

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

С.А. Концевой, А.В. Лапінський, Ю.М. Феденко, Г.В. Кримець

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ ТА НЕОРГАНІЧНИХ ПРОДУКТІВ ПРАКТИКУМ

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра
за освітньою програмою «Хімічні технології та інженерія»
спеціальності G1 Хімічні технології та інженерія

Електронне мережне навчальне видання

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2026

УДК 661.152(075.8)

K15

Укладачі:

Концевой Сергій Леонідович, кандидат технічних наук, доцент

Лапінський Андрій Вікторович, кандидат технічних наук, старший викладач

Феденко Юрій Миколайович, кандидат технічних наук, старший викладач

Кривець Григорій Володимирович, кандидат технічних наук, старший викладач

Рецензент: *Бик М.В.* кандидат технічних наук, доцент кафедри технології електрохімічних виробництв

Відповідальний редактор *Концевой А.Л.*, доцент, кандидат технічних наук

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол №4 від 05 лютого 2026р.)*

*за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету
(протокол №1 від 26 січня 2026 р.)*

Концевой С.А.

K15 Хімічні технології мінеральних добрив та неорганічних продуктів: Практикум [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня бакалавра за освіт.

програмою «Хімічні технології та інженерія» спец. G1 Хімічні технології та інженерія / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: С.А. Концевой, А.В. Лапінський, Ю.М. Феденко, Г.В. Кривець.. – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2026. 74 с.

Матеріал, викладений в електронному навчальному виданні, забезпечує повноцінне проведення практичних занять, при цьому студенти мають виконувати завдання викладача індивідуально за різними вихідними даними. Розрахунок рівноважного ступеня перетворення, матеріальних і теплових балансів, габаритів окремих апаратів реалізується як з використанням калькуляторів, так і персональних комп'ютерів. Виконання розрахунків конкретних технологічних процесів сприятиме розвитку інженерного, аналітичного і творчого мислення у майбутніх бакалаврів, набуття ними системних та професійних компетенцій.

УДК 661.152(075.8)

Реєстр. № НП 24/25-553. Обсяг 3 авт. арк.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Берестейський, 37, м. Київ, 03056

<https://kpi.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

© С.А. Концевой, А.В.Лапінський, Феденко Ю.М., Кривець Г.В. 2026

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2026

З М І С Т

1 Розрахунки спалювання природного газу і фіксації азоту.....	4
2 Розрахунки конверсії метану і карбону (II) оксиду	8
3 Розрахунки очищення технологічного газу від CO ₂ гарячим розчином поташу.....	10
4 Розрахунок очищення газу від карбону (IV) оксиду розчином моноетаноламіну.....	15
5 Розрахунок синтезу аміаку.....	18
6 Розрахунки окремих стадій виробництва неконцентрованої нітратної кислоти.....	21
7 Розрахунок утворення кислоти в холодильнику-конденсаторі.....	24
8 Розрахунок стадії нейтралізації виробництва нітрату амонію.....	28
9 Розрахунок відділення синтезу карбаміду.....	33
10 Розрахунок одержання вапна та його гасіння у виробництві соди.....	42
11 Розрахунок матеріального балансу виробництва простого суперфосфату.....	48
12 Розрахунок реактору каталітичного окиснення сірчистого газу.....	58
13 Розрахунок матеріального балансу синтезу аміаку.....	62
14 Розрахунки виробництва карбамідо-аміачної суміші (КАС).....	70
Список рекомендованої та використаної літератури	74

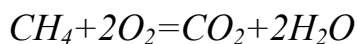
Всі розрахунки виконуються в Excel студентами індивідуально за варіантом, що визначається останньою цифрою залікової книжки № (якщо 0, то варіант №=10). Можливе варіювання тем практичних занять, враховуючи наявність 7-8 занять у семестрі; заміна завдання при виявленні плагіату; побажання студентів щодо окремих тем практикуму.

1 Розрахунки спалювання природного газу і фіксації азоту

Виконання вступного заняття базується на знаннях і вміннях, отриманих студентами при вивченні ЗХТ.

1. Виконати розрахунок спалювання $100+10N_2$ м³ природного газу (для спрощення містить тільки метан) при надлишку кисню проти стехіометрії $15+0,25N_2$ %: визначити витрату повітря і склад димового газу (продуктів горіння). Скласти таблицю матеріального балансу – надходження і витрата (компонент, м³, %об., кг, %мас.).

Рекомендація: розрахунок проводити спочатку згідно стехіометрії реакції повного окиснення метану



за об'ємами учасників реакції, потім зробити перерахунок на масу, пам'ятаючи, що густина газу, кг/м³, при нормальних умовах дорівнює молярній масі поділеної на молярний об'єм (22,4).

$$\text{Об'єм азоту з повітрям: } VN_2 = VO_2 \cdot 0.79 / 0.21$$

2. Визначити у першому наближенні (без уточнення теплоємності газової суміші) теоретичну температуру паливного газу t , якщо вихідна температура природного газу і повітря дорівнює 293 К, теплотворна здатність палива дорівнює 31000 кДж/м³ і середня теплоємність метано-повітряної суміші і продуктів спалювання в першому наближенні дорівнює 36 кДж/(кмоль·К). Процес розглядати як адіабатичний.

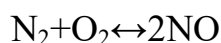
Розрахунок фізичної теплоти потоків здійснювати за температури t у °С: $Q_{\text{фіз}} = n \cdot C_p \cdot t$. Звернути увагу на розмірності кількості і теплоємності газів – складові (статті) теплового балансу повинні мати розмірність кДж. Нагадаємо, що теплоємність — це кількість теплоти, яку треба підвести до одиниці кількості речовини для її нагріву на один градус. При цьому зміна на 1 °С відповідає зміні на 1 К, або просто на 1

градус. Отже теплоємність суміші $36 \text{ кДж}/(\text{кмоль}\cdot\text{град.}) = 36 \text{ кДж}/(\text{кмоль}\cdot\text{K}) = 36 \text{ кДж}/(\text{кмоль}\cdot^\circ\text{C})$.

$$n \cdot C_p \cdot t + V n_2 \cdot 31000 = n \cdot C_p \cdot tk$$

$$tk = t + V n_2 \cdot 31000 / (n \cdot C_p)$$

3 Для реакції фіксації азоту киснем



розрахувати рівноважну концентрацію N оксиду азоту (II), кисню і азоту при розрахованій температурі паливного газу T . Вихідні концентрації кисню і азоту прийняти за даними статті “витрата” за пунктом 1. Константа рівноваги реакції синтезу оксиду азоту (II) визначається співвідношенням:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}})^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2}} = \frac{(N_{\text{NO}})^2}{N_{\text{N}_2} N_{\text{O}_2}} \quad (1.1)$$

Залежність константи рівноваги реакції фіксації азоту від температури (T – у градусах К):

$$\lg K_p = -\frac{9452}{T} + 1.084.$$

Рекомендація 1: розрахунок провести за рівноважним ступенем перетворення x_p за киснем (реагент у нестачі); N_i – молярні (об’ємні) частки компонентів:

$$X_p = (N_{\text{поч O}_2} - N_{\text{O}_2}) / N_{\text{поч O}_2}, \text{ звідки рівноважна концентрація кисню } N_{\text{O}_2} = N_{\text{поч O}_2} - N_{\text{поч O}_2} \cdot X_p. N_{\text{N}_2} = N_{\text{поч N}_2} - N_{\text{поч O}_2} \cdot X_p.$$

Виразити рівноважні молярні частки N_i (для газів дорівнюють об’ємним часткам) учасників реакції через їх початкову (вихідну) концентрацію і ступінь перетворення за киснем, точніше за виразом $N_{\text{поч}} \cdot X_p$ – кількість кисню, що вступила в реакцію на момент настання рівноваги. Отже, рівноважна концентрація оксиду азоту (II), частка об., дорівнює: $N_{\text{NO}} = 0 + 2 \cdot N_{\text{поч O}_2} \cdot X_p$

Підставити отримані вирази у рівняння (1.1) і записати як:

$$(2 * N_{\text{поч}O_2} * X_p)^2 / ((N_{\text{поч}O_2} - N_{\text{поч}O_2} * X_p) * (N_{\text{поч}N_2} - N_{\text{поч}O_2} * X_p)) - K_p = 0 \quad (1.2)$$

і вирішити (1.2) відносно X_p за допомогою надбудови «Підбір параметрів».

У Windows 10: На вкладці Дані у групі Знаряддя даних натисніть кнопку Аналіз "якщо" та виберіть пункт Підбір параметра.

Старі версії MS: Ввійти в меню Сервіс, надбудова «Підбір параметра».

Англомовні версії Ексель – Goal Seek: From the tabbed interface:

Choose Tools - Goal Seek.

Розрахунок X_p в середовищі Excel полягає в наступному:

- розрахувати в окремих комірках спочатку $LgK_p = f(T)$, потім (наприклад, A15) значення константи рівноваги: $K_p = 10^{LgK_p}$.

- записати в будь-яку комірку (наприклад B15) після знаку «=» ліву частину рівняння (1.2) з посиланням на комірку з розрахованим K_p (A15). Використати при цьому (посилання) адресу порожньої комірки під значення X_p , що треба знайти (наприклад, C15).

- встановити курсор на комірці B15.

З'являється діалогове вікно: «Встановити в комірку» - посилання на комірку, в якій записана ліва частина рівняння (4.2) – B15, «Значення:» ввести з клавіатури 0, «Змінюючи значення комірки» - посилання на порожню комірку, де буде видано рішення (адреса комірки значення X_p , – C15), натиснути кнопку ОК.

При зміні початкових даних або точності розрахунку повторити знову процедуру підбору параметра, при цьому рекомендуємо очищати комірку X_p .

Увага! При запису в Excel типова помилка: некоректний запис знаменника. Вірно, якщо увесь вираз знаменника після знаку «/» розміщується в дужках.

Звісно, значення має бути позитивним в межах 0,01-0,999.

В деяких випадках для підвищення точності розрахунку треба виконати наступне.

Старі версії MS: «Сервіс, Параметри, Обчислення», відзначити «ітерації», змінити «Відносна похибка:» на 0,000001, наприклад.

У Windows 10: «Файл, Параметри, Формули, Включить ітеративні обчислення, граничне число ітерацій – збільшити до 200, відносна похибка – змінити на 0,000001»

В принципі рівняння (1.1) є другого порядку і має аналітичне рішення, але застосування надбудови Підбір параметру значно спрощує розрахунок.

Рекомендація 2. Існує інший спрощений метод розрахунку рівноважного складу. За значеннями константи рівноваги і складу вихідної суміші (для повітря $C_{N_2} = 78,09\%$, $C_{O_2} = 20,8\%$, решта аргон і домішки) розраховують рівноважну концентрацію (%об) оксиду (II) азоту Y , яка є достатньо малою (невеликі значення x). З наступного виразу легко отримати y .

$$Kp = Y^2 / [(78,09 - 0,5x)(20,8 - 0,5x)] \approx Y^2 / 1646$$

Стосовно задачі, що розглядається, необхідно врахувати відмінність складу суміші за азотом і киснем – вихідні концентрації кисню і азоту прийняти за даними статті “витрата” за пунктом 1.

Наведені вище методи розрахунку рівноважного складу застосовують до 2500 К – вище цієї температури відбувається дисоціація азоту і кисню.

4. Розрахувати концентрацію стабільної форми NO_2 у розмірності mg/m^3 і порівняти з ГДК=0,085 mg/m^3 . Чи необхідно очищати від оксидів азоту або розсіювати через трубу паливний газ з метою дотримання екологічних норм? Підказка: $O_2 + N_2 = 2NO$

$n_{\text{кмоль } O_2} \cdot X_p \cdot 2 = n_{\text{кмоль } NO}$; X_p – за киснем; $n_{\text{кмоль } O_2} = m_{O_2} / 32 = V_{O_2} / 22.4$

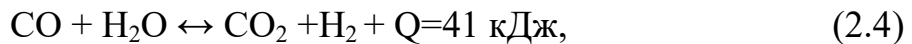
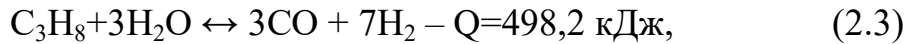
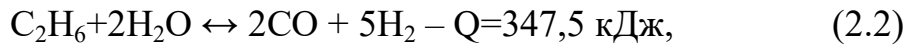
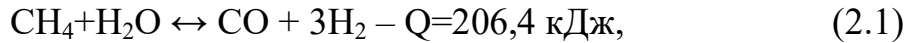
в повітрі $NO + 0,5 O_2 = NO_2$

$n_{\text{кмоль } NO} = n_{\text{кмоль } NO_2}$

$n_{\text{кмоль } NO_2} \cdot 46 = m_{NO_2} \rightarrow *1000 * 1000 = mg \rightarrow / \text{заг. об'єм суміші} = mg/m^3$.

2 Розрахунки конверсії метану і карбону (II) оксиду

1. Для реакцій парової конверсії природного газу (ПГ):



розрахувати об'єми всіх компонентів на виході, м^3 , та склад вологого і сухого конвертованого газу, %об. Скласти таблицю матеріального балансу (надходження і витрати) – м^3 , %об., кг, %мас.

Вихідні дані:

- об'єм ПГ (V_0) на конверсію $100 + 5N_0$, м^3 ;
- його склад, %:
 $\text{C}_2\text{H}_6 - 3 + 0,01N_0$; $\text{C}_3\text{H}_8 - 1 + 0,01N_0$; азот $- 0,5 + 0,01N_0$; решта - метан.
- ступінь перетворення метану за реакцією (2.1) дорівнює $x = 0,67 + 0,002N_0$;
- ступінь перетворення CO за реакцією (2.4) дорівнює $y = 0,49$;
- співвідношення пара/газ $N = 3,5 + 0,01N_0$;
- гомологи метану конвертуються повністю.

*Рекомендуємо починати розрахунки за об'ємами вихідних компонентів, що прореагували. Якщо ступінь перетворення за метаном $x = (V_0 - V) / V_0$, то $V = V_0 - V_0 * x$. Вираз $V_0 * x$ – об'єм вихідного компонента (метану), що вступив у реакцію. Через цей вираз з врахуванням стехіометрії реакції розраховують об'єм продуктів реакції. Вихідна (для розрахунку за реакцією (2.4)) кількість CO визначається за реакціями (2.1-2.3). Створити таблицю матбалансу (м^3 , %об., кг, %мас): надходження і витрати за ступенем перетворення за метаном. Розрахунки за реакцією (2.4) ведуться за ступенем перетворення CO $y = 0,49$. Залишкова кількість CO вноситься до статті витрат. Об'єм CO, що вступив у реакцію*

визначає об'єм утворених водню і діоксиду карбону та витраченої водяної пари за реакцією (2.4). Доповнити таблицю матбалансу (м^3 , %об., кг, %мас): витрати₂ за ступенем перетворення за CO. Правильність розрахунки: маса «всього» для надходження, витрати₁ і витрати₂ співпадають; об'єм витрат₁ більше об'єму надходжень; об'єм витрат₁ дорівнює об'єму витрат₂.

2. За результатами матеріального балансу розрахувати витрату паливного природного газу $V_{\text{пг}}$ на компенсацію ендоефектів та обігрів труб з каталізатором для забезпечення температури конвертованого газу на виході з реактора $t_{\text{вих}}=820+2N_0$, °C. Скласти таблицю теплового балансу – надходження (прихід); витрата; кДж, %.

