Q_г + Q_p + Q_в = Q_m' + Q_{рід}' + Q_ф' + Q_г' + Q_p' + Q_в' . \quad (3)$$

де Q_m, $Q_{рід}$, $Q_г$ — кількості теплоти, що надходить в апарат відповідно з твердими, рідкими і газоподібними матеріалами; Q_m', $Q_{рід}'$, $Q_г'$ — кількості теплоти, що відводиться відповідно з твердими, рідкими і газоподібними продуктами реакції; $Q_ф$ і $Q_ф'$ — відповідно кількості підведеної і відведеної теплоти фізичних процесів; Q_p і Q_p' — відповідно кількості теплоти екзо- і ендотермічних реакцій; $Q_{ВТ}$— кількість теплоти, підведеної в апарат ззовні; $Q_{вт}'$ — втрати теплоти в навколишнє середовище і відведеної через холодильники, установлені в апаратах.

Теплоємність матеріалів Q_m, $Q_{рід}$, $Q_г$ *та* Q_m', $Q_{рід}'$, $Q_г'$ визначають для кожного матеріалу за формулою

$$Q = m\bar{c}\,t, \quad (4)$$

де m — кількість матеріалу; $\bar{c}$ — середня теплоємність матеріалу в певному інтервалі температур; t — температура.

Теплоту фізичних процесів визначають за рівнянням

$$Q_ф = m_1 r_1 + m_2 r_2 + \ldots m_n r_n \quad (5)$$

де m_l, m_2, ..., m_n — маси компонентів у суміші, що зазнали фазових переходів; r_l, r_2, ... r_n , — теплоти відповідних фазових переходів (розчинення, кристалізації, плавлення, конденсації та ін.).

Кількості теплоти екзотермічних реакцій Q_p обчислюють окремо для кожної реакції (основної і побічної) і потім підсумовують їх для всіх реакцій, тобто

$$Q_p = Q_{p1} + Q_{p2} + \ldots Q_{pn} \quad (6)$$

де Q_{p1}, Q_{p2},…Q_{pn} — відповідно кількості теплоти 1, 2, ..., n екзотермічних реакцій.

Національний університет водного господарства та природокористування

Щоб визначити ці величини, треба взяти з довідника або визначити експериментально тепловий ефект кожної реакції q_p і потім помножити його на кількість молів добутого продукту, якщо тепловий ефект віднесено до одного моля. Аналогічно обчислюють витрату теплоти $Q_p^{'}$ на проведення ендотермічних реакцій.

Кількість теплоти Q_n, що підводиться в апарат, визначають за зміною теплоємності теплоносія (води, пари) або за однією з формул теплопередачі через гріючу стінку. Теплоємність гріючої води визначають за формулою

$$Q_{n1} = mc\ (t_n + t_k), \qquad (7)$$

гріючої пари — за формулою

$$Q_{n0} = mr\ , \qquad (8)$$

де m, c — відповідно маса і теплоємність теплоносія; t_n і t_K — температури теплоносія відповідно на початку і в кінці процесу;

r — теплота випаровування.

Теплопередачу через гріючу стінку можна обчислити за формулою

$$Q_{n0} = K_T S\ (t_r - t_x)\tau, \qquad (9)$$

де K_m — коефіцієнт теплопередачі; S — площа поверхні теплопередачі; $t_г$ — середня температура теплоносія; t_x — середня температура речовини, що нагрівається.

За формулами теплопередачі обчислюють також кількість теплоти, що відводиться з продуктами реакції, або втрату теплоти в навколишнє середовище $Q^{'}_{вт}$. Цю статтю витрат часто розраховують за зміною теплоємності холодоагента (холодної води, повітря тощо).

Основні етапи технології виробництва етанолу

Синтетичний етиловий спирт широко використовується в різних галузях промисловості: для виробництва синтетичного каучуку, целюлози, оцтової кислоти, лікарських препаратів та ін.

Найбільш розповсюджений і досконалий метод – парофазна каталітична гідратація, яка здійснюється за циклічною схемою.

Процес гідратації етилену – це екзотермічна реакція:

$$C_2H_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + 45{,}6 кДж.$$

Для зміщення йонної рівноваги вправо необхідно понизити температуру і підвищити тиск, але при t>280°C швидкість гідратації

Національний університет
водного господарства
та природокористування

дуже мала, а використання тиску більше 8104 кПа стає економічно не рентабельно. В ролі каталізатора використовують фосфатну

кислоту, яку наносять на широкопористі носії: силікагель, алюмосилікат. Оптимальні умови для процесу такі:

1) температура 280-290°C;
2) тиск 7090 кПа;
3) концентрація етилену в циркулюючому газі 80-85%;
4) молярні співвідношення води і етилену 0,6-0,75:1;
5) концентрація фосфатної кислоти на поверхні каталізатора не нижче 83%;
6) об'ємна швидкість 1800-2500 год.$^{-1}$.

За даних умов отримують водно-спиртовий розчин концентрацією 15-16% при конверсії етилену за один прохід 4-5%. Раціональне використання етилену складає 95%, решта 5% використовується на одержання диетилового естеру (2%), етаналю (1%) та димерів і полімерів (2%).

Технологічна схема прямої гідратації етилену складається з декількох безперервних процесів:

1) приготування вихідної парогазової суміші;
2) гідратація етилену;
3) нейтралізація парів продуктів, утворених в результаті реакції;
4) рекуперація тепла рециркулюючих потоків;
5) очистка циркулюючого газу.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

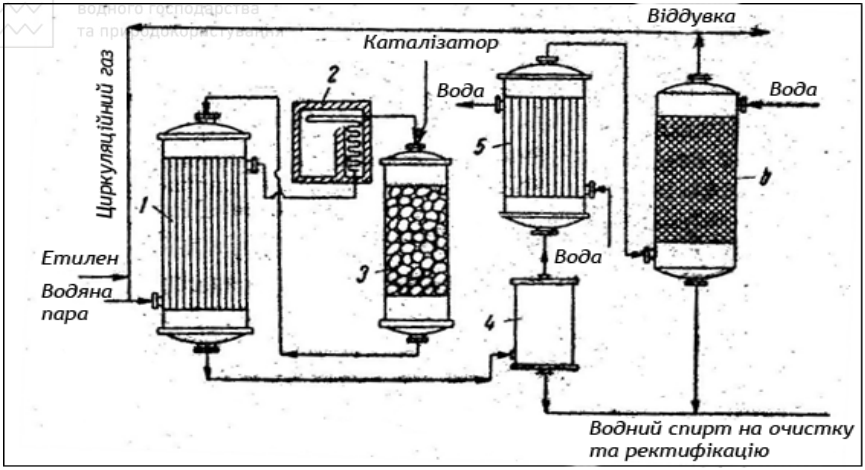


Рис.1. Принципова схема установки для виробництва етанолу каталітичною гідратацією етилену:
1- трубчастий теплообмінник; 2-піч; 3-реактор; 4-збірник; 5-холодильник; 6-промивна колона з насадкою.

Етилен або етен стиснений компресором змішується з водяною парою і вся ця суміш направляється в теплообмінник (1), а потім в піч (2), звідки парогазова суміш при t=280°C поступає в гідратор (3), який заповнений твердим каталізатором, на висоту 8,5 м. Необхідну температуру вихідної суміші підтримуються змішування етилену з перегрітою парою при тиску ≈ 7091 кПа. Одержана після реакції суміш продуктів віддає тепло в теплообміннику (1), конденсується водний розчин спирту в ємкість і остаточно охолоджується в холодильнику (5).

Етилен, що не прореагував, після стиснення знову направляється в гідратор (3), а спирт-сирець піддають ректифікації (очистці) (6).

На 1т етанолу затрачується 0,685т етилену, 5,6 кг фосфатної кислоти, 2 кг носія і 16кг натрій гідроксиду. Термін використання каталізатора ≈ 600 годин.

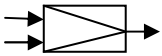
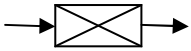
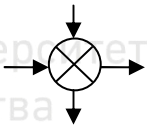
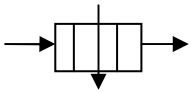
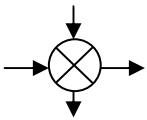
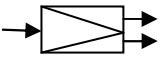
Національний університет
водного господарства
та природокористування

1.2 Порядок виконання завдання

1. Скласти операторну схему синтезу етанолу як хіміко-технологічну схему згідно із таблицею 1.