Вихідні дані:

- початкова температура парогазової суміші $t_{\text{вх}}=400+2N_0$, °C;
- теплотворна здатність природного газу дорівнює 37000 кДж/ м^3 ;
- середня теплоємність вихідної (початкової) парогазової суміші $c_{\text{рвх}}=37,84$ кДж/(кмоль·K);
- середня теплоємність конвертованого газу $c_{\text{рвих}}=34,72$ кДж/(кмоль·K)
- середня теплоємність димових газів $c_{\text{рдг}}=33,6$ кДж/(кмоль·K) при температурі $t_{\text{дг}}=950$ °C. Їх кількість, м^3 , дорівнює $12 \cdot V_{\text{пг}}$.

З рівняння теплового балансу трубчастої печі (нехтуємо фізичною теплотою природного газу на спалювання):

$$Q_{\text{физвхпгс}}+Q_4+Q_{\text{гориніа}}= Q_{\text{физконвгаз}}+Q_1+Q_2+Q_3+Q_{\text{дымгаз}}$$

$$V_{\text{пгсвх}}/22,4 \cdot c_{\text{рвх}} \cdot t_{\text{вх}}+V_{\text{COreact}}/22,4 \cdot 41000+V_{\text{пг}} \cdot 37000=$$

$$Q_{\text{физконвгаз}}+Q_1+Q_2+Q_3+12 \cdot V_{\text{пг}}/22,4 \cdot c_{\text{р}} \cdot t_{\text{дг}}$$

визначаємо об'єм паливного природного газу $V_{\text{пг}}$, м^3 .

$$V_{\text{пгсвх}} = V_0 + V_{\text{вод.парі}}$$

Значення $Q_{\text{физконвгаз}}+Q_1+Q_2+Q_3$ – визначаємо за зразком лівої частини рівняння, а саме $Q_{\text{физвхпгс}}+Q_4$.

$V_{CO_{react}}$ – об'єм CO , що вступив у реакцію (2.4).

Рекомендації стосовно використання значень теплоємності – див. практичне заняття 1. Нагадуємо, що розмірність теплового ефекту кДж/моль, а в розрахунках теплового балансу використовуйте кДж/кмоль (в 1000 раз більші значення). Ефект екзотермічних реакцій відносять до статті надходження (прихід), а ендотермічних реакцій – у витрати.

3 Розрахунки очищення технологічного газу від CO_2 гарячим розчином поташу

Загальні відомості. Очищення технологічного газу багатотоннажного синтезу аміаку (1360 т/добу) гарячим розчином поташу в насадковому абсорбері базується на швидкій хімічній реакції:



і відбувається в 2 етапи: попередній («грубе» очищення) – концентрація CO_2 на виході до 1,8% і заключний («тонке» очищення) – вміст CO_2 на виході до 0,1%.

Виконати розрахунок очищення конвертованого газу на стадії «грубого» очищення.

Розрахунок матеріального балансу

Вихідні дані

Таблиця 3.1 - Склад конвертованого газу на вході в абсорбер

Компонент	м ³ /год	%об.	кг/год	%мас.
CO_2	$V_0(CO_2)$	17,36	$m_0(CO_2)$	
CO		0,50		
H_2		61,64		
N_2		19,94		
Ar		0,25		
CH_4		0,31		
Всього	$200000+500 N$	100	G_0	

Ступінь очищення газу від CO_2 , частка, $X = 0.9$.

Концентрація розчину поташу, %, $C = 25-0,1N\%$. Ступінь використання розчину поташу, частка, $K = 0,6+0,01N\%$.

1 Розрахунок потоків

1.1 Розрахувати витрати компонентів ($\text{м}^3/\text{год}$) ($\text{кг}/\text{год}$), заповнити відповідні колонки таблиці 3.1. Попередньо необхідно розрахувати густини газів ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$: $\rho_i = M_i/22,4$. Тут і надалі розрахунки проводять на 1 годину.

1.2 Поглинається CO_2 в абсорбері:

$$Y(\text{CO}_2) = f(V_0(\text{CO}_2), X) \text{ м}^3; X(\text{CO}_2) = f(m_0(\text{CO}_2), X) \text{ кг}.$$

Враховуючи досить високу (до 90°C) температуру розчину, *нехтуємо фізичною абсорбцією інших компонентів газової суміші*. Отримані результати внести в таблицю 3.2.

Таблиця 3.2 – Склад конвертованого газу після «грубого» очищення

Компонент	$\text{м}^3/\text{год}$	%	$\text{кг}/\text{год}$	%
CO_2	$Y_k(\text{CO}_2) = V_0(\text{CO}_2) - Y(\text{CO}_2)$	$C_{\text{вих}}$		
CO				
H_2				
N_2				
Ar				
CH_4				
Всього				

1.3. Визначити кількість розчину поташу, що подається на «грубе» очищення газу від CO_2 (за кількістю, розрахованою вище):

а) кількість 100 %-го розчину K_2CO_3 , необхідного згідно реакції (3.1):

$$X_1(\text{K}_2\text{CO}_3) \text{ кг}; (\text{Молярна маса, кг/кмоль: } M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138).$$

б) При ступені відпрацювання розчину поташу, що дорівнює K , всього буде потрібно K_2CO_3 : $G_1(\text{K}_2\text{CO}_3) = \text{кг}$. Масова витрата 25 %-вого розчину

K_2CO_3 складає: $G(K_2CO_3) = \text{кг}$, або об'ємна витрата $V_{p-ny} = G(K_2CO_3)/1232 \text{ м}^3$, де 1232 – густина 25 %-вого розчину K_2CO_3 , кг/м^3 .

2 Теплові розрахунки

Вихідні дані

Температура розчину на вході в абсорбер, К, $T_1 = 353+0,5 N$.

Тепловий ефект абсорбції, $\text{кДж/кмоль } CO_2$, $Q = 27600$.

Середня теплоємність розчину, $\text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}$ $C_p = 3.6$.

Розрахунок

Нехтуючи зміною фізичної теплоти газової суміші, розрахунок теплового балансу адіабатичного процесу очищення зводиться до розрахунку температури розчину на виході із абсорбера.

Температура розчину на виході, К: $T_{\text{вих}} = T_1 + \frac{Y(CO_2) \cdot Q}{22.4 \cdot G(K_2CO_3) \cdot C_p}$.

3 Конструктивні розрахунки

Вихідні дані

Тиск абсорбції P , $\text{атм} - 27,9+0,1N$; За даними таблиці 6.1 концентрація CO_2 на вході $C_{\text{вх}}$, %об. – 17,36;

і таблиці 6.2 (згідно розрахунку) концентрація CO_2 на виході $C_{\text{вих}}$, %об.;

об'єм абсорбованого CO_2 : $V_a = Y(CO_2)$;

об'єм грубо регенованого розчину K_2CO_3 на зрошення, $V_{p-ny} \text{ м}^3$, вміст CO_2 в ньому $M_{CO_2\text{рег}} = 10 \text{ м}^3 CO_2/\text{м}^3 \text{ розчину}$.

Розрахунок

3.1 Розрахунок рушійної сили процесу

Для побудови робочої лінії знайти парціальний тиск CO_2 над розчином,

$\text{атм: } P_{CO_2\text{вх}} = C_{\text{вх}} \cdot P/100$; $P_{CO_2\text{вих}} = C_{\text{вих}} \cdot P/100$.

Вміст CO_2 у відпрацьованому розчині, $\text{м}^3\text{CO}_2/\text{м}^3\text{розчину}$, $M_{\text{CO}_2\text{відпр}}$:

$$M_{\text{CO}_2\text{відпр}} = \frac{V_a}{V_{p-ny}} + M_{\text{CO}_2\text{рег}}.$$

Для побудови рівноважної лінії знайти значення *рівноважного* парціального тиску P' над розчином в залежності від вмісту CO_2 у розчині M , атм, згідно рівняння, що апроксимує довідкові дані:

$$P'_{\text{CO}_2} = 0,000065 \cdot M_{\text{CO}_2}^3 - 0,001981 \cdot M_{\text{CO}_2}^2 + 0,025281 \cdot M_{\text{CO}_2} - 0,093886.$$

$P'_{\text{CO}_2\text{вх}}$ = розрахунку згідно рівняння при $M_{\text{CO}_2\text{відпр}}$, атм; $P'_{\text{CO}_2\text{вих}}$ = розрахунку згідно рівняння при $M_{\text{CO}_2\text{рег}}$, атм.

Побудувати робочу і рівноважну лінії $P_{\text{CO}_2} = f(M_{\text{CO}_2})$. Знайти рушійну силу процесу ΔP : нижній переріз насадки

$$\Delta P_{\text{вх}} = P_{\text{CO}_2\text{вх}} - P'_{\text{CO}_2\text{вх}}, \text{ верхній переріз насадки } \Delta P_{\text{вих}} = P_{\text{CO}_2\text{вих}} - P'_{\text{CO}_2\text{вих}}.$$

Середня рушійна сила процесу ΔP_g :
$$\Delta P_g = \frac{\Delta P_{\text{вх}} - \Delta P_{\text{вих}}}{\ln \frac{\Delta P_{\text{вх}}}{\Delta P_{\text{вих}}}}.$$

3.2 Розрахунок об'єму насадки:
$$V_{\text{нас}} = V_{\text{нас}} = \frac{Va}{\beta_g \cdot \Delta P_g},$$

де Va – об'єм поглиненого CO_2 за годину – швидкість абсорбції, $\text{м}^3/\text{год}$, $Va = Y(\text{CO}_2)$; β_g – об'ємний коефіцієнт перенесення маси, $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год} \cdot \text{атм})$, $\beta_g = 150$ для умов «грубого» очищення; ΔP_g – рушійна сила процесу, атм, з боку газової фази.

3.3 Визначення габаритів апарату

При щільності зрошування (лінійна швидкість рідини) PO , $\text{м}^3\text{розчину}/(\text{м}^2 \cdot \text{год}) = \text{м}/\text{год}$, що змінюється в інтервалі 100-150, площа перерізу реактора S_{ABS} дорівнює, м^2 :

$S_{\text{ABS}} = V_{p-ny}/PO = 3,14 \cdot D^2/4$, звідки визначається діаметр абсорберу D , м. Відмітимо, що діаметр промислового абсорберу складає 3,2 м. За значенням $V_{\text{нас}}$ і S_{ABS} розрахувати висоту насадки абсорберу $H_{\text{нас}}$. Якщо не виконується умова $H_{\text{нас}}/D > 6$, необхідно збільшити щільність зрошування.

4 Енергетичні розрахунки

В ході зменшення тиску розчину після абсорбції практично до атмосферного в гідротурбіні рекуперується частина енергії, що витрачається на стиснення розчину в насосі перед подачею в абсорбер – система на спільному валу «мотор-насос-турбіна»). Необхідно оцінити витрати енергії на стискання і переміщення розчину і її рекуперацію в турбіні.

Насос

4.1 Знайти напір насоса, м. рід. ст., за формулою:

$$H = \frac{P_2 - P_1}{\rho g} + Hg + h_{втр}$$

де P_1 – тиск в апараті, з якого перекачується рідина, Па, $P_1 = 1,5 \cdot 10^5$;

P_2 – тиск в апараті, в який подається рідина, Па;

ρ – густина розчину, що перекачується, кг/м³;

g – прискорення вільного падіння, м/с²;

Hg – геометрична висота підйому рідини, м; $Hg = H_{нас} + 2$.

$h_{втр}$ – втрати напору (гідрравлічний опір), м, приймаємо 10% від Hg .

4.2 Визначити корисну потужність насосу, кВт:

$$N_{кор} = \rho \cdot g \cdot Q \cdot H / (3600 \cdot 1000)$$

де Q – витрата розчину, м³/Год, $Q = V_{р-ну}$.

Приймаючи к.к.д. передачі $\eta_{пер} = 1$ і к.к.д. насоса $\eta_n = 0,75$ (для відцентрового насоса), знайти необхідну практичну потужність

електродвигуна насосу на валу, кВт:

$$N = \frac{N_{кор}}{\eta_n \cdot \eta_{пер}}$$

Гідротурбіна

4.3 Напір гідротурбіни знайти за формулою, м:
$$H_t = \frac{P_2 - P_1}{\rho \cdot g} - H_g - h_{\text{втр}}$$

Визначити корисну потужність гідротурбіни, кВт:

$$N_{t_{\text{кор}}} = \rho \cdot g \cdot Q \cdot H_t / (3600 \cdot 1000),$$

Приймаючи к.к.д. передачі $\eta_{\text{пер}} = 1$ і к.к.д турбіни $\eta = 0,8$, знайти практичну

потужність на валу турбіни, кВт: $N_t = N_{t_{\text{кор}}} \cdot \eta \cdot \eta_{\text{пер}}$.

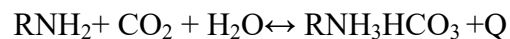
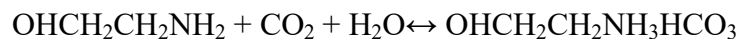
4.4 Реально необхідна потужність насосу (забезпечує електродвигун):

$$N_r = N - N_t, \text{ кВт.}$$

4 Розрахунок очищення газу від карбону (IV) оксиду розчином моноетаноламіну

Мета розрахунку матеріального балансу: визначення витрати і складу газу після абсорбції і витрати розчину моноетаноламіну (МЕА) за заданим ступенем очищення (визначається ступенем карбонізації розчину МЕА).

Сумарна реакція очищення:



Молярна маса МЕА дорівнює 61 кг/кмоль – використати для перерахунку концентрації %мас. у кмоль/м³.

Наступним алгоритмом утворення карбонату і гідрокарбонату не враховується (табл. 4.1), а маса відпрацьованого розчину збільшується за рахунок хемосорбції CO₂ і фізичної абсорбції інших компонентів газової суміші.

Розрахунок проводиться методом послідовного наближення. За початкове наближення приймається об'єм очищеного газу V_1 , розрахований із системи рівнянь:

$$\begin{cases} V_0 \cdot c_0 = V_1 \cdot c + \Delta V \\ \Delta V = V_0 - V_1 \end{cases}, \quad (4.1)$$

де V_0, V_1 – витрата газу відповідно до та після очищення, $m^3/год$;

c_0, c – об'ємна частка CO_2 в газі відповідно до та після очищення;

ΔV – об'єм поглинутого за 1 год CO_2 , m^3 .

Систему рівнянь (4.1) розв'язати відносно V_1 і отримати **рівняння (7.2)**. Знайдене значення V_1 не враховує об'єм інших газів, що фізично розчиняються у розчині.

Витрата розчину МЕА визначається з рівняння робочої лінії:

$$\frac{V_0 - V_1}{22,4} = (x_2 - x_1) \cdot c_{МЕА} \cdot L_{МЕА}, \quad (4.3)$$

де x_1, x_2 – ступінь карбонізації розчину МЕА відповідно на вході та виході з абсорбера, *кмоль CO_2 /кмоль МЕА*;

$L_{МЕА}$ – витрата розчину МЕА на вході в абсорбер, $m^3/год$;

$c_{МЕА}$ – молярна концентрація розчину МЕА, *кмоль/ m^3* .

Рівняння (4.3) розв'язати відносно $L_{МЕА}$ і отримати **рівняння (4.4)**.

Кількість CO, CH_4, H_2, Ar, N_2 , що поглинається розчином МЕА, визначається за фізичною абсорбцією (розчинністю) газу у воді, $m^3/год$:

$$V_i = R_i \cdot V_{H_2O} \cdot \frac{273 \cdot P \cdot c_i}{T_{II} \cdot 100}, \quad (4.5)$$

де R_i – розчинність у воді i -го компоненту за нормальних умов, m^3 газу/ m^3 води;

V_{H_2O} – об'єм води в розчині МЕА, $m^3/год$, дорівнює масі води (кг)/1000;

P – загальний тиск, *атм*;

c_i – концентрація i -го компонента в газі на вході в абсорбер, %об.;

T_{II} – температура розчину МЕА на вході в абсорбер, К.

Розчинність певного газу R_i , м³/м³ води для атмосферного тиску, прийняти рівною: CO – 0,0615; H₂–0,0153; CH₄ – 0,02369; N₂ – 0,011; Ar – 0,0252.

Об'єм очищеного газу $V_{I\text{розр.}}$ дорівнює сумі об'ємів його компонентів, розрахованих за різницею їх кількості у вихідному газі і поглинутого розчином МЕА. Об'єм очищеного газу $V_{I\text{розр.}}$, розрахований за наведеним алгоритмом, порівнюється з початковим наближенням об'єму V_I , розрахованого за рівнянням (4.2). Якщо задана точність $(V_I - V_{I\text{розр.}})/V_I \cdot 100 = 3\%$ не досягнута, то $V_I = V_{I\text{розр.}}$ і розрахунок повторюється з визначення витрати МЕА за рівнянням (4.4).

Результати матеріальних розрахунків надати у таблиці 4.1.

Мета теплового розрахунку – визначення температури розчину.

Температура МЕА на виході з абсорбера, К:

$$T_K = T_{II} + \frac{\Delta V \cdot 44 \cdot Q}{22,4 \cdot G_{\text{МЕА}} \cdot \bar{c}_{\text{МЕА}}}, \quad (4.6)$$

де Q – тепловий ефект абсорбції, кДж/кг (кДж/л кг абсорбованого CO₂);
 $\bar{c}_{\text{МЕА}}$ – теплоємність розчину, кДж/(кг · К). $G_{\text{МЕА}}$ – витрата розчину МЕА на виході з абсорберу, кг/год.

Тепловий ефект абсорбції прийняти рівним 1918 кДж/кг, середня теплоємність МЕА $\bar{c}_{\text{МЕА}} = 4$ кДж/(кг · К).

Вихідні дані

1 Витрата вихідного газу $V_0 = 90980 + 100 \cdot N_0$ і його концентраційні параметри надано в таблиці 4.1.

2 Тиск 2,5 МПа. $P = 2,5 \cdot 10 = 25$ атм.

3 Густина розчину МЕА $\rho = 1000$ кг/м³.

4 Концентрація CO₂ в очищеному газі $0,01 + 0,001 N_0$, %об..

Концентрація МЕА $C=18+0,1N_0$, %мас. Вказівка: перерахунок концентрації МЕА $C=18+0,1N_0$, % у $C_{МЕА}$, кмоль/м³, провести, враховуючи густину розчину і молярну масу МЕА.

$1 \text{ м}^3 \rightarrow 1000 \text{ кг розчину}$; $18/100*1000= 180 \text{ кг МЕА}$; $180/61=2,95 \text{ кмоль МЕА} \rightarrow 2,85 \text{ кмоль/м}^3$.

5 Ступінь карбонізації розчину МЕА: на вході $x_1=0,1+0,001N_0$, на виході $x_2=0,5+0,003N_0$, кмольСО₂/кмоль МЕА.

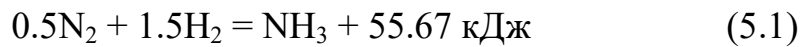
6 Температура вихідного розчину (початкова), $T_p = 313 \text{ К}$.

Таблиця 4.1 – Матеріальний баланс очищення газу від СО₂

Надходження					Витрата			
Компонент	кг/год	% мас.	м ³ /год	% об.	Компонент	кг/год	% мас.	м ³ /год
Газ, в т.ч.:	$\Sigma 1$	100	V_0	100	Газ, в т.ч.:	$\Sigma 3$	100	
СО ₂			$V_{0\text{СО}2}$	17,52	СО ₂			$V_{0\text{СО}2} - \Delta V$
СО				0,52	СО			
Н ₂				61,37	Н ₂			
СН ₄				0,26	СН ₄			
Н ₂				19,77	Н ₂			
Аг				0,27	Аг			
Н ₂ О				0,29	Н ₂ О			
Розчин МЕА, в т.ч.:	$\Sigma 2 = G = L_{МЕА} * 1000$	100			Розчин МЕА, в т.ч.:	$\Sigma 4$	100	
МЕА	$g1 = G * (18 + 0,1N_0) / 100$	$18 + 0,1N_0$	-	-	МЕА	$g1$		-
Н ₂ О	$g3 = G - g1 - g2$		-	-	Н ₂ О	$g3$		-
СО ₂	$g2 = g1 * x_1 * 44 / 61$		-	-	СО ₂	$g2 + \text{abs}$		-
					СО			-
					Н ₂			-
					СН ₄			-
					Н ₂			-
					Аг			-
Всього	$\Sigma 1 + \Sigma 2$	-	V_0	-	Всього	$\Sigma 3 + \Sigma 4$	-	

5 Розрахунок синтезу аміаку

Для реакції синтезу аміаку:



вихідні дані: концентрація аміаку на виході колони синтезу (КС) $16+0,1N_0$, %; температура газу на вході в колону $180+N_0$, °С; середня теплоємність газової суміші (наближення) 33 кДж/(кмоль·К.); концентрація інертів у циркуляційному (продувному) газі $i_{ц}=i_{пр}=11,5+0,1N_0$, %; концентрація інертів у свіжому газі $i_{св}=0,8+0,005N_0$, %. Розчинність інертних газів в рідкому аміаку $i_p=10 \text{ м}^3/\text{т}$.

Таблиця 5.1 – Склад газу на вході в КС

Компонент	нм ³ /год	%об.	кг/год	%мас.
NH ₃		3,1		
H ₂		65,2		
N ₂		21,7		
Ar		3,05		
CH ₄		6,95		
Всього	250000+500 N	100		

заповнити таблицю 5.1 і розрахувати:

1 – витрати газу і аміаку на виході з колони синтезу (КС) – таблиця 5.2.

Методична вказівка: коефіцієнт зміни об'єму газу при синтезі

$$\sigma = (1+N_0)/(1+N_k),$$

де N_0 , N_k – концентрація аміаку, вхід і вихід КС, частка;

Таблиця 5.2 – Склад газу на виході в КС

Компонент	нм ³ /год	%об.	кг/год	%мас.
NH ₃		16+0,1N ₀		
H ₂				
N ₂				
Ar				
CH ₄				
Всього	(250000+500 N)* σ	100		

2 – продуктивність колони синтезу за аміаком, кг/год і т/добу (різниця витрат і надходжень);

Вказівка: розрахунки починати проводити за об'ємними витратами (їх змінами) згідно стехіометрії реакції (5.1), а вже потім перераховувати в кг/год. Тобто, за витратою синтезованого аміаку (різниця виходу і входу), м³, рахувати витрати азоту і водню, м³.

4 – витрату свіжої АВС (витратний коефіцієнт $V_{\text{св}}=2800$ нм³/т аміаку) і продувного газу, нм³/год. Витрату продувного газу $V_{\text{пр}}$ визначити з рівняння матеріального балансу по інертним домішкам:

$$V_{\text{св}} \cdot i_{\text{св}}/100 = V_{\text{пр}} \cdot i_{\text{пр}}/100 + i_{\text{р}}$$

Нагадаємо нм³ – об'єм за нормальних умов (0 °С, атмосферний тиск).

4 – концентрацію аміаку в газі після конденсації C_{NH_3} визначити за температури $T=323+0,1N_{\text{о}}$, К і тиску $P=280+0,1N_{\text{о}}$, атм, за формулою Ларсона – Блека, %:

$$C_{\text{NH}_3} \% = 10^{(4,1856 + 5,98788/P^{0.5} - 1099,544/T)}$$

5 – витрату, нм³/год, і склад, %, циркуляційного газу після 1-ої ступені конденсації і витрату сконденсованого аміаку (нм³/год і кг/год) цій ступені

Далі врахувати продувку після 1 ступеня конденсації (перед 2 ступенем конденсації). Скласти таблицю витрат, нм³/год, і склад, %, циркуляційного газу після продувки.

6 Концентрацію аміаку в газі після конденсації C_{NH_3} визначити за температури 2-ої ступені за температури $T=273+0,05N_{\text{о}}$, К і тиску $P=270+0,1N_{\text{о}}$, атм) за формулою Ларсона – Блека, %:

$$C_{\text{NH}_3} \% = 10^{(4,1856 + 5,98788/P^{0.5} - 1099,544/T)} ;$$

7 – скласти таблицю витрат, нм³/год, і склад, %, циркуляційного газу після 2 ступеня конденсації і витрату сконденсованого аміаку (нм³/год і кг/год) цій ступені.

8 – температуру газу на виході колони синтезу (адіабатичний процес синтезу – принцип «чорної скрині», тобто без деталізації теплообміну у колоні синтезу).

Вказівка. В розрахунках теплового балансу кількість теплоти хімічної реакції визначається за тепловими ефектами Q_i , при цьому треба врахувати те, що наведений вище ефект відноситься до 1 моль сполуки. Також необхідно враховувати стехіометричний коефіцієнт перед відповідною сполукою. Таким чином по азоту $q_1=55670/0,5$ кДж/кмоль; по водню $q_2=55670/1,5$ кДж/кмоль; по аміаку $q_3=55670$ кДж/кмоль. Рахувати можна по будь якому учаснику реакції. Кількість азоту і водню, що вступили в реакції, і кількість синтезованого аміаку визначається з матеріального балансу перерахунком m^3 в кмоль або кг в кмоль

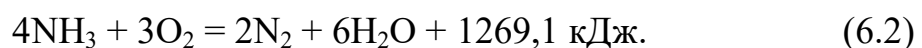
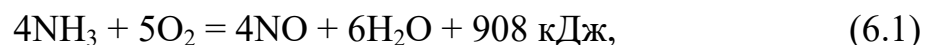
Тепловий баланс: $V_1/22,4 * C_p * t_1 + \Delta V_{NH_3} / 22,4 * 55670 = V_2 / 22,4 * C_p * t_2$,
де V_1 і V_2 – витрата газової суміші на вході і виході КС, $m^3/год$; C_p – середня теплоємність газу, кДж/(кмоль*гр); ΔV_{NH_3} – кількість утвореного аміаку, $m^3/год$.

Рівняння теплового балансу вирішують відносно t_2 , °С. Точність розрахунку збільшується, якщо враховувати різні значення теплоємності газу на вході і виході КС.

6 Розрахунки окремих стадій виробництва неконцентрованої нітратної кислоти

Завдання 1. Розрахунок стадії окиснення аміаку

Цільова реакція (6.1) і побічна (6.2) описують процес окиснення аміаку в конверторі на платинових сітках:



Сумарна реакція (6.3) в загальному виді (без врахування окремих стадій виробництва) описує синтез нітратної кислоти:



Вихідні дані

Продуктивність цеху за моногідратом $14+0,1N_0$, т/год; ступінь конверсії аміаку до NO $\alpha_1=94+0,05N_0\%$, ступінь абсорбції оксидів азоту $\alpha_2 = 98+0,05N_0\%$; температура газу на виході з каталізатору – $t_2=870+N_0$, °C; середня теплоємність аміачно-повітряної суміші (АПС) – 33 кДж/(кмоль·К.).

Таблиця 6.1 – Склад газу на вході в конвертор

Компонент	нм ³ /год	%об.	кг/год	%мас.
NH ₃	V _{NH3}	10,29		
O ₂		18,6		
N ₂		70,21		
NO	0	0	0	
NO ₂	0	0	0	
H ₂ O		0,9		
Всього	V _o	100		

Розрахувати: 1 – за реакцією (9.3) витрату аміаку V_{NH3} з врахуванням неповноти окиснення аміаку в оксид азоту (II) і переробки оксидів азоту в кислоту, враховуючи α_1 і α_2 , нм³/год 2 – продуктивність конвертора V_o, нм³/год за АПС, заповнити таблицю 6.1;

3 – за реакціями (6.1) і (6.2) склад газу на виході з конвертора, скласти таблицю 9.2 аналогічну таблиці 6.1.

Вказівка: розрахунки починати за об'ємами (їх змінами) згідно стехіометрії реакцій (6.1) і (6.2);

4 – температуру АПС на вході у конвертор t₁ (адіабатичний процес, врахувати реакції (6.1) і (6.2), нехтувати зміною об'єму).

Вказівка. В розрахунках теплового балансу кількість теплоти хімічної реакції визначається за тепловими ефектами Q_i реакцій (6.1) і (6.2):
 $q_1=908000/4$ кДж/кмоль; $q_2=1269100/4$ кДж/кмоль.

$$Q_{fiz1}+QQ1+QQ2= Q_{fiz2}$$

$Q_{fiz} = n \cdot C_p \cdot t$. $QQI = qI \cdot n_{NH_3}(I)$. $n_{NH_3}(I)$ – кмоль аміаку, що прореагували за реакцією (6.1). n – загальна кількість кмоль газової суміші.

Завдання 2. Розрахунок окиснення оксиду азоту (II)

Для реакції $2NO + O_2 = 2NO_2 + 124 \text{ кДж}$

розрахувати:

1 - час перебування газової суміші в реакторі за **робочих** умовах τ , с;

$\tau = V_{react} / R_g$. $R_g = R_{гн.у.} \cdot T / 273 / (P \cdot 10)$

2 - ступінь перетворення α оксиду азоту у двооксид, частка;

3 - склад і витрату газу на виході з реактора, скласти таблицю 6.3.

Нагадаємо, що матеріальний баланс складено за **нормальних** умов.

Вихідні дані

Витрата і склад вихідного газу згідно таблиці 6.2. Тиск $P = 0,6 + 0,01N_0$, МПа; середня температура $T = 453 + N_0$, К;

об'єм реактора $V_{react} = 15 + 0,1N_0$, м³.

Методичні вказівки. Ступінь перетворення (окиснення) NO , α , визначити за допомогою надбудови «Подбор параметров» з наступного рівняння (6.4), але попередньо розрахувати K_p , K_c , a , b .

$$K_c - (b - a)^{-2} \cdot \left(\frac{(b - a) \cdot \alpha}{(1 - \alpha) \cdot a} + \ln \left(\frac{1 - \alpha}{1 - \frac{a \cdot \alpha}{b}} \right) \right) = 0, \quad (6.4)$$

$$K_c = K \cdot \tau \cdot (P \cdot 10)^2,$$

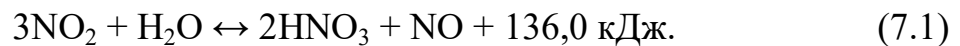
де K – константа швидкості реакції, $\text{атм}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; a – **половина** початкової концентрації NO , частка; b – початкова концентрація кисню, частка (визначаються через концентрації NO і O_2 , %об.).

$$K = 4,2 \cdot \left(\frac{705 - T + 273}{36 + T - 273} \right) = 4,2 \cdot \left(\frac{705 - t}{36 + t} \right), \quad a = \frac{C_{NO}}{2 \cdot 100}, \quad b = \frac{C_{O_2}}{100}.$$

7 Розрахунок утворення кислоти в холодильнику – конденсаторі

Мета роботи, яку рекомендовано виконати на комп'ютері, розрахувати склад і кількість нітрозного газу і кислого конденсату на виході апарату.