Таблиця 1

Операторна схема технологічних процесів

Процеси, що відбуваються	В яких апаратах	Технологічний оператор	Позначення
Масообмінні		Оператор змішування	
Гідромеханічні	Колона синтезу етанолу	Оператор стиснення або розширення	
Хімічні	Колона синтезу етанолу	Оператор хімічного перетворення	
Теплові	Водяний холодильник	Оператор теплообміну (нагрівання або охолодження)	
Масообмінні	Сепаратор	Оператор розділення	
Гідромеханічні	Циркуляційний компресор	Оператор стиснення або розширення	
Масообмінні	Циркулюючий компресор	Оператор мікрофазового газообміну	
Теплові	Конденсаційна колона	Оператор теплообміну (нагрівання або охолодження)	
Масообмінні	Конденсаційна колона	Оператор розділення	

2. Розрахувати рівноважні концентрації реагентів і константу рівноваги процесу та скласти матеріальний баланс процесу

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Використання константи рівноваги дозволяє кількісно оцінити ступінь передбачуваних змін. Для реакції синтезу етанолу константа рівноваги дорівнює:

$$K_p = \frac{Pc_2н_5он}{Pc_2н_4 \cdot Pн_2о}, \text{ де } Pc_2н_5он,\ Pc_2н_4,\ Pн_2о \text{ - рівноважні}$$

парціальні тиски відповідно етанолу, етилену і води.

Знаючи чисельні значення константи рівноваги, можна обчислити значення рівноважної концентрації етанолу при будь-яких температурах і тисках. Позначивши через x мольну частку етанолу в рівноважній суміші, відповідно до рівняння реакції будемо мати в момент рівноваги (1-x) молей C_2H_4 і (1-x) молей води. Загальне число молів складе:

$1-x_1+1-x_2+x_3=2-x_3$.

Парціальні тиски окремих компонентів в суміші будуть рівні:

$$Pc_2н_5он = \frac{x_s}{2-x_s}P; \qquad Pн_2о = \frac{1-x_2}{2-x_s}P,$$

де *P*- загальний тиск рівноважної суміші.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

3. Складання матеріального балансу для розрахунку складу рівноважної суміші

Оборотна хімічна реакція описується рівнянням

$$aA + bB + ... + I \rightleftarrows rR + sS + ... + I, \qquad (10)$$

де *A, B,…* - вихідні речовини,
R, S,… - продукти реакції.

Константа рівноваги для реакції (1) визначається як:

$$K_p = \frac{N_R^r N_S^s}{N_A^a N_B^b} p^{-\Delta\nu}, \qquad (11)$$

де *p* – загальний тиск у системі,
Δν – сума стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції,
Δν = r+s-a-b.

Національний університет водного господарства та природокористування

Частки компонентів N_i, потрібні для розв'язування рівняння (2), виражають через кількість молів цільового продукту, що утворився, або вихідної речовини, яка прореагувала на момент установлення стану рівноваги. Кількість молів кожного компонента реакції у вихідній суміші може бути довільною. Позначимо кількість молів компонентів у вихідній суміші, взятій для здійснення процессу за реакцією (1), через n_{A_0}, n_{B_0}, n_{R_0}, n_{S_0}, а кількість молів інертних домішок, які є у вихідній суміші, - через n_{I_0}. Припустимо, що на момент досягнення стану рівноваги утворилося n_R моль речовини *R*. Тоді, відповідно до стехіометричного рівняння реакції (1), утвориться $\frac{s}{r}n_R$ моль речовини *S* і витратиться $\frac{a}{r}n_R$ моль речовини *A* та $\frac{b}{r}n_R$ моль речовини *B*. Складемо таблицю матеріального балансу, вираженого кількістю молів речовин – компонентів реакції у стані рівноваги.

Таблиця 2

Матеріальний баланс

Назва статті	Компонент реакції				Інерти
	A	B	R	S	
Вихідна суміш кількість моль речовин	n_{A_0}	n_{B_0}	n_{R_0}	n_{S_0}	n_{I_0}
Стан рівноваги: -утворилося кількість цільових продуктів, моль			n_R	$\frac{s}{r}n_R$	
-витратилось кількість вихідних речовин, моль	$\frac{a}{r}n_R$	$\frac{b}{r}n_R$			
-кількість моль речовин	n_{A_0} - $\frac{a}{r}n_R$	n_{B_0} - $\frac{b}{r}n_R$	$n_{R_0}+n_R$	$n_{S_0}+\frac{s}{r}n_R$	n_{I_0}

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Суму молів речовин у стані рівноваги можна подати виразом

$$\sum n_i = \sum n_{i_0} + \frac{\Delta\nu}{r} n_R . \qquad (12)$$

У виразі (3) останній доданок можна визначити через будь-яку речовину, що бере участь у реакції, оскільки відповідно до стехіометричного рівняння (1) зміни кількостей реагуючих речовин зв'язані між собою залежністю

$$\frac{\Delta\nu}{a} n_A = \frac{\Delta\nu}{b} n_B = \frac{\Delta\nu}{s} n_S = \frac{\Delta\nu}{r} n_R .$$

Використовуючи подані в таблиці 1 значення кількостей молів і суму молів усіх речовин у стані рівноваги (3), обчислюють молярну частку кожної речовини в рівноважній суміші:

$$N_A = \frac{n_{A_0} - \frac{a}{r} n_R}{\sum n_i};$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (13)$$

$$N_S = \frac{n_{S_0} - \frac{s}{r} n_R}{\sum n_i} .$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Підставляємо в рівняння закону діючих мас (3) замість парціальних тисків їх вирази через молярні частки і загальний тиск, визначають вид рівняння для розрахунку складу рівноважної суміші

$$K_p = \frac{\left(n_{R_0} - n_R\right)^r \left(n_{S_0} - \frac{s}{r} n_R\right)^s}{\left(n_{A_0} - \frac{a}{r} n_R\right)^a \left(n_{B_0} - \frac{b}{r} n_R\right)^b} \left(\frac{p}{\sum n_i + \frac{\Delta\nu}{r} n_R}\right)^{-\Delta\nu} . \qquad (14)$$

У загальному випадку рівняння (5) – поліном n-го степеня з невідомим n_R. Його розв'язують методом послідовних наближень, виходячи з граничних умов

$0 \le n_R \le n_i$,

де n_i - компонент системи з мінімальною кількістю молів речовин у вихідній суміші.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

1.3. Приклад розрахунку матеріального балансу

Застосуємо даний метод розрахунку матеріального балансу для синтезу етанолу з етилену та води за реакцією:

$$C_2H_4 + H_2O \text{ L } C_2H_5OH \qquad (15)$$

Молярне співвідношення водяної пари та етилену при промисловому синтезі складає 0,6÷0,75:1, молярна частка інертів – 1-2%. Реакцію проводять під тиском 70-80 атм при температурі 280-290°C.

Вихід продукту за 1 цикл приймаємо 50% від стехіометрії, концентрація етанолу в вихідній суміші близька до нуля. При концентрації інертів 2% і співвідношенні водяної пари та етилену 0,7:1 розрахуємо молярний склад вихідної газової суміші.

1. Визначаємо співвідношення кількості інертів у вихідній суміші:

$$\frac{n_{I_0}}{\sum n_0} = \frac{x}{0.7+1+x} = \frac{2\%}{100\%}, \text{ звідки } x=0.0347.$$

Отже, водяна пара, етилен та інерти знаходяться в молярному співвідношенні 0,7:1:0,0347.

2. Обчислюємо кількість речовини C_2H_5OH, утвореного в ході реакції. Оскільки етилен знаходиться в надлишку, то розрахунок ведемо за водяною парою:

$$n_{C_2H_5OH} = \frac{\eta}{100} n_{H_2O} = \frac{50}{100} \cdot 0.7 = 0.35 \text{ моль},$$

де η – вихід C_2H_5OH від стехіометрії, %.

3. Занесемо отримані дані в таблицю3.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Таблиця 3

Розрахований матеріальний баланс

Назва статті	Компонент реакції			Інерти
	C_2H_4	H_2O	C_2H_5OH	
Вихідна суміш кількість моль речовин	1	0,7	0	0,0347
Стан рівноваги: -утворилося цільових продуктів, моль			0,35	
-витратилось вихідних речовин, моль	$\frac{1}{1}\cdot 0.35 =$ =0,35	$\frac{1}{1}\cdot 0.35 =$ =0,35		
-кількість молів речовин	$1-\frac{1}{1}\cdot 0.35 =$ $= 0.65$	$0.7-\frac{1}{1}\cdot 0.35 =$ $= 0.35$	$0+0.35 =$ $= 0.35$	0,0347

Національний університет
водного господарства
та природокористування

4. Визначаємо молярну частку кожної речовини в рівноважній суміші. Сума молів речовин у стані рівноваги згідно з (12):

$$\sum n_i = \sum n_{i_0} + \frac{\Delta\nu}{r} n_{C_2H_5OH} = (1+0.7+0.0347) + \frac{-1}{1}\cdot 0.35 = 1.3847 \text{ моль},$$

де *Δν=1-1-1=-1* – сума стехіометричних коефіцієнтів рівняння реакції.

Частки компонентів суміші відповідно до рівнянь (13):

$$N_{C_2H_4} = \frac{n_{C_2H_4} - n_{C_2H_5OH}}{\sum n_i} = \frac{1-0.35}{1.3847} = 0{,}469\ ;$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$N_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} - n_{C_2H_5OH}}{\sum n_i} = \frac{0.7 - 0.35}{1.3847} = 0.253;$$

$$N_{C_2H_5OH} = \frac{n_{C_2H_5OH}}{\sum n_i} = \frac{0.35}{1.3847} = 0.253.$$

5. Константу рівноваги даної реакції, що проходить при тиску 75 атм, визначаємо за формулою (14)

$$K_p = \frac{\left(n_{C_2H_5OH} - n_{C_2H_5OH,0}\right)}{\left(n_{C_2H_4,0} - n_{C_2H_5OH}\right)\left(n_{H_2O} - n_{C_2H_5OH}\right)}\left(\frac{p}{\sum n_i}\right)^{-\Delta\nu} =$$

$$= \frac{(0.35 - 0)}{(1 - 0.35)(0.7 - 0.35)}\left(\frac{75}{1.3847}\right)^{1} = 83.328$$

1.4. Варіанти для виконання контрольної роботи

Таблиця 4

Варіант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Продуктивність етанолу, кг	1000	900	950	940	850	1000	1000	950	900	1000
Затрати етилену, кг	700	650	650	600	550	680	700	650	600	700
Затрати води, кг	680	450	550	580	500	600	700	600	580	650

Варіант	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Продуктивність етанолу, кг	1000	1000	900	900	900	1000	1000	1000	950	950
Затрати етилену, кг	750	650	600	500	550	600	650	600	550	550
Затрати води, кг	700	650	600	500	550	600	600	650	500	550

Варіант	21	22	23	24	25
Продуктивність етанолу, кг	950	920	920	920	900
Затрати етилену, кг	500	620	620	600	650
Затрати води, кг	550	600	580	580	500

Національний університет
водного господарства
та природокористування

1.5. Контрольні запитання

1. Вкажіть застосування етанолу.
2. Опишіть хімічну модель процесу.
3. Вкажіть побічні реакції при виробництві етанолу.
4. В якому напрямку потрібно змінювати температуру для зміщення рівноваги процесу в бік утворення етанолу?
5. В якому напрямку потрібно змінювати тиск для зміщення рівноваги в бік утворення етанолу?
6. Вкажіть оптимальні параметри (температуру, тиск, склад суміші) для виробництва етанолу.
7. Складіть схему, що характеризую функціональну модель виробництва етанолу.
8. Складіть операторну модель схеми виробництва етанолу.
9. Вкажіть основну сировину для виробництва етанолу.
10. Охарактеризуйте основні хімічні властивості етанолу.
11. Які з вашої точки зору, функції апаратника цеху синтезу етанолу і які знання йому потрібні для управління потужною колоною синтезу метанолу?
12. Охарактеризуйте способи виробництва етанолу.
13. Опишіть хімічну модель процесу.
14. В якому напрямку потрібно змінювати температуру для зміщення рівноваги у бік утворення етанолу?
15. В якому напрямку потрібно змінювати склад вихідної суміші для зміщення рівноваги у бік утворення етанолу?
16. Яка існує залежність між температурою та виходом продукту (етанолу)?
17. Складіть схему, що характеризує функціональну модель виробництва етанолу.
18. Складіть схему, що характеризує операторну модель виробництва етанолу.
19. Чи можливо перетворити парафінові вуглеводні в етанол?
20. Вкажіть відомі синтези на основі етанолу.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Національний університет
водного господарства
та природокористування

ЗАВДАННЯ № 2
РОЗРАХУНОК ОСНОВНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИРОБНИЦТВА ЕКСТРАКЦІЙНОЇ ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ

2. 1. Загальні відомості про виробництво фосфатної кислоти

Сировиною для отримання фосфатної кислоти є фосфати (мінерали апатити і фосфорити), що містять нерозчинний у воді фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$; тому фосфор, що міститься в ньому не засвоюється рослинами. В зв'язку з цим процес переробки фосфатів полягає в тому, щоб перевести фосфор у сполуку, добре розчинну у воді. До таких сполук належить фосфатна кислота H_3PO_4.

Розклад фторапатиту з утворенням фосфатної кислоти відбувається при взаємодії його з різними кислотами, наприклад, з сульфатною кислотою

$$Ca_5(\mathrm{PO}_4)_3F + 5H_2SO_4 = 3H_3PO_4 + 5CaSO_4 + HF \qquad (1)$$

та хлоридною кислотою

$$Ca_5(\mathrm{PO}_4)_3F + 10HCl = 3H_3PO_4 + 5CaCl_2 + HF \qquad (2)$$

або нітратної кислоти

$$Ca_5(PO_4)_3F + 10HNO_3 = 3H_3Po_4 + 5Ca(NO_3)_2 + HF\,. \qquad (3)$$

Але фосфатна кислота може бути отримана із фосфату також електротермічним методом, суть якого полягає в тому, що подрібнений фосфат змішують з вугіллям і різними добавками і потім нагрівають в електропечі. При температурі 1200-1300^{0}С відбувається розклад фторапатиту з утворенням елементарного Фосфору:

$$2Ca_5(PO_4)_3F + 15C + H_2O = 3P_2 + 15CO + 10CaO + 2HF\,, \qquad (4)$$

який виділяють, а потім спалюють в потоці повітря до оксиду:

$$2P_2 + 5O_2 = 2P_2O_5\,. \qquad (5)$$

При взаємодії утвореного фосфатного ангідриду з водою отримують фосфатну кислоту:

$$P_2O_5 + H_2O = 2H_3PO_4\,. \qquad (6)$$

Завдання інженера-хіміка полягає в тому, щоб проаналізувати всі можливі хімічні способи отримання цільового продукту і вибрати

найбільш економічно вигідний. В даному випадку результати наукових досліджень і аналіз роботи промислових установок показав, що нині найбільш дешеву фосфатну кислоту отримують при розкладі апатиту сульфатною кислотою (рівняння 1).

В районах з дешевою електроенергією (наприклад, поблизу потужних гідроелектростанцій) економічно вигідним може бути також електротермічний метод отримання фосфатної кислоти. В світовій промисловості приблизно 10% фосфатної кислоти виробляється на основі елементарного Фосфору, що отриманий електротермічним методом.

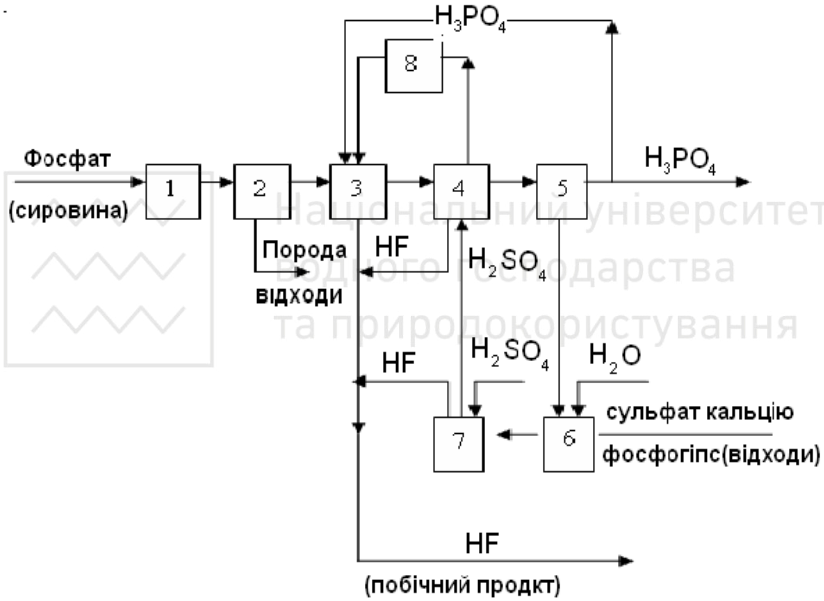


Рис.2. Принципова схема сучасного виробництва фосфатної кислоти:
1 - подрібнення фосфату; збагачення (флотація); 3, 4 - хімічний розклад;
5 - виділення фосфатної кислоти; 6 - промивання фосфогіпсу; 7 – розбавлення H_2SO_4; 8 - охолодження пульпи.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Принципова схема сучасного виробництва фосфатної кислоти більш складна, - вона включає значно більше операцій (рис. 2): фосфат подрібнюють (операція 1), потім флотують (тобто збагачують, операція 2), в результаті чого вміст P_2O_5 в фосфаті зростає від 10-15% до 30-40%. З підвищенням вмісту P_2O_5 в фосфаті відповідно збільшується продуктивність всіх наступних стадій процесу. Збагачений фосфат подають в перший реактор 3, де фосфат змішується з фосфатною кислотою з утворенням пульпи, яку далі направляють в другий реактор 4. Сюди ж додають сульфатну кислоту. З другого реактора пульпу, що складається з фосфатної кислоти і кальцій сульфату , направляють на перший фільтр 5, де основна кількість фосфатної кислоти відділяється від кальцій сульфату. Частина отриманої фосфатної кислоти виводиться з процесу у вигляді готової продукції, а решта направляється в перший реактор 3. Осад після фільтра 5 містить крім кальцій сульфату значну кількість фосфатної кислоти, тому осад передають на другий фільтр 6, де сульфат промивають водою для вилучення фосфатної кислоти і виводять із процесу, як відходи виробництва (фосфогіпс). Промивна вода, що утворюється в фільтрі 6, представляє собою слабкий розчин фосфатної кислоти; цей розчин використовують для розбавлення 93%-ої сульфатної кислоти в змішувачі 7 до концентрації 70%.