Після процесів окиснення аміаку і оксиду азоту газ поступає у холодильник-конденсатор (ХК), де відбувається конденсація реакційної води, що утворилася в конверторі аміаку, і процес кислотоутворення, що описується згідно реакції (10.1):



В даному розрахунку вважається, що окиснення NO до NO₂ в ХК вже відбулося.

Вихідні дані

Тиск $P = 6,3 + 0,05N_0$, атм; температура газу на виході $T = 320 + 0,5N_0$, К;

Концентрація нітратної кислоти на виході $C_{\text{HNO}_3} = 44\%$ (в першому наближенні); ступінь досягнення рівноваги $R = 0,8 + 0,001N_0$.

Таблиця 7.1 – Склад вихідного газу

Компонент	м ³ /год	%об.	кг/год	%мас.
NO		0,94		
NO ₂		8,25		
O ₂		2,58		
N ₂		73,60		
H ₂ O	V _{H2Ov}	14,63		
Всього	V _v =58950+100N ₀	100	Σ	Σ

Алгоритм розрахунку

1. Заповнити таблицю 7.1.

Для визначення кількості води на виході з ХК використати значення парціального тиску пари води, мм рт. ст., розрахованого з рівняння:

$$\ln P_{H_2O} = -5299,245/T - 0,03048 \cdot C_{HNO_3} + 21,662$$

$$P_{H_2O} = \exp(\ln P_{H_2O})$$

Концентрація парів води на виході з ХК, частка об.: $c_{H_2O} = P_{H_2O} / (760 \cdot P)$.

2. Нехтуючи зміною об'єму газової суміші в ХК (в окремії комірці привласнити $V_{n.g}^{vix} = V_v$), витрата пари води на виході в першому наближенні дорівнює, м³/Год:

$$V_{H_2O}^{vix} = c_{H_2O} \cdot V_{n.g}^{vix}$$

Масова витрата води, що конденсується, кг/год:

$$G_{H_2O} = \frac{(V_{H_2Ov} - V_{H_2O}^{vix}) \cdot 18}{22,4}$$

3. Маса утвореного в ХК моногідрату, кг/год:

$$x_{HNO_3} = \frac{C_{HNO_3} \cdot G_{H_2O}}{100 - C_{HNO_3} + \frac{C_{HNO_3} \cdot 18}{126}}$$

Розрахувати склад конденсату і результати представити в вигляді таблиці 7.2.

Таблиця 7.2 – Склад конденсату

Компонент	кг/Год	%мас.
HNO ₃	x_{HNO_3}	C_{HNO_3}
H ₂ O	$G_{H_2O_{kon}} = G_{H_2O} - x_{HNO_3} \cdot \frac{18}{126}$	$C_{H_2O_{kon}} = G_{H_2O_{kon}} \cdot 100 / m_{kon}$
Всього:	$\sum = m_{kon}$	\sum

4. Розрахувати склад нітрозного газу (НГ) на виході з ХК в першому наближенні і результати подати у вигляді таблиці 7.3.

Таблиця 7.3 – Склад НГ на виході з холодильника-конденсатора

Компонент	м ³ /год	%об.	кг/год	%мас.
NO	$V_{NO}^{вих} = m_{NOv}^{вих} \cdot 22.4 / 30$	$C_{NO}^{вих}$	$m_{NO}^{вих} = m_{NOv} + x_{HNO_3} \cdot 30 / 126$	
NO ₂	$V_{NO_2}^{вих} = m_{NO_2v}^{вих} \cdot 22.4 / 46$	$C_{NO_2}^{вих}$	$m_{NO_2}^{вих} = m_{NO_2v} - 3 \cdot 46 \cdot x_{HNO_3} / 126$	
O ₂	$V_{O_2}^{вих} = m_{O_2v}^{вих} \cdot 22.4 / 32$		$m_{O_2}^{вих} = m_{O_2v}$	
N ₂	$V_{N_2}^{вих} = m_{N_2v}^{вих} \cdot 22.4 / 28$		$m_{N_2}^{вих} = m_{N_2v}$	
H ₂ O	$V_{H_2O}^{вих}$		$m_{H_2O}^{вих} = V_{H_2O}^{вих} \cdot 18 / 22.4$	
Всього	$V_{n.g}^{вих}$ розр.	Σ	Σ	Σ

9 Частинна константа рівноваги K_1 одержання HNO₃ згідно рівняння (10.1) дорівнює:

$$\lg K_1 = \lg \left(\frac{P_{NO}}{P_{NO_2}^3} \right) = \lg \left(\frac{C_{NO}^{вих} \cdot 10000}{(C_{NO_2}^{вих})^3 \cdot P^2} \right), \quad (7.2)$$

де $C_{NO}^{вих}$, $C_{NO_2}^{вих}$ – концентрації NO, NO₂ над розчином HNO₃, %об.

Розрахувати $\lg K_1$ за рівнянням (7.2) і використати це значення в наступному пункті.

6. За даними А. Тихонова для розчинів кислоти менше 60% значення константи рівноваги K_1 визначається рівнянням:

$$\lg K_1 = 21,98 - 0,1047 \cdot C_{HNO_3}^p - 0,0464 \cdot T, \quad (7.3)$$

де T – температура, К; $C_{HNO_3}^p$ – концентрація азотної кислоти у розчині, %мас. Визначити рівноважну концентрацію кислоти $C_{HNO_3}^p$, %мас., з рівняння (7.3).

Практична концентрація азотної кислоти дорівнює: $C_{HNO_3}^{pr} = C_{HNO_3}^p \cdot R$.

1. Якщо $C_{HNO_3}^{pr}$ не збігається з раніш узятим значенням C_{HNO_3} (дивись вихідні дані), розрахунок повторюється з п.1 при концентрації

кислоти $C_{HNO_3} = C_{HNO_3}^p$. Організувати ітераційний розрахунок: «Сервис» ⇒ «Параметри» ⇒ вкладка „Вычисление” ⇒ відмітити „Итерации”.

У сучасних ОС: верхній лівий кут «Файл» ⇒ «параметри» ⇒ «формули» ⇒ відмітити «включити ітеративні обчислення»

Алгоритм проведення ітераційного розрахунку:

а) виділити комірку, в якій введено C_{HNO_3} (початкове значення 44);

б) за допомогою клавіатури ввести «=»;

в) виділити комірку у якій розраховано значення $C_{HNO_3}^{pr}$;

д) натиснути на клавішу „Enter”;

г) перерахунок проведено, і нове значення $C_{HNO_3}^{pr}$ є дійсною концентрацією HNO_3 .

Провести ітераційний розрахунок також за витратою нітрозного газу на виході апарату, починаючи з пункту 2: $V_{n.g}^{vix} = V_{n.g}^{vix}$ розр. (відповідний адрес комірки таблиці 7.3).

8. Перевірка матеріального балансу: сума маси НГ на виході плюс маса конденсату має дорівнювати масі вихідного газу.

8 Розрахунок стадії нейтралізації виробництва нітрату амонію

Багатотоннажне виробництво аміачної селітри – високоякісного азотного хімічного добрива – є необхідною і важливою складовою розвитку сільського господарства і вносить суттєвий вклад в задовольнянні попиту на азотні добрива на українському і зовнішньому ринках.

Процес нейтралізації відбувається згідно реакції:



Цей процес здійснюється в апараті використання тепла нейтралізації (ВТН), призначеного для одержання розчину аміачної селітри шляхом нейтралізації азотної кислоти концентрацією 56-60% газоподібним аміаком з використанням теплоти реакції для часткового випарювання води із розчину під тиском близьким до атмосферного.

Мета розрахунку: складання в електронному вигляді матеріального та теплового балансів з врахуванням особливостей процесу нейтралізації в апараті ВТН.

МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС

ВИХІДНІ ДАНІ

Концентрація азотної кислоти, % $A_k = 50$. *Прим.: реальні концентрації кислоти, що використовується у виробництві, задано далі для багатоваріантних розрахунків.*

Концентрація аміаку, % – 100.

Втрати аміаку і азотної кислоти $P = 1\%$ або 0,01 мас. долі.

Розрахунок ведемо на $G = 1000$ кг NH_4NO_3 (загальний випадок G кг).

Концентрація одержуваного розчину NH_4NO_3 , % $C_c = 70$.

РОЗРАХУНОК

Увага: при роботі в середовищі електронних таблиць використовувати адреси відповідних комірок значень концентрації кислоти і селітри, мас. частки, (змінні параметри), а не сталі 0,5 та 0,7. Це дозволить проводити багатоваріантні розрахунки.

Теоретична витрата реагентів, кг, згідно реакції (8.1):

$$100\% \text{ HNO}_3 \quad A_1 = (63 \cdot G)/80;$$

$$100\% \text{ NH}_3 \quad B_1 = (17 \cdot G)/80.$$

Масові частки HNO_3 і NH_4NO_3 :

$$A = A_k/100; \quad C = C_c/100.$$

Практична витрата, кг, з урахуванням втрат HNO_3 та NH_3 :

$$100\text{-вої } \text{HNO}_3 \quad A2 = A1 \cdot (1 + P);$$

$$\text{неконцентрованої } \text{HNO}_3 \quad A3 = A2/A;$$

$$100\text{-вого } \text{NH}_3 \quad B2 = B1 \cdot (1 + P).$$

Втрати, кг:

$$100\text{-вої } \text{HNO}_3 \quad Pa = A2 - A1; \quad 100\text{-вого } \text{NH}_3 \quad Pb = B2 - B1.$$

Загальна кількість реагентів, що поступають в нейтралізатор, кг:

$$S = A3 + B2.$$

Витрата розчину NH_4NO_3 , кг: $C1 = G/C$.

При нейтралізації випаровується води (утворюється сокова пара), кг:

$$V = S - (Pa + Pb + C1).$$

Результати матеріальних розрахунків звести в таблицю 8.1.

Таблиця 8.1 – Матеріальний баланс стадії нейтралізації.

Надходження	кг	%	Витрати	кг	%
Аміак	B2	$B2 \cdot 100/S$	Розчин	C1	$C1 \cdot 100/\Sigma$
			NH_4NO_3 , в т.ч.:		
			100% NH_4NO_3	G	$G \cdot 100/C1$
			H_2O	C1-G	$(C1-G) \cdot 100/C1$
Азотна к-та	A3	$A3 \cdot 100/S$	Сокова пара	V	$V \cdot 100/\Sigma$
В тому числі:			Втрати:		
100% HNO_3	A2	$(A2/A3) \cdot 100$	100% HNO_3	Pa	$Pa \cdot 100/\Sigma$
H_2O	A3 – A2	$((A3 - A2)/A3) \cdot 100$	NH_3	Pb	$Pb \cdot 100/\Sigma$
Всього	$\Sigma = S$	Σ	Всього	Σ	Σ

ТЕПЛОВИЙ БАЛАНС

ВИХІДНІ ДАНІ

Початкові температури азотної кислоти $t1$, °C: 30, аміаку $t2$: 50.

Ентальпія водяної пари (тиск 117.68 кПа (1,2 кгс/см²), кДж/кг, $i = 2684$.

Температура насиченої водяної пари під тиском 117,68 кПа (1,2 кгс/см²), °С, $t_{\text{п}}=103$, коефіцієнт температурної депресії $\eta=1,03$.

ПОПЕРЕДНІ РОЗРАХУНКИ

Залежність теплоємності від температури t_1 (°С) і концентрації азотної кислоти A_k (%мас.) – визначається наступним рівнянням,

кДж/(кг·К):

$$C_p \text{HNO}_3 = 3,64656 - 1,775 \cdot 10^{-2} \cdot A_k + 3,445 \cdot 10^{-3} \cdot t_1.$$

Залежність теплоємності аміаку від температури t_2 (°С) визначається наступним рівнянням, кДж/(кг·К):

$$C_p \text{NH}_3 = (29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} \cdot (t_2 + 273) - 1,67 \cdot 10^{-5} / ((t_2 + 273)^2)) / 17.$$

Залежність теплоємності аміачної селітри від її концентрації C_c (%мас.) визначається наступним рівнянням, кДж/(кг·К):

$$C_p \text{NH}_4\text{NO}_3 = 3,6019 - 9,9973 \cdot 10^{-3} \cdot C_c - 1,00018 \cdot 10^{-4} \cdot C_c^2.$$

При атмосферному тиску температура кипіння розчину NH_4NO_3 визначається в залежності від концентрації $\text{NH}_4\text{NO}_3 - C_c$ (% мас.) за формулою:

$$t_{\text{кип}} = 191,6066 - 2,910 \cdot C_c + 2,7017 \cdot 10^{-2} \cdot C_c^2,$$

а температура кипіння води $t_{\text{в}}=100$ °С.

Температурна депресія дорівнює, °С: $\Delta t = t_{\text{кип}} - t_{\text{в}}$.

НАДХОДЖЕННЯ ТЕПЛОТИ

Теплота, що вноситься азотною кислотою, кДж:

$$Q_1 = A_3 \cdot C_p \text{HNO}_3 \cdot t_1.$$

Теплота, що поступає з аміаком, кДж:

$$Q_2 = B_2 \cdot C_p \text{NH}_3 \cdot t_2 = 214,6 \cdot 2,237 \cdot 50.$$

При утворенні аміачної селітри в розчині згідно реакції (8.1) тепловий ефект реакції з достатньою для практичних цілей точністю можна визначити формулою, кДж/моль:

$$Q = 99.36942 - 0.3077 \cdot A_k + 8.297 \cdot 10^{-3} \cdot A_k^2,$$

де A_k - концентрація азотної кислоти, % мас.

При нейтралізації виділяється, кДж:

$$Q_3 = Q \cdot 10^3 \cdot G / 80 .$$

Загальний прихід теплоти, кДж:

$$Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 .$$

ВИТРАТА ТЕПЛОТИ

Розчин аміачної селітри виносить, кДж:

$$Q_1^{\downarrow} = C l \cdot C_p \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot t_{\text{кип}} .$$

Температура кипіння розчину NH_4NO_3 під тиском 117,68 кПа (1,2 кгс/см²):

$$t_{\text{кип}} = t_{\text{п}} + \Delta t \cdot \eta \text{ } ^\circ\text{C}$$

Теплота, що витрачається на випаровування води, кДж:

$$Q_2^{\downarrow} = V \cdot i .$$

Тепловтратами, обумовленими втратами NH_3 і HNO_3 , нехтуємо.

Отже, витрата теплоти (без тепловтрат), кДж:

$$Q_{\text{вит}}^* = Q_1^{\downarrow} + Q_2^{\downarrow} :$$

Тепловтрати визначають як різницю між приходом і витратою теплоти, кДж:

$$Q_{\text{в}} = Q_{\text{прих}} - Q_{\text{вит}}^* ,$$

Витрати теплоти, кДж: $Q_{\text{вит}} = Q_{\text{вит}}^* + Q_{\text{в}}$.

Результати теплових розрахунків звести в таблицю 8.2.

Методична вказівка 1. Якщо втрати теплоти $Q_{\text{в}}$ менше 5% і більше -2%, розрахунок зроблений правильно. Якщо втрати теплоти більше 5% або менше -2%, повторити розрахунок, при цьому збільшити або зменшити концентрацію аміачної селітри (використати умовне форматування, додати примітку на комірці тепловтрат з рекомендацію щодо напрямку зміни концентрації на підставі власних розрахунків).