Оскільки процес виділення фосфатної кислоти на фільтрах 5 і 6 суттєво залежить від розміру кристалів напівгідрату кальцію, в реакторах 3 і 4 створюють умови, що сприяють утворенню крупних кристалів. Для цього частину пульпи з реактора 4 упарюють в вакуум-випаровувачі 8 і подають в перший реактор 3; при упарюванні температура пульпи знижується, а розмір кристалів напівгідрату кальцію збільшується. Таким чином одночасно регулюють і температурний режим процесу, і розмір кристалів.

В реакторах 3 і 4, а також у змішувачі 7 виділяється флуор гідрогену, який далі використовується для отримання флуористих солей.

Таким чином, в сучасній схемі додана фізична операція (2), в якій передбачене збагачення фосфату. Хімічний розклад фосфату здійснюється в двох реакторах 3 і 4, а виділення фосфатної кислоти в двох фільтрах 5 і 6. Крім того, передбачений змішувач 7 і вакуум-випаровувач 8.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

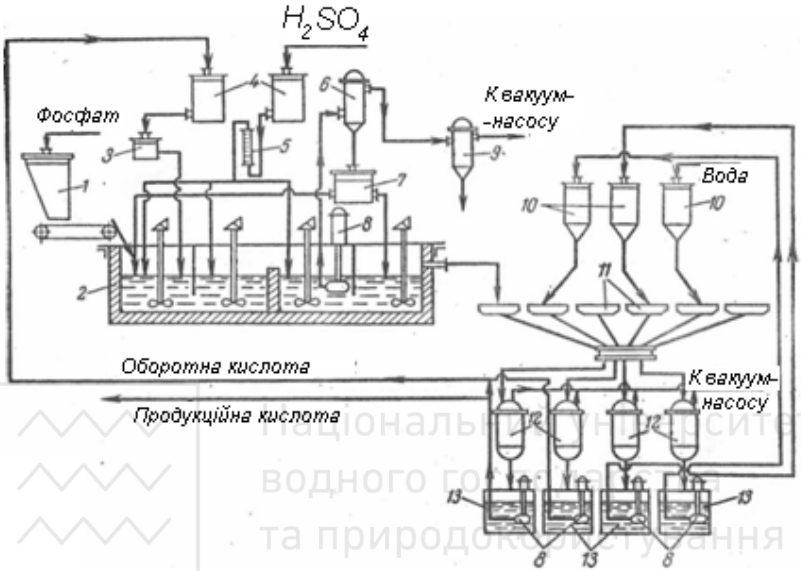


Рис.3. Схема виробництва фосфатної кислоти сульфатнокислим разкладанням:

1 - бункер; 2 - реактор; *3,* 5 - дозатори фосфатної і сульфатної кислот; *4, 10* - напірні баки; *6* - вакуум-випаровувач; 7 – розподілювач пульпи; *8* - навантажувальні насоси; *9* - конденсатор; *11*— - посудини карусельного вакуум-фильтра; *12* - вакуум-збірник; *13* - збірник фильтратів

2.2. Порядок виконання завдання

1. Вивчити основні технологічні параметри процесу.
2. Виконати технологічні параметри процесу (згідно з варіантом).

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2.2.1. Визначення основних технологічних параметрів процесу.

Повний розклад фосфату не означає повний перехід P_2O_5 в розчин внаслідок протікання вторинних процесів (виділення фосфатів феруму із перенасичених розчинів тощо), тому коефіцієнт розкладу фосфату, що характеризує ступінь розкладу фосфату, визначають за співвідношенням $CaO : SO_3$ в фосфогіпсі. Якщо увесь кальцій оксид , що міститься в фосфаті зв'язаний з SO_3 (якщо SO_3 є в недостатку по відношенню до CaO), то фосфат розкладається повністю - увесь кальцій фосфат перетворюється в гіпс.

Для кальцій сульфату відношення молекулярних мас $CaO : SO_3$ рівне 0,7. Відповідно, при відношенні $CaO : SO_3$ в фосфогіпсі , рівному або менше 0,7, коефіцієнт розкладу фосфату складає 100%; збільшення співвідношення $CaO : SO_3$ свідчить про неповний розклад фосфату:

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$K_{РОЗЧ} = \frac{0{,}7 \cdot 100}{C_{CaO} : C_{SO_3}}, \qquad (7)$$

де C_{CaO} і C_{SO_3} - вміст $CaO : SO_3$ в фосфогіпсі , маса %.

Коефіцієнт вилучення $K_{ВИЛУЧ}$ (в %)переходу P_2O_5 в розчин, визначають за вмістом загальної і водорозчинної частини P_2O_5 в гіпсі:

$$K_{ВИЛУЧ} = 100 - \frac{(C_{заг} - C_{водор})G_{\text{г}} \cdot 100}{C_{ф}}, \qquad (8)$$

де $C_{ЗАГ}$ - вміст загальної P_2O_5 в фосфогіпсі, %; $C_{ВОДОР}$ - вміст водорозчинної P_2O_5 в фосфогіпсі, %; $C_{\text{Ф}}$ вміст P_2O_5 в фосфаті (на абсолютно суху речовину), %; G_{Γ} - гіпсове число, вихід сухого фосфогіпсу $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ на одиницю фосфату, при розрахунку за вмістом CaO в сировині.

Національний університет
водного господарства

Коефіцієнт ефективності промивки фосфогіпсу $K_{ЕФ.ПРОМ.}$ (в %) дозволяє оцінити втрати водорозчинної P_2O_5 в відхідному фосфогіпсі:

$$K_{ЕФ.ПРОМ.} = 100 - \frac{C_{ВОДОР} G_Г \cdot 100 \cdot 100}{C_Ф \cdot K_{ВИЛУЧ}}. \qquad (9)$$

Коефіцієнт технологічного виходу $K_{ВИХ}$ характеризує ступінь переходу P_2O_5 із вихідного фосфату в фосфатну кислоту; його визначають за формулою

$$K_{ВИХ} = \frac{K_{ВИЛУЧ} \cdot K_{ЕФ.ПРОМ}}{100}. \qquad (10)$$

Концентрацію P_2O_5 в фосфатній кислоті $C_{ПРОД}$ (в %) визначають за формулою

$$C_{ПРОД} = \frac{G_{P_2O_5}}{G_{ПР}} \cdot 100 = \frac{C_ф \cdot K_{ВИХ}}{100 + G_К + G_В - G_{р.Ф.} - G' - G_{ГАЗ}}, \qquad (11)$$

де $G_{P_2O_5}$ - масова кількість P_2O_5, який перейшов з 100 масової частки вихідного фосфату в продукційну кислоту; $C_{ПРОД}$ - масова частка продукційної фосфатної кислоти, отриманої з 100 масової частки фосфату; число 100 в знаменнику - масова кількість фосфату , по відношенню до якого беруться всі інші величини; $G_К$ - масова кількість сульфатної кислоти насправді на 100 ваг.ч. фосфату; $G_В$ - кількість води , введеної в процес для промивки фосфогіпсу на 100 ваг.ч. фосфату; $G_{р.ф.}$ - масова кількість рідкої фази у відхідному фосфогіпсі на 100 ваг.ч. фосфату; $G_{ГАЗ}$ - масова кількість рідин, які виділяються в газову фазу при екстракції 100 ваг.ч. фосфату.

Нормою сульфатної кислоти називають кількість масових часток моногідрату H_2SO_4 на 100 ваг.ч. фосфату. Стехіометричну норму H_2SO_4 визначають виходячи з загального вмісту CaO в фосфаті ; вона дорівнює

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$G_K = \frac{98}{56} C_{CaO} = 1{,}75 C_{CaO} \text{ ваг.ч. на 100 ваг.ч.. фосфату} \quad (12)$$

де C_{CaO} - вміст CaO в 100 ваг.ч. фосфату.

Якщо концентрація сульфатної кислоти *C* (в ваг. %), а коефіцієнт втрат її складає *a*, то витрати кислоти насправді:

$$G_К = 1{,}75 C_{CaO} \cdot \frac{a}{C} \cdot 100 \text{ ваг.ч. на 100 ваг.ч. фосфату.} \quad (13)$$

Масовий вихід пульпи $C_П$ визначають за формулою

$$G_П = 100 G_Г \cdot (n+1) \text{ ваг.ч. на 100 ваг.ч. фосфату} \quad (14)$$

де *n* –масове відношення Р:Т в пульпі.

Для апатитового концентрату гіпсове число $G_Г$ =1,6; для фосфоритів в середньому $G_Г$ =1,3.

Кількість розчину розчинення $G_{р.р}$ на 100 ваг.ч. фосфату розраховують за формулою

$$G_{рр} = G_П - (100 + G_К - G_{ГАЗ}). \quad (15)$$

Кратність циркуляції пульпи *N* можна орієнтовно визначити за формулою

$$N = \frac{G_{Ц.П}}{G_П} = \frac{C_{CaO} \cdot 100 \cdot (n+1)}{0{,}7(a-b) n G_П}, \quad (16)$$

де *a* і *b* –концентрації SO_3 в рідкій фазі в останньому і першому екстракторах , %; $G_{Ц.П}$ - кількість циркулюючої пульпи, кг на 100 кг фосфатної сировини.

У більшості випадків задаються значенням кратності циркуляції пульпи і по ньому визначають кількість циркуліруючої пульпи.

Вихід продукційної фосфатної кислоти $C_{ПРОД}$ (в кг) на 100 кг фосфату можна визначити за формулою

$$G_{ПРОД} = \frac{C_ф \cdot K_{ВИХ}}{C_{ПРОД}}. \quad (17)$$

Кількість води, необхідної для промивання фосфогіпсу $G_в$, визначають з рівняння матеріального балансу(на 100 кг фосфату):

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$G_{\text{В}} = G_{ПРОД} + G_{Р.Ф} + \text{G}_{\text{Г}} \cdot 100 + G_{ГАЗ} - 100 - G_{К}. \qquad (17)$$

Кількість оборотної фосфатної кислоти $G_{ОБ.К}$ визначають за різницею між вмістом рідкої фази в пульпі і сумою кількостей продукційної фосфатної кислоти і рідкої фази фосфогіпсу після першої (основної) фільтрації. В розрахунку на 100 кг фосфату :

$$G_{ОБ.К} = G_{Г} \cdot 100\text{n} - (G_{ПРОД} + G_{Г} \cdot 100 \cdot \frac{100 - \text{a}_0}{\text{a}_0}), \qquad (19)$$

де a_0 - процентний вміст сухої речовини в фосфогіпсі після першої фільтрації.

Кількість першого фільтрату $G_{ф1}$ (в кг) представляє собою суму кількостей продукційної фосфатної кислоти і оборотної кислоти:

$$G_{Ф1} = G_{ПРОД} + G_{ОБ.К}. \qquad (20)$$

Кількість другого фільтрату $G_{ô2}$, отриманого після першого промивання фосфогіпсу, визначається по різниці між кількістю розчину розбавлення до кількості оборотної фосфатної кислоти:

$$G_{\text{ф}2} = G_{\text{РР}} - G_{ОБОР}. \qquad (21)$$

Кількість третього фільтрату $G_{Ф3}$, отриманого після другого промивання фосфогіпсу і введеного на першу промивку, визначать виключенням кількості вологого фосфогіпсу, що направляється на першу промивку $G_{Г}^{0}$, з суми кількостей вологого фосфогіпсу, що отриманий після першого промивання $G'_{Г}$ і другого фільтрату:

$$G_{Ф3} = G_{Г}^{'} + G_{Ф2} - G_{Г}^{0}.$$

Оскільки: $G_{Г}^{0} = G_{Г}(n+1) - G_{Ф1}$ і $G'_{Г} = \dfrac{G_{Г} \cdot 100}{\text{a}_1}$,

то: $$G_{Ф3} = G_{Ф2} + \frac{G_{Г} \cdot 100}{\text{a}_1} - [G_{Г}(+1) - G_{Ф1}], \qquad (22)$$

де a_1 - вміст сухої речовини в фосфогіпсі після першого промивання.

Кількість четвертого фільтрату $G_{Ф4}$, отриманого після третього промивання фосфогіпсу , визначається за наступною формулою

Національний університет
водного господарства
та природокористування

$$G_{ф4} = G''_{Г} + G_{ф3} - G'_{Г} = \frac{G_{Г} \cdot 100}{a_2} + G_{ф3} - \frac{G_{Г} \cdot 100}{a_1}, \qquad (23)$$

де $G''_{Г}$ - кількість фосфогіпсу після другого промивання.

Об'єм екстракторів V за завданим часом взаємодії реагентів τ (визначають на основі дослідних даних). При годинному об'ємі продукційної пульпи Q (в $м^3$/ год) корисний об'єм екстракторів (в $м^3$):

$$V = Q \cdot \tau. \qquad (24)$$

Так як часовий об'єм продукційної пульпи:

$$Q = \frac{G_{П} m}{\gamma \cdot 100} = \frac{G'}{\gamma},$$

де m - годинна кількість витрачаю чого фосфату, кг/год.; γ - щільність реакційної пульпи, кг/$м^3$, то

$$V = \frac{G_{П} \cdot \tau \cdot m}{\gamma \cdot 100} = \frac{G'\tau}{\gamma}, \qquad (25)$$

де G' - годинна кількість пульпи, кг/год.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2.2.2. Приклад

Визначити витрату баштової та 93%-ної сульфатної кислоти для розкладу апатитового концентрату, що містить 51,5% CaO, якщо норма кислоти дорівнює 98% від стехіометричної кількості.

Розрахунок:

1. Витрата баштової сульфатної кислоти (концентрація 75% H_2SO_4) на розкладення 100кг апатитового концентрату за формулою (13) буде:

$$G'_{K} = \frac{1{,}75 \cdot 51{,}5 \cdot 0{,}98}{0{,}75} = 117{,}9 кг$$

чи

117,9.0,75=88,4*кг* моногідрату.

2. Витрата 93%-ної кислоти становить $\frac{88{,}4}{0{,}93} = 95 кг$.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2.3. Контрольні запитання

1. У чому полягає суть розкладу фторапатиту з утворенням фосфатної кислоти?
2. Опишіть хімічну модель процесу розкладу фторапатиту кислотами.
3. Обгрунтуйте найбільш оптимальний спосіб розкладу фторапатиту кислотами.
4. Охарактеризуйте електротермічний спосіб добування фосфатної кислоти з фосфату.
5. Складіть принципову схему сучасного виробництва фосфатної кислоти.
6. Назвіть способи збагачення сировини.
7. До яких типових процесів відноситься флотація?
8. Назвіть відходи виробництва фосфатної кислоти з фторапатиту.
9. Складіть функціональну схему виробництва фосфатної кислоти з фторапатиту.
10. Складіть операторну схему виробництва фосфатної кислоти з фторапатиту.
11. Складіть блокову схему виробництва фосфатної кислоти з фторапатиту.
12. Вкажіть основні параметри операції подрібнення фосфату.
13. Вкажіть основні параметри операції хімічного розкладу.
14. Вкажіть основні параметри операції виділення фосфатної кислоти.
15. Складіть схему промивання фосфогіпсу.
16. Що забезпечує процес промивання фосфогіпсу?
17. Що забезпечує часткове повернення фосфатної кислоти на операцію хімічного розкладу?
18. Що сприяє зміщенню рівноваги в бік добування цільових продуктів для реакції кислотного розкладання фторапатиту?
19. Назвіть основні параметри кислотного розкладу фторапатиту.
20. Вкажіть область використання фосфатної кислоти в народному господарстві.
21. Класифікацію фосфатних добрив.
22. Складіть функціональну схему виробництва суперфосфату.
23. Складіть операторну схему суперфосфату.
24. Складіть блокову схему суперфосфату.
25. Як визначається швидкість гетерогенних хімічних реакцій.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2.4. Варіанти для виконання контрольної роботи

Варіант 1 . Визначити витрату баштової і 93%-ої сульфатної кислоти для розкладу 10т апатитового концентрату, що вміщує 51,5% CaO, якщо норма кислоти дорівнює 98% від стехометричної кількості.

Варіант 2. Визначити масовий вихід пульпи, кількість рідкої фази в пульпі і кількість розчину розбавлення при сульфатнокислотній екстракції фосфорної кислоти із 100 кг апатитового концентрату, якщо відношення Р:Т (по вазі) пульпи дорівнює 2,5:1, гіпсове число дорівнює 1,6, а кількість речовин, які виділяються в газову фазу, дорівнює 5 кг і витрата сульфатної кислоти (насправді) складає 117,9 кг.

Варіант 3. Визначити кратність циркуляції пульпи і кількість сульфатної кислоти, що надходить в останній і передостанній екстрактори при сульфатнокислій екстракції фосфатної кислоти з апатитового концентрату, що містить 51,5% CaO. Концентрація SO_3 в рідкій фазі останнього екстрактора 2,5% і першого екстрактора 0,5%; відношення Р:Т в пульпі дорівнює 2,5:1, вихід продукційної пульпи складає 560 кг на 100 кг апатитового концентрату.