Таблиця 8.2 – Тепловий баланс нейтралізації

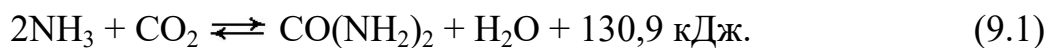
Надходження	МДж	%	Витрати	МДж	%
Теплота кислоти	Q1	$Q1/Q_{\text{прих}} \cdot 100$	Теплота розчину селітри	Q_1^{\downarrow}	$Q_1^{\downarrow}/Q_{\text{вит}} \cdot 100$
Теплота аміаку	Q2	$Q2/Q_{\text{прих}} \cdot 100$	Теплота випаровування води	Q_2^{\downarrow}	$Q_2^{\downarrow}/Q_{\text{вит}} \cdot 100$
Теплота реакції	Q3	$Q3/Q_{\text{прих}} \cdot 100$	Тепловтрати	Q _в	$Q_{\text{в}}/Q_{\text{вит}} \cdot 100$
Усього	Q _{прих}	Σ	Усього	Q _{вит}	Σ

Виконати розрахунок для концентрації азотної кислоти 56%, 58%, 60%, результати звести в таблицю. Побудувати графік (*точкова діаграма*) відповідної залежності впливу концентрації азотної кислоти – CHNO_3 (вісь X) на концентрацію аміачної селітри CNH_4NO_3 (вісь Y). Навести назви графіку і кожної вісі (з використанням відповідних підстрочних або надстрочних індексів).

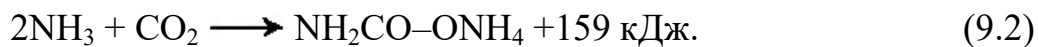
Методична вказівка 2. Для створення підстрочних (надстрочних) індексів слід виділити відповідний знак та правою кнопкою «миші» визвати меню «Формат названня осі» та відмітити необхідну опцію у розділі «Видоизменение».

9 Розрахунок відділення синтезу карбаміду

Карбамід – цінне азотне добриво, що містить до 46% азоту. Його використовують не лише у сільському господарстві, але і в промисловості для виготовлення карбамідних смол, синтетичного волокна улірону, а також при очистці нафтопродуктів. Промисловим методом одержання карбаміду є синтез карбаміду з аміаку NH_3 та оксиду вуглецю (IV). Цей спосіб розроблено у 1868 році російським хіміком А.І. Базаровим. Він ґрунтується на реакції:



Синтез здійснюється в дві стадії. Спочатку із оксиду вуглецю (IV) та аміаку утворюється карбамат амонію:



Потім відбувається його дегідратація:



У присутності води також утворюються вуглеамонійні солі – карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ та гідрокарбонат NH_4HCO_3 амонію.

Реакція утворення карбамата амонію проходить швидко і практично до кінця. Реакція ж дегідратації карбамата амонію оборотна і визначає вихід карбаміду. Підвищення температури сприяє протіканню реакції дегідратації, але при цьому можливе розкладання карбамата амонію.

Перетворення карбамата амонію в карбамід відбувається в рідкій фазі. Через це процес синтезу ведеться при високих значеннях температури і тиску. Зону температур і тиску, при яких карбамід знаходиться в рідкій фазі, зображено на діаграмі стану трифазної системи $\text{NH}_4\text{COONH}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ (рисунок 9.1).

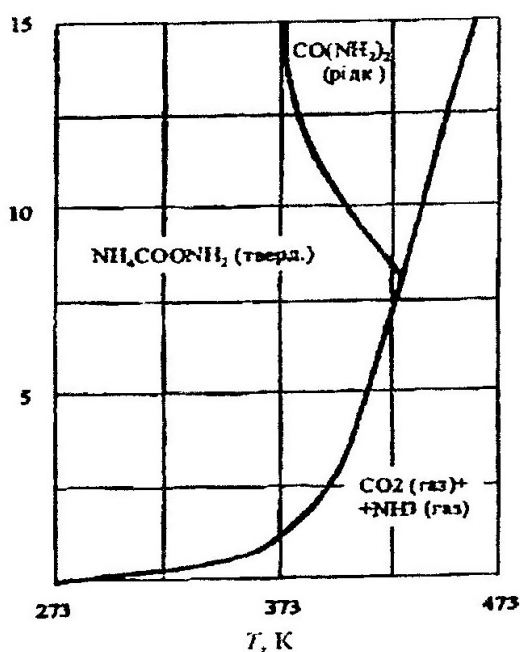


Рисунок 9.1 – Діаграма стану системи $\text{NH}_4\text{COONH}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{CO}_2 + \text{NH}_3$

МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС КОЛОНИ СИНТЕЗУ КАРБАМІДУ

На 1 т карбаміду за сумарним рівнянням (9.1) знадобиться NH_3 та CO_2 , кг:

$$G(\text{NH}_3) [\text{на 1 т}] = [2 \cdot M(\text{NH}_3) \cdot G_k / M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)];$$

$$G(\text{CO}_2) [\text{на 1 т}] = [M(\text{CO}_2) \cdot G_k / (M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2))].$$

На 1т 99,5% карбаміду необхідно, кг:

$$G(\text{NH}_3)^{99,5} = Z_k \cdot G(\text{NH}_3) [\text{на 1 т}] / 100 ;$$

$$G(\text{CO}_2)^{99,5} = Z_k \cdot G(\text{CO}_2) [\text{на 1 т}] / 100.$$

З урахуванням втрат повинно утворитися карбаміду, кг:

$$G(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = G_k \cdot (1 + (U_d + U_y) / 100) \cdot Z_k / 100.$$

На його утворення необхідно, кг:

$$G_2(\text{NH}_3) = G(\text{NH}_3)^{99,5} \cdot (1 + (U_y + U_d) / 100);$$

$$G_2(\text{CO}_2) = G(\text{CO}_2)^{99,5} \cdot (1 + (U_y + U_d) / 100).$$

З урахуванням чистоти вихідних газів, витрата складе, кг:

$$G_3(\text{NH}_3) = G_2(\text{NH}_3) / (Z_{\text{NH}_3} / 100);$$

$$G_3(\text{CO}_2) = G_2(\text{CO}_2) / (Z_{\text{CO}_2} / 100).$$

З урахуванням ступеня перетворення за оксидом вуглецю (IV), кг:

$$G_4(\text{NH}_3) = (N \cdot M(\text{NH}_3) \cdot (1 + (U_y + U_d) / 100) \cdot G_k \cdot Z_k / 100) / \\ / (M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) \cdot X \cdot (Z_{\text{NH}_3} / 100));$$

$$G_4(\text{CO}_2) = (C \cdot M(\text{CO}_2) \cdot (1 + (U_y + U_d) / 100) \cdot G_k \cdot (Z_k / 100)) / \\ / (M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) \cdot X \cdot (Z_{\text{CO}_2} / 100)).$$

З експанзерним газом (технічним CO_2) потрапляє, кг:

$$G(\text{Інерти}) = G_4(\text{CO}_2) - G_4(\text{CO}_2) \cdot (Z_{\text{CO}_2} / 100);$$

$$G(\text{CO}_2) = G_4(\text{CO}_2) - G(\text{Інерти}).$$

З технічним NH_3 потрапляє, кг:

$$G(\text{Волога}) = G_4(\text{NH}_3) - G_4(\text{NH}_3) \cdot (Z_{\text{NH}_3} / 100);$$

$$G_5(\text{NH}_3) = G_4(\text{NH}_3) - G(\text{Волога}).$$

Кількість циркуляційної води, кг:

$$G(\text{H}_2\text{O}) = (M(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{CO}_2)) \cdot (W / C) \cdot G(\text{CO}_2).$$

Кількість карбамату, кг:

$$G(\text{Карбамат}) = M(\text{karbamat})/M(\text{CO}_2) \cdot G(\text{CO}_2).$$

Для цього необхідно NH_3 у кількості, кг:

$$G_7(\text{NH}_3) = 2 \cdot M(\text{NH}_3) / M(\text{karbamat}) \cdot G(\text{Карбамат}).$$

Кількість NH_3 , що не вступив в реакцію (надлишок), кг:

$$G_8(\text{NH}_3) = G_5(\text{NH}_3) - G_7(\text{NH}_3).$$

Утворюється карбаміду із карбамату, кг:

$$G(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = G(\text{Карбамат}) \cdot M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) \cdot X / M(\text{karbamat}).$$

Залишається карбамату, що не перетворився у карбамід, кг:

$$G(\text{Карбамат[залишк]}) = G(\text{Карбамат}) \cdot (1-X).$$

Таблиця 9.1 – Матеріальний баланс колони синтезу карбаміду

Надходження			Витрати		
компоненти	кг/т	%	компоненти	кг/т	%
Техн.аміак:			карбамід	$G(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$	
NH_3	$G_5(\text{NH}_3)$		карбамат	$G(\text{Карбамат[залишк]})$	
H_2O	$G(\text{Волога})$				
Експан. газ:			Реакц. H_2O	$G(\text{H}_2\text{O[сум]})$	
CO_2	$G(\text{CO}_2)$		NH_3 надлишк.	$G_8(\text{NH}_3)$	
інерти	$G(\text{Інерти})$		інерти	$G(\text{Інерти})$	
цирк. вода	$G(\text{H}_2\text{O})$		цирк. вода	$G(\text{H}_2\text{O})$	
Всього	Σ	Σ	Всього	Σ	Σ

Кількість води утвореної за реакцією (9.3), кг:

$$G(\text{H}_2\text{O[залишкова]}) = G(\text{Карбамат}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) \cdot X / M(\text{karbamat}).$$

Загалом утворюється води, кг:

$$G(\text{H}_2\text{O[сум]}) = G(\text{H}_2\text{O[залишкова]}) + G(\text{Волога}).$$

Отриманні результати звести до таблиці 9.1.

РОЗРАХУНОК РОЗМІРІВ КОЛОНИ

ВИХІДНІ ДАНІ

Потужність колони П, т/добу	1000+10N.
Густина плаву ρ , кг/м ³	900.
Час перебування плаву в колоні τ , хв.	45.
Газовий об'єм над плавом ϕ , %	15.

РОЗРАХУНОК

Згідно матеріального балансу з колони виходить плаву, кг/год.:

$$G(\text{Плав}) = G_{\text{витр}} \cdot \Pi/24$$

Об'ємна витрата цього плаву, м³/год:

$$V_{\text{пл}} = G(\text{Плав}) / \rho$$

Об'єм плава за τ хвилин його перебування в колоні, м³

$$V_{\tau} = V_{\text{пл}} \cdot \tau / 60$$

З урахуванням об'єму газової фази загальний реакційний об'єм колони складатиме, м³:

$$V_p = V_{\tau} \cdot (1 + \phi/100)$$

Діаметр D і висота H колони, м, розраховуються з системи:

$$\begin{cases} V_p = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot H \\ \frac{H}{D} = 12 \end{cases}$$

За отриманими значеннями діаметру і висоти вибирають стандартну колону.

ТЕПЛОВИЙ БАЛАНС КОЛОНИ СИНТЕЗУ КАРБАМІДУ

ВИХІДНІ ДАНІ

Температура реагентів на вході в змішувач:

технічний аміак, °С	105	t (NH ₃),
експанзерний газ, °С	35	t (CO ₂).
Температура в колоні, °С	190	t (колон).

Критична температура, °С 132.9 t (критич).

Розрахунок теплового балансу надано на 1 т карбаміду при подачі в колону тільки NH₃ і CO₂. В нижченаведених рівняннях постійні величини відповідають теплоємності речовини, кДж/(кг·К), на яку ведеться розрахунок.

За текстом цифри 1,026; 4,19; 1,84; 1,952; 2,47; 2,312 – теплоємність відповідного компонента, кДж/(кг*град).

РОЗРАХУНОК

Прихід теплоти, кДж:

– з експанзерним газом при 35°C:

$$Q1 = (G_{CO_2} + G_{\text{Інерти}}) \cdot 1.026 \cdot t (CO_2);$$

– з аміаком при 105 °С

$$Q2 = G_5 NH_3 \cdot 553.5,$$

де 553.5 – ентальпія рідкого NH₃ при 105°C, кДж/кг;

– з H₂O, що потрапляє з NH₃

$$Q3 = G(\text{Волога}) \cdot 4.19 \cdot t (NH_3);$$

– з парами води при 105 °С

$$Q4 = G(\text{Волога}) \cdot 1.84 \cdot t (NH_3).$$

Теплота реакції утворення карбамату, кДж:

$$Q5 = G(\text{Карбамат}) / M(\text{karbamat}) \cdot (159470 - 77515),$$

де 159470 – тепловий ефект утворення твердого карбамату, кДж/кмоль

77515 – тепловий ефект плавлення карбамату, кДж/кмоль.

Вода, що знаходиться в розплаві, утворює аміачної води, кг:

$$G(NH_4OH) = G(H_2O[\text{сум}]) \cdot M(NH_4OH) / 18,$$

де M(NH₄OH) – молярна маса аміачної води.

На цю кількість необхідно NH₃, кг:

$$G(NH_3[\text{на р-цію}]) = G(NH_4OH) \cdot 17 / M(NH_4OH).$$

Залишається вільного NH₃, кг:

$$G(NH_3[\text{надлишковий}]) = G_8(NH_3) - G(NH_3[\text{на р-цію}]).$$

Теплота утворення NH_4OH , кДж:

$$Q_6 = G(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot 10634 / M(\text{NH}_4\text{OH}),$$

де 10634 – тепловий ефект утворення NH_4OH , кДж/кмоль.

Сумарний прихід, кДж:

$$Q_{\text{пр}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6.$$

Витрати теплоти, кДж:

– на утворення карбаміду:

$$Q_1^* = G(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) / 60 \cdot 18980,$$

де 18980 – тепловий ефект утворення карбаміду з карбамату, кДж/кмоль;

– на підігрів аміаку від 105 до 132.9 °С:

$$Q_2^* = G_5(\text{NH}_3) \cdot (940.7 - 553.5),$$

де 940,7 та 553.5 – ентальпія рідкого NH_3 при 132,9 та 105 °С, кДж/кг;

– на підігрів експанзерного газу від 35 до $t_{\text{критич}} = 132.9$ °С:

$$Q_3^* = (G(\text{CO}_2) + G(\text{Інерти})) \cdot 1.026 \cdot (t_{\text{критич}} - t(\text{CO}_2));$$

– на підігрів карбамату до $t_{\text{колон}} = 190$ °С:

$$Q_4^* = G(\text{Карбамат}) \cdot 1.952 \cdot (t_{\text{колон}} - t_{\text{критич}});$$

– на підігрів NH_4OH до $t_{\text{колон}} = 190$ °С:

$$Q_5^* = G(\text{NH}_4\text{OH}) \cdot 4.19 \cdot (t_{\text{колон}} - t_{\text{критич}});$$

– на підігрів надлишкового NH_3 до $t_{\text{колон}} = 190$ °С:

$$Q_6^* = G(\text{NH}_3[\text{надлишковий}]) \cdot 2.47 \cdot (t_{\text{колон}} - t_{\text{критич}}).$$

Втрати в навколишнє середовище – приймається 5% від приходу:

$$Q_7^* = Q_{\text{пр}} \cdot 0.05.$$

Витрати теплоти без врахування невідомої Q_8^* :

$$Q_{\text{витр}} = Q_1^* + Q_2^* + Q_3^* + Q_4^* + Q_5^* + Q_6^* + Q_7^* = 2014454.$$

Температура плаву на виході з колони синтезу, °С:

$$t = (Q_{\text{пр}} - Q_{\text{витр}}) / (G_{\text{витр}} \cdot 2.312),$$

де 2.312 – теплоємність плаву, кДж/(кг*град).