Варіант 4. Визначити кількість розчину розбавлення і циркулюючої пульпи при розкладі 1 т апатитового концентрату, що містить 3% флуору, якщо витрата 93%-ої сульфатної кислоти дорівнює 978,5 кг; гіпсове число 1,6; відношення Р:Т в пульпі 3:1; ступінь виділення флуору в газову фазу 20% від кількості його в сировині; кратність циркуляції пульпи дорівнює 6:1, а кількість випаруваної води в екстракторі складає 262 кг на 1 т апатиту.

Варіант 5. Розрахувати об’єм і число екстракторів, якщо кількість отриманої пульпи при екстракції фосфатної кислоти з апатитового концентрату складає 285,6 т/год; щільність пульпи γ=1,48 т/м^3, а час перебування пульпи в екстракторах дорівнює 5 год.

Національний університет водного господарства та природокористування

Варіант 6. Для отримання фосфатної кислоти з концентрацією 25% H_3PO_4 використовують фосфорит, що містить (в ваг.%):

P_2O_5 …….……..27,5

CaO ……..…..43,5

Флуор……..……....2,5

На розкладання подається 92,5%-на сульфатна кислота. Визначити (на 1 т фосфориту) за реакцією розкладу: витрату сульфатної кислоти.

Варіант 7. Розрахувати об'єм і число екстракторів, якщо кількість отриманої пульпи при екстракції фосфатної кислоти з апатитового концентрату складає 150 т/год; щільність пульпи γ=1,48 т/м^3, а час перебування пульпи в екстракторах дорівнює 5 год.

Варіант 8. Визначити витрату баштової і 93%-ої сульфатної кислоти для розкладання 15т апатитового концентрату, що вміщує 51,5% CaO, якщо норма кислоти дорівнює 98% від стехо-метричної кількості

Варіант 9. Для отримання фосфатної кислоти з концентрацією 25% H_3PO_4 використовують фосфорит, що містить (в ваг.%):

P_2O_5 …….……..27,5

CaO ……..…..43,5

Флуор……..……....2,5

На розклад подається 92,5%-на сульфатна кислота. Визначити (на 1 т фосфориту) за реакцєю розкладу: кількість фосфорної кислоти, що утворилася, та фосфогіпсу.

Варіант 10. Для отримання фосфатної кислоти з концентрацією 25% H_3PO_4 використовують фосфорит, що містить (в ваг.%):

P_2O_5 …….……..27,5

CaO ……..…..43,5

Флуор……..……....2,5

Національний університет водного господарства та природокористування

Варіант 11 . Визначити витрату баштової і 95%-ої сульфатної кислоти для розкладу 15т апатитового концентрату, що вміщує 51,5% CaO, якщо норма кислоти дорівнює 98% від стехо-метричної кількості.

Варіант 12. Визначити масовий вихід пульпи, кількість рідкої фази в пульпі і кількість розчину розбавлення при сульфатнокислотній екстракції фосфорної кислоти із 100 кг апатитового концентрату, якщо відношення Р:Т (по вазі) пульпи дорівнює 2,5:1, гіпсове число дорівнює 1,6, а кількість речовин, які виділяються в газову фазу, дорівнює 6 кг і витрата сульфатної кислоти (насправді) складає 127,9 кг.

Варіант 13. Визначити кратність циркуляції пульпи і кількість сульфатної кислоти, що надходить в останній і передостанній екстрактори при сульфатнокислій екстракції фосфатної кислоти з апатитового концентрату, що містить 40% CaO. Концентрація SO_3 в рідкій фазі останнього екстрактора 2,5% і першого екс-трактора 0,5%; відношення Р:Т в пульпі дорівнює 2,5:1, вихід продукційної пульпи складає 560 кг на 100 кг апатитового концентрату.

Варіант 14. Визначити кількість розчину розбавлення і циркулюючої пульпи при розкладі 2 т апатитового концентрату, що містить 3% флуору, якщо витрата 93%-ої сульфатної кислоти дорівнює 978,5 кг; гіпсове число 1,6; відношення Р:Т в пульпі 3:1; ступінь виділення флуору в газову фазу 20% від кількості його в сировині; кратність циркуляції пульпи дорівнює 6:1, а кількість випаруваної води в екстракторі складає 262 кг на 1 т апатиту.

Варіант 15. Розрахувати об’єм і число екстракторів, якщо кількість отриманої пульпи при екстракції фосфатної кислоти з апатитового концентрату складає 385,6 т/год; щільність пульпи γ=1,48 т/м^3, а час перебування пульпи в екстракторах дорівнює 5 год.

Варіант 16. Для отримання фосфатної кислоти з концентрацією 25% H_3PO_4 використовують фосфорит, що містить (в ваг.%):

Національний університет
водного господарства
та природокористування

P_2O_5 ……..27,5

CaO ……..…..43,5

Флуор……..……....2,5

На розкладання подається 82,5%-на сульфатна кислота. Визначити (на 1 т фосфориту) за реакцією розкладу: витрату сульфатної кислоти.

Варіант 17. Розрахувати об'єм і число екстракторів, якщо кількість отриманої пульпи при екстракції фосфатної кислоти з апатитового концентрату складає 250 т/год; щільність пульпи γ=1,48 т/м^3, а час перебування пульпи в екстракторах дорівнює 5 год.

Варіант 18. Визначити витрату баштової і 93%-ої сульфатної кислоти для розкладання 40т апатитового концентрату, що вміщує 51,5% CaO, якщо норма кислоти дорівнює 98% від стехо-метричної кількості

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Варіант 19. Для отримання фосфатної кислоти з концентрацією 25% H_3PO_4 використовують фосфорит, що містить (в ваг.%):

P_2O_5 ……..27,5

CaO ……..…..43,5

Флуор……..……....2,5

На розклад подається 94,5%-на сульфатна кислота. Визначити (на 1 т фосфориту) за реакцією розкладу: кількість фосфорної кислоти, що утворилася, та фосфогіпсу.

Варіант 20. Для отримання фосфатної кислоти з концентрацією 25% H_3PO_4 використовують фосфорит, що містить (в ваг.%):

P_2O_5 ……..27,5

CaO ……..…..43,5

Флуор……..……....2,5

Варіант 21. Для отримання фосфатної кислоти з концентрацією 25% H_3PO_4 використовують фосфорит, що містить (в ваг.%):

P_2O_5 ……..27,5

Національний університет
водного господарства
CaO ……..…..43,5
Флуор……..……....2,5

На розкладання подається 96,5%-на сульфатна кислота. Визначити (на 1 т фосфориту) за реакцією розкладу: витрату сульфатної кислоти.

Варіант 22. Розрахувати об'єм і число екстракторів, якщо кількість отриманої пульпи при екстракції фосфатної кислоти з апатитового концентрату складає 190 т/год; щільність пульпи γ=1,48 т/м^3, а час перебування пульпи в екстракторах дорівнює 5 год.

Варіант 23. Визначити витрату баштової і 96%-ої сульфатної кислоти для розкладання 5т апатитового концентрату, що вміщує 50,5% *CaO*, якщо норма кислоти дорівнює 98% від стехіо-метричної кількості

Варіант 24. Розрахувати об'єм і число екстракторів, якщо кількість отриманої пульпи при екстракції фосфатної кислоти з апатитового концентрату складає 160 т/год; щільність пульпи γ=1,48 т/м^3, а час перебування пульпи в екстракторах дорівнює 5 год.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Варіант 25. Визначити масовий вихід пульпи, кількість рідкої фази в пульпі і кількість розчину розбавлення при сульфатнокислотній екстракції фосфорної кислоти із 200 кг апатитового концентрату, якщо відношення Р:Т (по вазі) пульпи дорівнює 2,5:1, гіпсове число дорівнює 1,6, а кількість речовин, які виділяються в газову фазу, дорівнює 5 кг і витрата сульфатної кислоти (насправді) складає 117,9 кг.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

ЗАВДАННЯ 3
ВИЗНАЧЕННЯ УМОВ АВТОМАТИЧНОГО РЕГУЛЮВАННЯ БЕЗПЕРЕРВНОГО ПРОЦЕСУ ОСАДЖЕННЯ СОЛЕЙ МЕТАЛІВ ЗА ЗНАЧЕННЯМ *pH* ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА

3.1. Загальні положення про автоматичне регулювання безперервного процесу осадження за значенням pH

Розробка процесів отримання нових хімічних продуктів методами хімічного осадження чи перехід існуючих підприємств з періодичних на безперервні або напівбезперервні процеси з автоматичним регулюванням параметрів, потребують вирішення ряду питань, які стосуються користування pH як параметра технологічного процесу осадження осаду змінного складу, наприклад:

1) можливість автоматичного регулювання процесу за вибраним значенням pH ;
2) вибір точки регулювання;
3) визначення фізико-хімічних умов отримання осаду з попередньо заданими складом і властивостями.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Відомі методи дослідження, які використовуються при розробці систем автоматичного регулювання параметрів різних технологічних процесів, не дозволяють з достатньою повнотою вирішувати основні питання регулювання pH, які пов’язані з особливостями хімічної взаємодії, включаючи вторинні реакції в системах з осадом.

Розробку питань автоматичного регулювання за значенням pH процесу осадження можна значно полегшити при використанні загальних закономірностей, характерних для осаду змінного складу.

Фізико-хімічне дослідження систем зручно вести з використанням методу потенціометричного титрування, яке дозволяє спостерігати за ходом хімічної взаємодії і умовами регулювання pH як параметра процесу. Цей метод, який використовується в хімічному аналізі для визначення складу сполучень і в техніці знезараження та нейтралізації стічних вод для визначення питань регулювання pH кислотно-основних систем, був використаний для вирішення задач отримання хімічного осаду із заданими властивостями і складом.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Одним із фізико-хімічних чинників, які знижують чутливість системи до регулювання параметра pH, є наявність буферної дії розчину, який проявляється в протидії зміни pH при додаванні кислоти або лугу і яке приводить до збою в системі регулювання.

Кількість буферної дії розчину за Ван-Слайком (1922р.) виражається його буферною ємністю. В диференціальній формі буферна ємність визначається співвідношенням

$$\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH} \qquad (1)$$

де da *і* db -- відповідно кількість сильної кислоти або сильної основи (моль/л), необхідна для зміни pH на величину dpH.

Для дослідження процесу регулювання pH частіше використовується обернене відношення, назване Чапліним (1950р.) буферним індексом. Його визначають за співвідношенням

$$\sigma = \frac{\Delta pH}{\Delta \varphi} \qquad (2)$$

Національний університет
водного господарства
та природокористування

де $\Delta\varphi$ -- кількість регулюючого реагенту , яке витрачається на 1 л розчину для заданої зміни pH.

Чим більша величина буферного індексу, тим більша чутливість системи до добавлення реагенту.

Зміни буферного індексу в процесі осадження, представлені у вигляді диференціальної кривої на рис.1, дозволяють робити висновки про швидкість зміни pH у системі, кількісно характеризуючи одну із важливих умов її регулювання.

Основні питання, пов’язані із регулюванням системи, можуть бути вирішені при сукупному розгляді хімічної взаємодії за кривими титрування в простій і диференціальній формах.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

3.2. Порядок виконання завдання

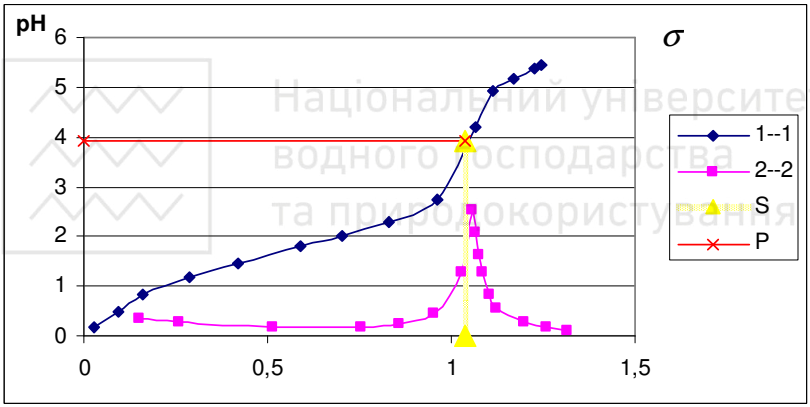
1. Побудувати криву потенціометричного титрування в системі координат pH-$V_{10\%H2SO4\ (NaOH)}$, мл/л.

2. Розрахувати буферний індекс за співвідношенням

$$\sigma = \frac{\Delta pH}{\Delta \varphi}$$

3. Побудувати диференціальну криву потенціометричного титрування в координатах $\sigma - V_{10\%H2SO4\ (NaOH)}$, мл/л.

4. Порівняти криву буферної інтенсивності з кривою потенціометричного титрування та визначити точку оптимального регулювання системи за значенням pH (див. рис.1).



Об`єм 10% NaOH , мл/л

Рис.4. Вибір оптимальних умов автоматичного регулювання *pH* процесу хімічного осадження в системі $FeCl_3$-H_2O:
1-1 – крива потенціометричного титрування; 2-2 – диференціальна крива потенціометричного титрування; *S* – очікувана крива змін в навантаженні системи; *P* – очікувана крива регулювання значень *pH*; *α* - точка еквівалентності системи; *K* – точка оптимального регулювання системи за значенням *pH*

Національний університет
водного господарства
та природокористування

3.3. Приклад

1. Побудуємо криву потенціометричного титрування за даними таблиці 1.

Таблиця 5

Дані для побудови кривої потенціометричного тирування

$V_{10\%\ NaOH}$, мл	pH	σ
0	0,5	0
5	0,5	0,1
10	0,6	0,02
13	0,8	0,06
15	0,9	0,05
16,6	1	0,0625
17,5	2,8	1,5
17,9	3,0	2,6
18,95	5,7	1,88
19	11,3	1,6

Національний університет
водного господарства
та природокористування

2. Визначаємо за формулою 1 величину буферного індексу

Наприклад, $\sigma_1 = \frac{0,5}{5} = 0,1$;

$$\sigma_2 = \frac{0,1}{5} = 0,02 .$$

3. За даними таблиці 5 будуємо диференціальну криву потенціометричного титрування.

Національний університет
водного господарства
природокористування

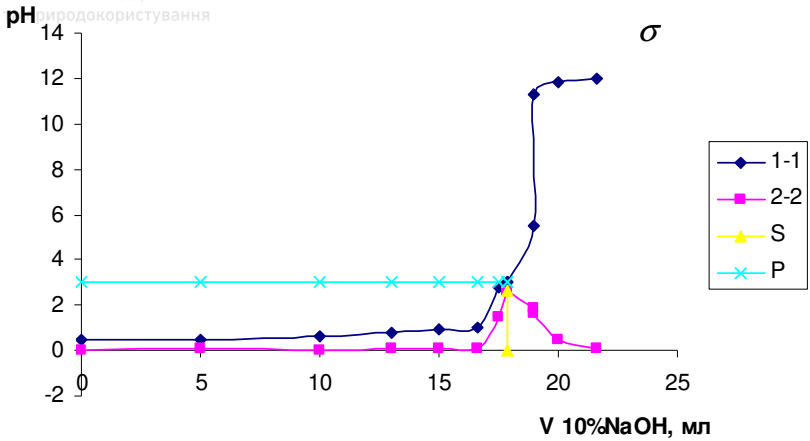


Рис.5. Вибір оптимальних умов автоматичного регулювання *pH* процесу хімічного осадження в системі $FeCl_3$-H_2O:
1-1 – крива потенціометричного титрування; 2-2 – диференціальна крива потенціометричного титрування; *S* – очікувана крива змін в навантаженні системи; *P* – очікувана крива регулювання значень *pH*; *α* - точка еквівалентності системи; *К* – точка оптимального регулювання системи за значенням *pH*

4. Будуємо очікувану криву змін в навантаженні системи. (див. рис.4.- крива *S*).

5. Будуємо очікувану криву регулювання значення pH. (див. рис.4. крива *P*).

6. Визначаємо точку *К* – точку оптимального регулювання системи за значенням pH (див. рис.5.).

Національний університет
водного господарства
та природокористування

3.4. Контрольні запитання

1. В чому полягає суть хімічного осадження йонів металів водного середовища?
2. В чому полягає суть очищення вод хімічним осадженням?
3. Що ви розумієте під розчинністю та які чинники на неї впливають?
4. Від яких чинників і як залежить добуток розчинності? Що можна обчислити, знаючи добуток розчинності речовини?
5. Обчисліть розчинність фториду кальцію за 298 К в чистій воді, 0,01М водному розчині фториду натрію і),001М водному розчині перхлорату кальцію. Добуток розчинності фториду кальцію у воді за 298 К дорівнює $4{,}9 \cdot 10^{-11}$ $моль^3/дм^3$.
6. Як ці основні закономірності осадження осадів з водних розчинів ви знаєте?
7. Як впливають на процес осадження природа і концентрація осаджувача, температура, pH середовища і перемішування?
8. Які чинники і як впливають на процес осадження металів цементацією?
9. Як здійснюється електролітичне осадження металів з водних розчинів?
10. Під час усунення карбонатної твердості води додаванням гашеного вапна утворюються гідроксид кальцію і гідроксид магнію. Чому утворюється гідроксид магнію, а не карбонат? Обчисліть витрати гашеного вапна на зм'якшення води, якщо в ній міститься 0,01М $Ca(HCO_3)_2$ і 0,015М $Mg(HCO_3)_2$.
11. Обчислити розчинність CaCO3 у чистій воді. в 0,05М розчині $MgCI_2$ і в 0,05М розчині Na_2SO_4.
12. Обчислити розчинність $CaSO_4$ за 20-25^{0}C в 0,05М розчині $MgSO_4$ з урахуванням коефіцієнта активності ($ДР_{CaSO4}=6{,}26 \cdot 10^{-5}$).
13. Охарактеризуйте основні хімічні дослідження перебігу хімічного осадження осадів змінного складу.
14. Вкажіть основні положення досліджень методом потенціометричного титрування.
15. Як визначається буферна ємкість водного середовища?
16. Що називають буферним індексом?