Якщо отримане значення температури практично співпадає з заданим (190 °С), це свідчить про вірність розрахунку теплового балансу.

При розходженні заданої t (колон) і розрахункової t температур більше, ніж на 1 градус (при фіксованому значенні ступеня перетворення X) повторити розрахунок теплового балансу з новим значенням температури, що дорівнює середньоарифметичному заданої t (колон) і розрахункової t температури. Організувати ітераційний розрахунок за умови: t (колон) = $(t$ (колон) + t)/2.

Теплота, що виводиться з плавом: $Q8^* = G_{\text{витр}} \cdot 2.312 \cdot t$.

Загальна витрати теплоти: $Q_{\text{витр}}^* = Q_{\text{витр}} + Q8^*$.

Заповнити таблицю 9.2.

Таблиця 9.2 – Тепловий баланс відділення синтезу карбаміду

Надходження			Витрати		
Стаття	кДж/т	%	Стаття	кДж/т	%
Q1 з експанз. Газом			Q1* утворення карбаміду		
Q2 з технічн. NH ₃			Q2* на підігрів аміаку		
Q3 з H ₂ O			Q3* на підігрів CO ₂		
Q4 з парами води			Q4* на підігрів карбамату		
Q5 теплота реакції			Q5* на підігрів NH ₄ OH		
Q6 утворення NH ₄ OH			Q6* на підігрів надлишку NH ₃		
			Q7* втрати в навк. середовище		
			Q8* виноситься з плавом		
Всього	Q _{пр.}	∑	Всього	Q _{витр} *	∑

Вивчити вплив ступеня перетворення X за CO_2 в інтервалі 0,51 – 0,63 з кроком 0,03 на витратні коефіцієнти за NH_3 та CO_2 і на значення температури t в колоні. Побудувати діаграму залежності витрат NH_3 та CO_2 (основна вісь) та температури t (допоміжна вісь) від X .

Методична вказівка. Для побудови на одній точковій діаграмі двох або більше кривих, значення Y яких значно відрізняються (в даному випадку це температура), необхідно після побудови графіка виділити криву, для якої читання значень Y скрутно, натиснути праву клавішу миші і в контекстному меню вибрати пункт «Формат рядов данных», у вкладці «Ось» відзначити значення «Построить ряд по вспомогательной оси».

10 Розрахунок одержання вапна та його гасіння у виробництві соди

Виробництво негашеного вапна складається з наступних операцій: добутку та підготовки вапняку, його випалу та подрібнення. Випал є основною технологічною операцією у виробництві вапна.

Метою випалу є створення такого технологічного режиму, при якому будуть, по-перше, відбуватись повне розкладання CaCO_3 і $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ на CaO , MgO та CO_2 , по-друге, отримувати якісний продукт з оптимальною мікроструктурою часточок вапна для подальшого його гасіння.

Для випалювання вапна використовують різні печі: шахтні, обертові та киплячого шару. Найбільше розповсюдження отримали шахтні печі.

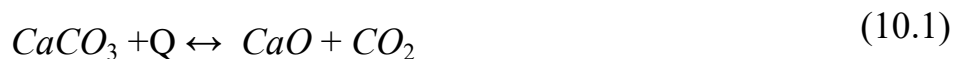
Як вихідні матеріали для виробництва вапна можуть використовуватись різні карбонатні породи – вапняк, крейда, доломіти та ін. Всі вони відносяться до осадових порід і широко розповсюджені на території України. В їх склад входять: основний компонент – кальцію карбонат (CaCO_3) та невелика кількість різних домішок – доломіт, глина, кварц, гіпс, пірит та ін.

Теоретично кальцію карбонат складається з 56% CaO і 44% CO_2 . Він зустрічається у вигляді двох мінералів – кальциту та арагоніту, щільність яких 2,74 і 2,9-3,0 г/см³, відповідно. Найбільш розповсюдженим є кальцит.

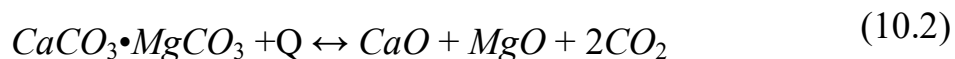
Доломіт вмісні вапняки містять певну кількість доломіту ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Доломіт теоретично містить 54,27% $CaCO_3$ і 45,73% $MgCO_3$ або 30,41% CaO , 21,87% MgO та 47,72% CO_2 . Густина доломіту – 2,85-2,95 г/см³.

Чисті карбонатні породи звичайно білого кольору, але вони часто бувають пофарбовані домішками оксидів заліза у жовтуваті, червонуваті та бурі тони. Кількість і вид домішок у карбонатних породах, розміри їх часток, рівномірність розподілу їх в основній масі значно впливають на технологічний режим одержання вапна (температуру і тривалість процесу), вибір печі для випалювання, а, також, на властивості отриманого негашеного вапна.

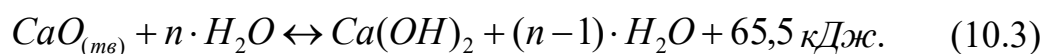
В процесі випалювання кальцію карбонат розкладається згідно реакції:



а доломіт – за реакцією:



У виробництві соди випалене вапно є лише напівпродуктом. Для подальшого його застосування воно переводиться у порошкоподібний стан, у тісто або у молоко. При виробництві кальцинованої соди для регенерації аміаку використовують вапняне молоко. Воно являє собою в'язку суспензію кальцію гідроксиду $Ca(OH)_2$, яку отримують гасінням (гідратацією) вапна надлишком води за реакцією:



Теоретично при $n=1$ для гасіння вапна необхідна кількість води – 32,14% маси CaO . Але для гасіння вапна потрібно значно більше води, оскільки частина її випаровується за рахунок тепла, що виділяється.

Найбільш важливі регламентовані показники, що характеризують якість вапняного молока, це концентрація $Ca(OH)_2$ або вільного CaO і температура молока. На содових заводах концентрацію вільного CaO у вапняному молоці називають титром молока, так як її визначають звичайним титруванням молока хлоридною кислотою.

Можливість отримання вапняного молока з високим титром вільного CaO обмежена в'язкістю одержуваного молока, яка залежить не тільки від концентрації, але і від температури. З підвищенням температури в'язкість молока зменшується, покращуються умови для його очищення від домішок, а також полегшується його транспортування та дозування. Тому для одержання молока з високим титром необхідно проводити гасіння вапна при підвищеній температурі.

На практиці гасіння вапна здійснюється підігрітою водою за температури 363-368 К у горизонтальних обертових барабанах. При цьому одержують вапняне молоко, яке містить 230-260 г/дм³ $Ca(OH)_2$.

Вихідні дані.

Розрахувати хімічний склад природного вапняку, маси негашеного вапна, що отримується з 1+№ т такого вапняку, і води, яка необхідна для гасіння негашеного вапна, якщо:

- За результатами хімічного аналізу встановлено, що з наважки сухого вапняку (1,0312 г) шляхом її розчинення та осадження йонів кальцію амонієм оксалатом та послідовним прожарюванням утвореного осаду отримано 0,5384 г CaO , а з наважки 0,3220 г при розкладанні кислотою отримано 68,5 см³ CO_2 (н.у.). Весь кальцій в вапняку знаходиться тільки у вигляді $CaCO_3$, а карбонатна кислота – у

вигляді карбонатів кальцію і магнію. Вологість вихідного вапняку – 5% мас.;

- при випалюванні вапняку залишається недопал – 4%, при гасінні вапна початкова його температура $t_1=20+N_0$ °С, початкова температура води для гасіння $t_2= 80+N_0$ °С. Кінцева температура гасіння вапна $t_3=80+N_0$ °С. При цьому втрати теплоти складають 20-0,1 N_0 %, а теплоємність учасників гасіння, кДж/(кг·К): негашеного вапна – 0,8; води – 4,184; шламу – 0,9; вапняного молока – 1,18. Процес гасіння описується реакцією $CaO_{(мс)} + n \cdot H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2 + (n-1) \cdot H_2O + 65,5$ кДж.

Розрахунок (для варіанту $N_0=0$)

1. Хімічний склад природного вапна.

Молярні маси: CaO – 56, CO_2 – 44, $CaCO_3$ – 100, $MgCO_3$ – 84 г/моль.

Молярний об'єм CO_2 дорівнює 22,26 дм³/моль (22260 см³/моль).

Розрахунок будемо проводити на масу сухого вапняку, яка складає 1000-1000•0,05 = 950 кг.

Згідно даних хімічного аналізу 950 кг природного вапняку містить:

$$(0.5384 \cdot 950 \cdot 10^3 / 1.0312) / 56 = 8857,2 \text{ моль } CaO;$$

$$(68.5 \cdot 950 \cdot 10^3 / 0.3220) / 22260 = 9078,9 \text{ моль } CO_2.$$

Отже, в 1000 кг вихідного вапняку міститься $CaCO_3$ 8857,2 моль або 8857,2•100=885720 г або 885,7 кг.

Із цієї кількості $CaCO_3$ при його розкладанні виділиться 8857,2 моль CO_2 . Решта 9078,9-8857,2= 221,7 моль CO_2 зв'язана в вапняку у вигляді карбонату магнію. Звідси, в 950 кг вапняку 221,7•84 = 18619,86 г або 18,6 кг $MgCO_3$.

Таким чином, природний вапняк містить:

$$CaCO_3: 885,7/1000 \cdot 100\% = 88,57\% \text{ мас.}$$

$$MgCO_3: 18,6/1000 \cdot 100\% = 1,86\% \text{ мас.}$$

Вологість: 5% мас.

Домішки: $100 - (88,57 + 1,86 + 5) = 4,57\%$ мас.

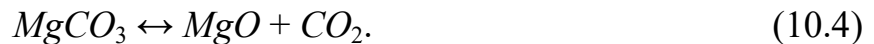
2. Розрахунок маси негашеного вапна.

Згідно умов завдання, кальцію карбонат не повністю перетворюється у негашене вапно (недопал – 4% мас.). Таким чином, маса кальцію карбонату, що розкладається у процесі прожарювання:

$$885,7 - 885,7 \cdot 0,04 = 850,3 \text{ кг.}$$

Згідно реакції (10.1) маса CaO , яка отримується при прожарюванні вапняку, $850,3 \cdot 56/100 = 476,2$ кг.

В склад негашеного вапна окрім CaO та недопалу ($CaCO_3$) входять ще й MgO , що також утворюється в результаті випалювання вапняку, і домішки. Маса MgO , що утворюється, можна обчислити за реакцією:



Згідно реакції (10.4) маса магнею оксиду $(18,6 \cdot 40)/84 = 8,86$ кг.

Маса домішок згідно умови складає 45,7 кг.

Тоді маса негашеного вапна, що поступає на гасіння, дорівнює $476,2 + (885,7 - 850,3) + 8,86 + 45,7 = 536,16$ кг.

3. Розрахунок води, яка необхідна для гасіння.

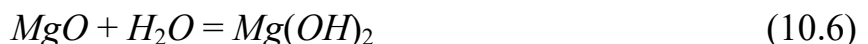
Для розрахунку води, що необхідна для гасіння, необхідно зробити матеріальні і теплові розрахунки гасіння вапна.

Згідно реакції:



розрахуємо воду, що необхідна для гасіння оксиду кальцію за стехіометрією, $476,2 \cdot 18/56 = 153$ кг.

За рівнянням:



аналогічно розрахуємо кількість води, що необхідна для гасіння оксиду магнею за стехіометрією, $8,86 \cdot 18/40 = 4$ кг.

Сумарна кількість води на реакції гасіння згідно стехіометрії:

$$153+4 = 157 \text{ кг.}$$

Звідси маса вапняного молока за стехіометрією:
 $476,2+8,86+157 = 642,06 \text{ кг.}$

Для того, щоб розрахувати кількість води на гасіння з урахуванням її випаровування, необхідно розрахувати тепловий баланс гасіння вапна.

Теплота на гасіння вапна приходить із негашеним вапном, водою та теплотою хімічної реакції. Теплоту, що приходить із негашеним вапном, розраховуємо за формулою:

$$Q_1 = m_{\text{вапна}} \cdot C_{\text{вапна}} \cdot t_1 = 536,16 \cdot 0,8 \cdot 20 = 10\,723,22 \text{ кДж.}$$

Теплота, що приходить із водою,

$$Q_2 = m_{\text{води}} \cdot C_{\text{води}} \cdot t_2 = (157+x) \cdot 4,184 \cdot 80 = 52\,551+334,7x,$$

де x – кількість води, що випаровується за рахунок екзотермічної реакції.

Теплоту реакції (10.5) знаходимо за формулою:

$$Q_{\text{х.р.}} = N_{\text{CaO}} \cdot Q_{\text{х.р.}}$$

де N_{CaO} – кількість кмоль кальцію оксиду, який прореагував.

Знайдемо $N_{\text{CaO}} = 476,2/56 = 8,5$ кмоль, звідси

$$Q_{\text{х.р.}} = 8,5 \cdot 65\,500 = 556\,750 \text{ кДж.}$$

Так, всього теплоти, що надходить:

$$Q_{\text{пр.}} = 10\,723,22 + (52\,551+334,7x) + 556\,750 = 620\,024,22 + 334,7x.$$

Витрати теплоти у процесі гасіння вапна відбувається з утворенням вапняним молоком, домішками, водою, що випаровується, та втратами теплоти, які за умовою реакції складають 20%.

Теплота, що виводиться з вапняним молоком, становить:

$$Q_1' = m_{\text{в.м.}} \cdot C_{\text{в.м.}} \cdot t_3 = 642,06 \cdot 1,18 \cdot 80 = 60\,610,46 \text{ кДж,}$$

зі шламом:

$$Q_2' = m_{\text{шл.}} \cdot C_{\text{шл.}} \cdot t_3 = (5,4+45,7) \cdot 0,9 \cdot 80 = 3679,2 \text{ кДж,}$$

з водою, що випаровується,:

$$Q_3' = r \cdot x = 2259x,$$

де r – питома теплота випаровування води, кДж/кг.

Загальні витрати теплоти:

$$60\,610,46 + 3679,2 + 2259x = 64\,289,7 + 2259x.$$

З урахуванням втрат:

$$Q_{\text{витр.}} = 64\,289,7 + 2259x + (64\,289,7 + 2259x) \cdot 0,2 = 77147,64 + 2710,8x.$$

Кількість води, що випаровується за рахунок екзотермічної реакції, знаходимо методом наближень, приймаючи x за початкову кількість води за стехіометрією, тобто $x = 157$ кг. Виконуємо розрахунок за умовою $Q_{\text{пр.}} = Q_{\text{витр.}}$, і якщо $Q_{\text{пр.}} \neq Q_{\text{витр.}}$, то x збільшуємо на 10%. Розрахунок проводимо доки умова $Q_{\text{пр.}} = Q_{\text{витр.}}$ не виконається. В результаті розрахунку в середовищі Excel отримуємо масу води, яка необхідна для гасіння негашеного вапна, що дорівнює $x = 228,48$ кг. Допускається похибка 2%.

В Excel ця задача вирішується пошуком x за допомогою надбудови «Підбір параметру» для досягнення $Q_{\text{пр.}} - Q_{\text{витр.}} = 0$.

11 Розрахунок матеріального балансу виробництва простого суперфосфату

Суперфосфат є найбільш розповсюдженим фосфорним добривом. Він являє собою порошок сіруватого кольору, головними складовими частинами якого є монокальційфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і безводний сульфат кальцію – ангідрит CaSO_4 . Крім цього в суперфосфаті містяться деякі кількості вільної фосфорної кислоти H_3PO_4 , фосфатів (заліза, алюмінію й ін.), кремінної кислоти й інших домішок, зокрема залишки нерозкладених мінералів, що входили до складу сировини – вихідного фосфату.

Вихідною сировиною для виробництва сполук фосфору є природні фосфати – апатити і фосфорити.

Апатитами називають мінерали, що мають склад, який виражається загальною формулою $\text{Ca}_{10}\text{R}_2(\text{PO}_4)_6$ (або скорочено $\text{Ca}_5\text{R}(\text{PO}_4)_3$), де R – F,

Cl, (OH) або (CO₃). Найбільш поширені фторапатити Ca₁₀F₂(PO₄)₆; порівняно часто зустрічаються гідроксидапатити Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆; рідше – хлорапатити Ca₁₀Cl₂(PO₄)₆. Іноді частина кальцію заміщена в апатитах іншими металами – Ba, Sr, Mg, Mn, Fe.

Фосфоритами називають породи осадового походження, що утворилися в результаті осадження фосфатів кальцію з морської води, що містять, крім фосфату кальцію, зерна кварцу SiO₂, кальциту CaCO₃, доломіту CaCO₃·MgCO₃, глауконіту [водний силікат типу (R₂O+RO)·R₂O₃·4SiO₂·2H₂O, де R₂O – K₂O, Na₂O; RO – MgO, CaO, FeO; R₂O₃ – Fe₂O₃, Al₂O₃], лімоніту Fe₂O₃·2Fe(OH)₃, алюмосилікатів, частки глини й ін.

Задача хімічної переробки природних фосфатів на фосфорні добрива полягає в переводі P₂O₅ з незасвоюваних або важко засвоюваних форм у такі з'єднання, з яких P₂O₅ легко засвоюється рослинами. При цьому важливо одержати продукти з можливо більшим вмістом P₂O₅ і меншим вмістом баластових і особливо шкідливих компонентів. Крім того, отримані добрива повинні мати такі фізичні властивості (негіроскопічні гранули або порошки, що не злежуються), що забезпечують легкість їхнього збереження і використання.

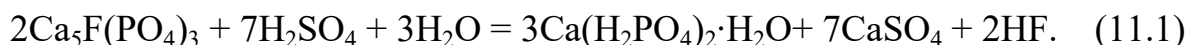
Суперфосфат отримується у результаті взаємодії апатитового концентрату або фосфоритного борошна із сірчаною кислотою. Отримана спочатку суспензія, у міру проходження хімічних реакцій і кристалізації з розчину сполук, що утворюються, поступово густіє і твердіє (схоплюється, «дозріває») у суцільну масу, що після здрібнювання і є готовим продуктом. Якість суперфосфату оцінюється по вмісту в ньому засвоюваної форми P₂O₅, тобто суми водо- і цитратно розчинної форм P₂O₅. Чим повніше розкладання фосфату, тим більша кількість P₂O₅ переходить у засвоювану форму. Звичайно суперфосфат, виготовлений з апатитового концентрату, містить 19-20% засвоюваної форми P₂O₅. Отже, простий суперфосфат

являє собою суміш водорозчинного однозаміщеного кальцій фосфату й нерозчинного у воді гіпсу CaSO_4 , що часто залишається у складі добрива й займає 40% від його загальної ваги. Фосфору в такому добриві мало, тому при виробництві намагаються використовувати концентрати апатитів і фосфоритів, визначаючи вихідну сировину з найбільшою концентрацією фосфору. Ефективність фосфорного добрива прийнято вважати за наявність у його складі оксиду фосфору P_2O_5 , який у простому суперфосфаті знаходиться на рівні 14-20%. У виробничій суміші простого суперфосфату фосфор залишається у формі монокальційфосфату $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, близько 5% по масі займає вільна фосфатна кислота H_3PO_4 , найменше припадає на дикальційфосфат, трикальційфосфат і алюміній та ферум фосфати.

Якщо умовно позначити весь фосфор у суперфосфаті на корисний і марний для рослини, то корисного фосфору, який легко засвоюється рослинами, виявиться від 88 до 98% від загального його вмісту. Недоліком простого суперфосфату є вміст гіпсу CaSO_4 до 40% по масі, що служить лише транспортним баластом для аграріїв. У деяких випадках гіпс є корисним для підзолистих і супіщаних ґрунтів, збіднених сіркою, може бути корисним для рослин, що споживають багато сірки – бобових та хрестоцвітних. Простий суперфосфат являє собою гранули розміром від 1 до 4 мм. Він не злежується, зручний у використанні, його можна легко розсівати по фракціям. У процесі гранулювання вільна фосфатна кислота нейтралізується, а волога з неї випаровується. Іноді ортофосфорну кислоту нейтралізують аміаком, і на виході одержують вже нове добрив – *амонізований суперфосфат*, що містить до 3% нітрогену.

Суперфосфат, що називають ще простим суперфосфатом (на відміну від більш концентрованого подвійного суперфосфату), одержують розкладанням природних фосфатів - апатитового концентрату чи фосфоритного борошна - сульфатною кислотою. Кількість останньої

зменшена в порівнянні з необхідним для зв'язування всього кальцію, що міститься в природному фосфаті, з таким розрахунком, щоб у результаті одержати суміш монокальційфосфату (дигідро-фосфату кальцію) і сульфату кальцію відповідно до сумарного рівняння:

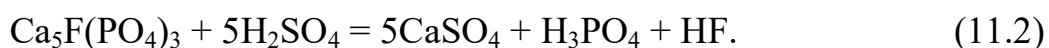


При змішуванні фосфатної сировини і сульфатної кислоти спочатку утворюється суспензія, що у міру протікання хімічних реакцій і кристалізації солей поступово твердіє (схоплюється) в суцільну масу. Отриманий при її подрібненні суперфосфат являє собою порошок або зерна сірого кольору. Він складається з декількох твердих фаз і рідини, яка просочує крізь фази. В твердих фазах знаходяться фосфати кальцію (в основному монокальційфосфат), магнію, заліза, алюмінію, CaSO_4 з домішкою $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (при переробці апатитового концентрату також SrSO_4), залишки мінералів, які входять до складу вихідної сировини, кремнегель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і ін. Вміст твердих фаз складає 65-72%, в тому числі 50-55 % CaSO_4 та SrSO_4 . Рідка фаза складається з водного розчину фосфорної кислоти, насиченого монокальційфосфатом, що включає іони Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , F^- і ін.

Основними операціями у виробництві простого суперфосфату є змішування апатитового концентрату чи фосфоритного борошна із сульфатною кислотою, схоплювання одержаної суспензії в камерах чи визрівання суперфосфату у часі. Остаточне дозрівання його відбувається при вилежуванні і обробці на складі, що у даному випадку в більшій мірі є хімічним цехом, чим сховищем продукту. Фторидні гази, що виділяються зі змішувачів сировини та із суперфосфатних камер, уловлюються і переробляються на фтористі і інші продукти. Порошкоподібний суперфосфат є гігроскопічним і сильно злежується в

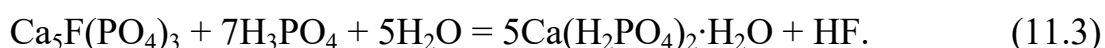
результаті кристалізації з рідкої фази монокальційфосфата. Менше злежується охолоджений і добре допілий суперфосфат, у якому кристалізація закінчилася. Майже не злежується нейтралізований і гранульований суперфосфат.

При одержанні суперфосфату розкладання фторапатиту перебігає в дві стадії. Спочатку утворюється вільна фосфорна кислота:



Ця реакція закінчується впродовж 20-40 хв у період дозрівання (твердіння) суперфосфатної маси в камері. Сульфат кальцію виділяється в осад у формі напівгідрату і швидко перетворюється в ангідрит. Це обумовлюється високою температурою реакційної маси в суперфосфатній камері (110-120 °С) і великим змістом P_2O_5 у рідкій фазі (42-46% наприкінці першої стадії процесу). При цих умовах стабільною формою сульфату кальцію є ангідрит.

Після повної витрати сульфатної кислоти починається розкладання залишків апатиту фосфорною кислотою, що нагромадилися за реакцією (11.2), за реакцією:



Вихідні дані:

Кількість апатитового концентрату: 1000 кг+№.

Апатитовий концентрат:		Кістяне борошно:	
P_2O_5	39%	Ca_3PO_4	67,5%
CaO	54%	H_2O	9,5
F	3%	нерозчинні і органічні	
Al_2O_3	0,7%	речовини	23%
Fe_2O_3	0,85%		

TiO ₂	0,6%
SiO ₂	1,5%
Вологість	0,35%

Концентрація баштової сульфатної кислоти: 75%+№
розведеної: 67%.+0,1№

Розв'язок (для варіанту №=0)

Кількість P₂O₅:

- в хімічно чистому фторапатиті:

$$C'_{P_2O_5} = \frac{1,5 \cdot M_{P_2O_5} \cdot 100}{M_{ф.а.}},$$

де $M_{P_2O_5}$ - молярна маса P₂O₅, $M_{ф.а.}$ - молярна маса фторапатиту;

$$C'_{P_2O_5} = \frac{1,5 \cdot 142 \cdot 100}{504} = 42,26\% ;$$

- в хімічно чистому гідроксидапатиті:

$$C''_{P_2O_5} = \frac{1,5 \cdot M_{P_2O_5} \cdot 100}{M_{Ca_5OH(PO_4)_3}},$$

де $M_{P_2O_5}$ - молярна маса P₂O₅, $M_{Ca_5OH(PO_4)_3}$ - молярна маса гідроксидапатиту;

$$C''_{P_2O_5} = \frac{1,5 \cdot 142 \cdot 100}{502} = 42,43\% .$$

Враховуючи, що гідроксид апатиту в апатитовому концентраті знаходиться значно менше, ніж фторапатиту, можна загальний вміст апатитових мінералів в сировині розрахувати, вважаючи їх за фторапатит. Тоді кількість фосфатних мінералів складає:

$$C_{ф.м.} = \frac{\omega_{P_2O_5} \cdot 100}{C'_{P_2O_5}},$$

де $\omega_{P_2O_5}$ - вміст P₂O₅ в апатитовому концентраті;

$$C_{\text{ф.м.}} = \frac{39 \cdot 100}{42,26} = 92,3\%,$$

а кількість домішок складає:

$$C_{\text{дом.}} = 100 - 92,3 = 7,7\%.$$

Кількість фторапатиту в апатитовому концентраті може бути умовно розраховано за кількістю у ньому фтору. Так як в апатитовому концентраті міститься 3% фтору, то кількість фторапатиту в ньому:

$$C_{\text{ф.а.}}^F = \frac{M_{\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3} \cdot \omega_F}{M_F},$$

де M_F - молярна маса фтору, ω_F - вміст фтору в апатитовому концентраті;

$$C_{\text{ф.а.}}^F = \frac{504 \cdot 3}{19} = 79,5\%,$$

або кількість P_2O_5 :

- у фторапатиті

$$C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{ф.а.}} = C_{\text{ф.а.}}^F \cdot C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{ф.а.}},$$

$$C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{ф.а.}} = 79,5 \cdot 0,4226 = 33,6\%;$$

- в гідроксидапатиті

$$C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{г.а.}} = \omega_{\text{P}_2\text{O}_5} - C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{ф.а.}},$$

$$C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{г.а.}} = 39 - 33,6 = 5,4\%.$$

Кількість гідроксидапатиту в концентраті складає:

$$C_{\text{г.а.}} = \frac{C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{г.а.}}}{C_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{г.а.}}},$$

$$C_{\text{г.а.}} = \frac{5,4}{0,4243} = 12,7\%.$$

Розрахунок елементів матеріального балансу операційного відділення

Коефіцієнт розкладання апатиту в камерному суперфосфаті приймаємо 85%+0,1№.

Кількість вологи, що надходить до змішувача з апатитовим концентратом:

$$W = \frac{G \cdot \omega_{H_2O}}{100},$$

де G – кількість апатитового концентрату, ω_{H_2O} - вміст вологи в апатитовому концентраті;

$$W = \frac{1000 \cdot 0,35}{100} = 3,5 \text{ кг.}$$

Кількість сухого апатитового концентрату складає:

$$G_{\text{сух.}} = G - W,$$

$$G_{\text{сух.}} = 1000 - 3,5 = 996,5 \text{ кг.}$$

Кількість P_2O_5 в апатитовому концентраті:

$$G_{P_2O_5} = \frac{G_{\text{сух.}} \cdot C_{P_2O_5}}{100},$$

$$G_{P_2O_5} = \frac{996,5 \cdot 39}{100} = 388,6$$

Кількість фторапатиту:

$$G_{\text{ф.а.}} = \frac{G_{\text{сух.}} \cdot C_{\text{ф.м.}}}{100},$$

$$G_{\text{ф.а.}} = \frac{996,5 \cdot 92,3}{100} = 919,8 \text{ кг.}$$

Кількість домішок в апатитовому концентраті:

$$G_{\text{дом.}}^{a.k.} = G_{\text{сух.}} - G_{\text{ф.а.}},$$

$$G_{\text{дом.}}^{a.k.} = 996,5 - 919,8 = 77,6 \text{ кг.}$$

Кількість H_2SO_4 (моногідрату) для розкладання апатиту (умовно приймаємо фторапатит) відповідно до сумарного рівняння реакції:

$$G_{H_2SO_4} = \frac{G_{\text{ф.а.}} \cdot M_{H_2SO_4} \cdot 7}{M_{\text{ф.а.}} \cdot 2},$$

де 2, 7 – стехіометричні коефіцієнти згідно реакції (11.1); $M_{H_2SO_4}$ – молярна маса сульфатної кислоти;

$$G_{H_2SO_4} = \frac{919,8 \cdot 98 \cdot 7}{504 \cdot 2} = 625,9 \text{ кг.}$$

Норму сульфатної кислоти приймаємо рівною 110% від стехіометричної кількості. Тоді витрата кислоти (моногідрату) на 1 т апатитового концентрату буде:

$$G_{H_2SO_4}^{a.k.} = G_{H_2SO_4}^{a.k.} \cdot 1,1,$$

$$G_{H_2SO_4}^{a.k.} = 625,9 \cdot 1,1 = 688,44 \text{ кг.}$$

Кількість 68% сульфатної кислоти складає:

$$G_{H_2SO_4}' = \frac{G_{H_2SO_4}^{a.k.} \cdot 100}{67},$$

$$G_{H_2SO_4}' = \frac{688,44 \cdot 100}{67} = 1027,53 \text{ кг.}$$

Кількість води, що поступає на розкладання концентрату:

- з кислотою:

$$G_{\text{в.}}^k = G_{H_2SO_4}' - G_{H_2SO_4}^{a.k.},$$

$$G_{\text{в.}}^k = 1027,53 - 688,44 = 339,09.$$

- з повітрям, що підсмоктується. Приймаємо підсмоктування повітря у камеру 260 м^3 на 1 т апатитового концентрату (за заводськими даними), температуру повітря $18 \text{ }^\circ\text{C}$, відносну вологість повітря 60%:

$$G_{\text{в.}}^n = \frac{260 \cdot 15,31 \cdot 60}{G \cdot 100},$$

де 15,31 – кількість вологи, що насичує 1 м^3 повітря, г/м^3 (при $18 \text{ }^\circ\text{C}$);

$$G_{\text{е.}}^{\text{n.}} = \frac{260 \cdot 15,31 \cdot 60}{1000 \cdot 100} = 2,4 \text{ кг.}$$