Національний університет
водного господарства
та природокористування

17. Який показник дозволяє кількісно охарактеризувати швидкість зміни pH в системі?
18. Які основні питання, що пов’язані з регулюванням pH системи можуть бути вирішені по кривим титрування в простій і диференціальній формах?
19. Що забезпечує регулювання pH водного середовища при хімічному осадженні йонів металів?
20. Вкажіть основні параметри хімічного осадження йонів металів з водного розчину.
21. Які вторинні реакції відбуваються при хімічного осадження йонів металів з водного розчину.
22. Назвіть апарати, які забезпечують хімічного осадження йонів металів з водного розчину.
23. Що входить до системи автоматизації реакції для хімічного осадження йонів металів з водного розчину.
24. Назвіть основні технологічні показники, що характеризують швидкість хімічного осадження йонів металів з водного розчину.
25. Як визначити мольне співвідношення реагентів та що означає стехіометрична норма реагенту?

Національний університет водного господарства та природокористування

Національний університет
водного господарства
та природокористування

3.5. Варіанти для виконання контрольної роботи

Таблиця 6.

Варіант 1		Варіант 2		Варіант 3		Варіант 4		Варіант 5	
V 10% H_2SO_4, мл	pH	V 10% H_2SO_4, мл	pH	V 10% H_2SO_4, мл	pH	V 10% NaOH, мл	pH	V 10% NaOH, мл	pH
0	12,4	0	12,4	0	10	0	0,7	0	-1
5	11,9	1	11,5	2,25	9	10	0,8	50	-0,3
7,5	11,5	2,2	10,5	2,75	8	20	0,85	59	0
10	11,1	3	9,9	2,87	7,5	30	0,9	62	0,2
12,5	10,5	4	9,3	4,37	7,15	50	2,1	64	0,4
15	9,8	4,7	8,2	5	6,5	75	4	65	0,55
16,5	9,3	5	7,5	6,62	6,1	84	5	66	1,5
17,5	8,2	5,7	6,6	8,25	5	87,5	7,25	67	3
17,75	7	7	6,2	8,75	2,75	90	9	68	8
20,5	4,6	7,8	5,8	10	2,15	93	10	70	9,9
23,75	4,2	9,1	4,4	11,62	1,9	100	10,5	74,5	10,95
25	4,1	10	2,2	-	-	-	-	-	-

Варіант 6		Варіант 7		Варіант 8		Варіант 9		Варіант 10	
V 10% NaOH, мл	pH	V 10% NaOH, мл	pH	V 10% NaOH, мл	pH	V 10% NaOH, мл	pH	V 10% H_2SO_4, мл	pH
0	10,5	0	0,2	0	0,3	0	0,5	0	-0,9
0,65	9,5	35	0,4	160	0,5	16,6	1	40	0
1,5	8	41,5	1	170	0,75	18,95	5,7	130	0,95
2	7,25	44	3	180	1	19	11.3	150	2
3	6,1	44	5	190	1,2	20	11,8	151	2,6
4	5,35	44	9	200	1,8	21,6	12	151	4,2
4	4,8	44,5	10,9	210	2,5	-	-	-	-
4,15	4,15	46,5	11	230	7,4	-	-	-	-
4,5	3,9	50	11,4	240	11,4	-	-	-	-
4,9	3,7	-	-	-	-	-	-	-	-

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Таблиця 6.

Варіант 11		Варіант 12		Варіант 13		Варіант 14		Варіант 15	
V 10% H_2SO_4, мл	pH	V 10% H_2SO_4, мл	pH	V 10% H_2SO_4, мл	pH	V 10% NaOH, мл	pH	V 10% NaOH, мл	pH
0	12,4	0	12,4	0	10	0	0,7	0	-1
6	11,9	2	11,5	3,25	9	11	0,8	51	-0,3
8,5	11,5	3,2	10,5	3,75	8	21	0,85	60	0
11	11,1	4	9,9	3,87	7,5	31	0,9	63	0,2
13,5	10,5	5	9,3	5,37	7,15	51	2,1	65	0,4
16	9,8	5,7	8,2	6	6,5	76	4	66	0,55
17,5	9,3	6	7,5	7,62	6,1	85	5	67	1,5
18,5	8,2	6,7	6,6	9,25	5	88,5	7,25	68	3
18,75	7	8	6,2	9,75	2,75	91	9	69	8
21,5	4,6	8,8	5,8	11	2,15	94	10	71	9,9
24,75	4,2	10,1	4,4	12,62	1,9	101	10,5	75,5	10,95
26	4,1	11	2,2	-	-	-	-	-	-

Варіант 16		Варіант 17		Варіант 18		Варіант 19		Варіант 20	
V 10% NaOH, мл	pH	V 10% NaOH, мл	pH	V 10% NaOH, мл	pH	V 10% NaOH, мл	pH	V 10% H_2SO_4, мл	pH
0	10,5	0	0,2	0	0,3	0	0,5	0	-0,9
1,65	9,5	36	0,4	161	0,5	17,6	1	41	0
2,5	8	42,5	1	171	0,75	19,95	5,7	131	0,95
3	7,25	45	3	181	1	20	11.3	151	2
4	6,1	45	5	191	1,2	21	11,8	152	2,6
5	5,35	45	9	201	1,8	22,6	12	152	4,2
5	4,8	45,5	10,9	211	2,5	-	-	-	-
5,15	4,15	47,5	11	231	7,4	-	-	-	-
5,5	3,9	51	11,4	241	11,4	-	-	-	-
5,9	3,7	-	-	-	-	-	-	-	-

Національний університет
водного господарства
та природокористування

Варіант 21		Варіант 22		Варіант 23		Варіант 24		Варіант 25	
V 10% NaOH, мл	pH	V 10% NaOH, мл	pH	V 10% NaOH, мл	pH	V 10% NaOH, мл	pH	V 10% H_2SO_4, мл	pH
0	10,5	0	0,2	0	0,3	0	0,5	0	-0,9
1,65	9,5	36	0,4	161	0,5	17,6	1	51	0
2,5	8	42,5	1	174	0,75	19,95	5,7	140	0,95
3	7,25	45	3	181	1	20	11.3	160	2
4	6,1	45	5	191	1,2	22	11,8	161	2,6
5	5,35	45	9	205	1,8	22,6	12	161	4,2
5	4,8	45,5	10,9	211	2,5	-	-	-	-
5,15	4,15	47,5	11	231	7,4	-	-	-	-
5,5	3,9	51	11,4	246	11,4	-	-	-	-
5,9	3,7	-	-	-	-	-	-	-	-

Національний університет
водного господарства
та природокористування

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Громогласов А.А., Копилов А.С., Пильщиков А.П. Процессы и аппараты химической технологи. - М.: Энергоиздат, 1990.

2. Касаткин А.Г. Основы процессов химической технологии.- М.: Химия, 1967.

3. Борисов Г.С., Бросков В.П., Дитмерский Д.Ю. та ін. Основные процессы и аппараты химической технологии. (Пособие по проектированию. Под ред. Д.И. Дитмерского, 2-е изд. перераб. и дополн). - М.: Химия, 1991.

4. Гордин И.В., Манусова Н.Б., Смирнов Д.Н. Оптимизация химико-технологических систем очистки промышленных сточных вод. - Л.: Химия, 1977.

5. Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Перов В.Л. Математические основы автоматизованного проектирования химических производств. - М.: Химия, 1979.

Національний університет
водного господарства
та природокористування

6. Яцков М.В., Корчик Н.М., Мисіна О.І. Навчальний посібник „Типові технологічні процеси і об'єкти". - Рівне: РДТУ, 2004.

7. Корчик Н.М.Яцков М.В.Мисіна О.І. Способи очищення стічних вод виробництва друкованих плат від органічних домішок. Деклараційний патент України на винахід №35505А, від 03.05.2001р.

8. Корчик Н.М. Нестер Л.А. Шугайлов В.С. Спосіб відновлення міднохлоридного травильного розчину в діафрагмовому електролізері. Деклараційний патент України на винахід №48449А, від 04.03.2002р.

9. Корчик Н.М., Бухальская Ю.Г., Омельчук В.П Спосіб комплексного очищення висококонцентрованих стічних вод. Патент України №72677UA C 02 F 9/00, від 15.03.2005.

Національний університет
водного господарства
та природокористування