Кількість апатиту, який розкладається на першій стадії відповідно до рівняння (11.2) складає:

$$G_{\text{ан.}} = \frac{G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{а.к.}} \cdot M_{\text{ф.а.}}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 5},$$

$$G_{\text{ан.}} = \frac{688,44 \cdot 504}{98 \cdot 5} = 708,11 \text{ кг.}$$

Залишається нерозкладеного апатиту:

$$G_{\text{ан.}}^{\text{зал.}} = G - G_{\text{ан.}},$$

$$G_{\text{ан.}}^{\text{зал.}} = 1000 - 708,11 = 291,89 \text{ кг.}$$

При розкладанні апатиту утворюється:

- сульфату кальцію:

$$G_{\text{CaSO}_4} = \frac{G_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{а.к.}} \cdot M_{\text{CaSO}_4} \cdot 5}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 5},$$

$$G_{\text{CaSO}_4} = \frac{688,44 \cdot 136 \cdot 5}{98 \cdot 5} = 955,39 \text{ кг;}$$

- фосфорної кислоти:

$$G_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{G_{\text{ан.}} \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot 3}{M_{\text{ан.}}},$$

$$G_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{708,11 \cdot 98 \cdot 3}{504} = 413,07 \text{ кг;}$$

- фтористого водню:

$$G_{\text{HF}} = \frac{G_{\text{ан.}} \cdot M_{\text{HF}}}{M_{\text{ан.}}},$$

$$G_{\text{HF}} = \frac{708,11 \cdot 20}{504} = 28,1 \text{ кг.}$$

В апатитовому концентраті частина фосфатних мінералів являє собою гідроксидапатит, тому відповідну кількість фтористого водню буде

заміщена водяною парою. Нехтуючи різницею між молекулярними масами води і фтористого водню, отримаємо кількість водяної пари, що виділяється:

$$G_{в.п.} = \frac{C_{з.а.}}{C_{ф.м.}} \cdot G_{HF},$$

$$G_{в.п.} = \frac{12,7}{92,3} \cdot 24,25 = 3,85 \text{ кг.}$$

Кількість фтористого водню, що виділяється, складає:

$$G'_{HF} = G_{HF} - G_{в.п.},$$

$$G'_{HF} = 28,1 - 3,85 = 24,25 \text{ кг.}$$

Таблиця 11.1 – Матеріальний баланс першої стадії розкладання апатиту

Надходження			Витрати		
Компоненти	кг	%	Компоненти	кг	%
Апатитовий концентрат	1000	49,32	Апатитовий концентрат	291,89	14,40
H ₂ SO ₄ (розв.)	1027,53	50,68	CaSO ₄	955,39	47,12
в т. ч.			H ₃ PO ₄	413,07	20,37
моногідрат	688,44	67	HF	24,25	1,20
H ₂ O	339,09	33	H ₂ O	342,94	16,91
Всього	2027,53	100	Всього	2027,53	100

12 Розрахунок реактору каталітичного окиснення сірчастого газу

Гетерогенно-каталітична оборотна реакція окиснення SO_2 в SO_3



є важливою стадією виробництва сульфатної кислоти, що перебігає в нерухомому шарі ванадієвого каталізатору у багато поличному реакторі ідеального витиснення. Визначення часу контакту в залежності від ступеня перетворення (чи навпаки) є суттєвою складовою розрахунку хімічних реакторів, що базується на використанні достатньо складних кінетичних рівнянь.

Швидкість процесу за атмосферного тиску у нерухомому шарі за моделлю реактору ідеального витиснення описується рівнянням:

$$W = \frac{dX}{d\tau} = \frac{K}{A} \cdot \frac{1-X}{1-0,2 \cdot X} \cdot \left(\frac{B-A \cdot X \cdot 0,5}{1-A \cdot X \cdot 0,5} - \left[\frac{X}{K_p \cdot (1-X)} \right]^2 \right) \quad (12.2)$$

де X – ступінь перетворення (окиснення), частка; τ – час контакту, с; K – константа швидкості реакції, $\text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$; A – початкова концентрація SO_2 , частка об.; B – початкова концентрація O_2 , частка об.; K_p – константа рівноваги, $\text{атм}^{-0,5}$.

З рівняння (12.2) видно, що швидкість процесу окислення залежить від константи швидкості реакції K , яка різко зростає з підвищенням температури. Так, при підвищенні температури від 400 до 500 °С константа швидкості реакції зростає більш ніж у 30 разів. Але при цьому константа рівноваги K_p зменшується. Таким чином, швидкість процесу окислення SO_2 до SO_3 залежить від двох величин, одна з яких з підвищенням температури збільшується, а інша зменшується. Тому крива залежності швидкості процесу від температури за певного ступеня окиснення має екстремум – максимум. З рівняння (12.2) випливає, що чим вище швидкість окиснення SO_2 до SO_3 , тим менше ступінь перетворення, що досягається. Тому для кожного ступеня перетворення залежність

швидкості реакції від температури буде виражатися відповідною кривою з максимумом.

Для кожного ступеня перетворення швидкість реакції досягає чітко вираженого максимуму при певній температурі, причому ця температура тим вище, чим менше ступінь контактування. Оскільки при цих температурах досягається найбільша швидкість реакції, вони є найбільш сприятливими для ведення процесу, тобто є оптимальними температурами.

З рівняння (12.2) знаходять час контакту:

$$\tau = \int_{X1}^{X2} \frac{A \cdot (1 - 0,2 \cdot X)}{K \cdot (1 - X) \cdot \left\{ \frac{B - A \cdot X \cdot 0,5}{1 - A \cdot X \cdot 0,5} - \left[\frac{X}{Kp \cdot (1 - X)} \right]^2 \right\}} \cdot dX. \quad (12.3)$$

Чисельним інтегруванням (метод прямокутників) виразу (12.3) визначається час контактування τ , при цьому знак інтегралу \int замінюється на знак суми \sum , а dX на крок інтегрування ΔX :

$$\tau_i = \sum_{i=1}^N \frac{A \cdot (1 - 0,2 \cdot Xi)}{Ki \cdot (1 - Xi) \cdot \left\{ \frac{B - A \cdot Xi \cdot 0,5}{1 - A \cdot Xi \cdot 0,5} - \left[\frac{Xi}{Kpi \cdot (1 - Xi)} \right]^2 \right\}} \cdot \Delta X. \quad (12.4)$$

Вихідні дані для першого шару катализатора: концентрації, частка об.: $SO_2 - A=0,07+0,001N_{\text{б}}$; $O_2 - B=0,10+0,005N_{\text{б}}$. Витрата газу, m^3/c , $R=8,56+0,3N_{\text{б}}$. Температура на вході у шар, К, $T_1=713-N_{\text{б}}$. Ступінь перетворення на вході у шар $X=X1=0$, на виході з шару $X=X2=0,72$. Коефіцієнт запасу, $K_{\text{зап}}=4$. Кількість кроків інтегрування, $N=50$.

Порядок розрахунку:

1. Коефіцієнт адіабатичного підвищення температури газу при $X=1$:

$$Q = 2329 \cdot A^{0,91} - 7,92.$$

2. Крок зміни ступеня перетворення: $\Delta X = \frac{X2 - X1}{N}$.

3. Поточне значення ступеня перетворення на i ділянці: $Xi = Xi-1 + \Delta X$

4. Адіабатичний розігрів в процесі окиснення SO_2 у SO_3 враховується рівнянням: $T_i = T_1 + Q \cdot (X_i - X_1)$,

де T_1, T_i – початкова і поточна температури, К.

5. Розрахунок константи швидкості. Якщо $T_i > 803$ К, то константа швидкості $K_i = 2,79$; при $T_i < 803$ К $K_i = 22500 \cdot e^{(-59870/T_i/8,31)}$.

Ця умова в програмі Excel визначається функцією „ЕСЛИ” за допомогою майстра функцій на панелі інструментів. Як приклад: =ЕСЛИ(D21<803;22500*EXP(-59870/D21/8,31);2,79). У комірці D21 (як приклад) поточна температура. Відмітимо, що тільки у першому шарі сягають температуру більше 803 К.

6. Константа рівноваги розраховується за формулою:

$$K_{pi} = 10^{(4905,5/T_i - 4,6455)}$$

7. Розрахунок часу контакту на кожному кроці τ_i за рівнянням (12.4).

Далі надано *фрагмент* Excel таблиці покрокового контрольного розрахунку для варіанту №=0. Достатньо ретельно заповнити першу строку вказаних розрахунків, а потім копіювати строки кожного стовпчика авто заповненням («протягуванням»). На значення А, В, Q, Р, T_1 , ΔX зробити абсолютні посилання: адреса відповідної комірки в формулах в вигляді \$D\$5 (як приклад). Автосума значень τ_i визначає час контакту на 1 шарі. Результат: $\tau=0,5052$ секунди.

Крок	X	Ti	Ki	Kpi	τ_i
	0	713			
1	0,0144	715,9	0,958072	161,0707	0,010693
2	0,0288	718,7	0,997336	151,2408	0,010442
3	0,0432	721,6	1,037878	142,082	0,010202
4	0,0576	724,5	1,079726	133,5438	0,009974
5	0,072	727,3	1,122912	125,58	0,009756
45	0,648	842,1	2,79	15,13469	0,01389

46	0,6624	844,9	2,79	14,46097	0,015414
47	0,6768	847,8	2,79	13,8215	0,017507
48	0,6912	850,7	2,79	13,21433	0,020578
49	0,7056	853,6	2,79	12,63766	0,025556
50	0,72	856,4	2,79	12,08976	0,03507
				$\tau=$	0,505187

Рекомендуємо створити власну програму для вихідних даних №=0, впевнитися у правильності розрахунку, а вже потім виконати розрахунок за власним варіантом.

Аналогічно розраховують інші шари каталізатору з пункту 2, при цьому ступінь перетворення на вході у другий і наступні шари дорівнює ступеню перетворення на виході попереднього шару. Звісно, використовують відповідне значення початкової температури на вході у кожний шар. Отже, кінетичний розрахунок часу контакту τ (с) дозволяє визначити об'єм каталізатору V_{cat} (м³) за заданою витратою газової суміші Rg (м³/с) і прийнятим коефіцієнтом запасу $K_{зап}$, що враховує неповноту використання поверхні каталізатору (перебіг процесу у внутрішньо дифузійній області) і старіння каталізатору при експлуатації:

$$. V_{cat} = Rg \cdot \tau \cdot K_{зап} .$$

Об'єм каталізатора на першому шарі: $V_{кат} = 8,56 \cdot 0,5052 \cdot 4 = 17,3 \text{ м}^3$.

13 РОЗРАХУНОК МАТЕРІАЛЬНОГО БАЛАНСУ СИНТЕЗУ АМІАКУ

У роботі 5 для спрощення розрахунків задано витратний коефіцієнт за свіжим газом (усереднені практичні дані) $V_{\text{св}}=2800 \text{ нм}^3/\text{т}$ аміаку. Відмінністю цього розрахунку у порівнянні з роботою 5 є також врахування розчинності газів у рідкому аміаку.

Реакція синтезу аміаку $3\text{H}_2+\text{N}_2\leftrightarrow 2\text{NH}_3$ є оборотною, ступінь перетворення компонентів азотно-водневої суміші (АВС) в аміак за час її одноразового проходження через колону синтезу на залізних каталізаторах під середнім тиском 30-32 МПа не перевищує 30%. Для повнішого перетворення АВС в аміак необхідна її багатократна циркуляція через колону синтезу і організація продування системи з метою виводу інертних газів (запобігання їх накопиченню і, відповідно, зменшенню продуктивності колони синтезу). На рисунку 13.1 надано принципову схему синтезу аміаку. Негативний вплив інертних газів позначається на термодинаміці (зсув рівноваги в бік вихідних речовин внаслідок зменшення ефективного тиску процесу синтезу) і кінетиці процесу (зменшення швидкості реакції внаслідок зменшення парціальних тисків водню і азоту). При цьому частина інертних газів та АВС розчиняються в рідкому аміаку, що конденсується у два ступені: на 1-ому ступені завдяки охолодженню водою, на 2-ому ступені завдяки охолодженню аміаком, який випаровується.

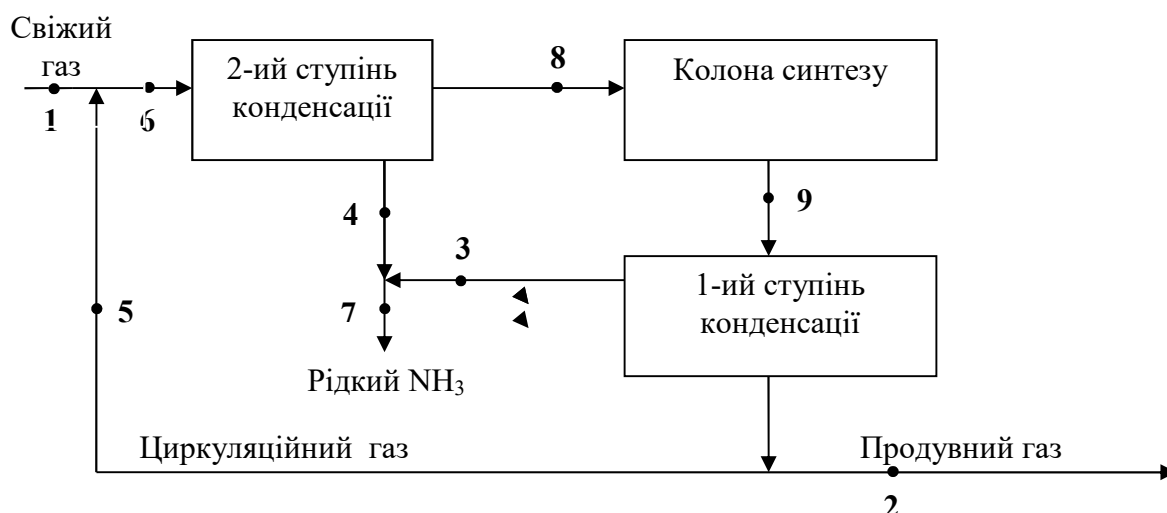


Рисунок 13.1 – Схема матеріальних потоків в установці синтезу аміаку.

У розрахунках достатньо точно можна визначити значення 5 матеріальних потоків (точки 1, 2, 3, 4, 5) за наступним алгоритмом і його реалізацією в доступному для студентів середовищі Excel, що дає можливість виконання швидких і точних багатоваріантних розрахунків. Відповідно до заданої продуктивності за аміаком розрахунок передбачає визначення витрат свіжого, продувного, циркуляційного газів та витрат рідкого аміаку на кожному з двох ступенів конденсації.

Запропонований алгоритм розрахунку легко адаптується студентами у середовищі Excel.

Вихідні дані

Концентрація компонентів в свіжому газі [компонент]_{св}, об'ємні частки, H₂, N₂, CH₄, Ar 0,7425; 0,2475; 0,0075; 0,0025, відповідно. Тиск P=320 атм. Кількість аміаку R_о =1+N_о т (загальний випадок т/год.). Об'ємна частка NH₃ на виході з колони C_{кc}=0,18-0,002N_о; об'ємна частка інертних газів (CH₄, Ar) в продувному і циркуляційному газі I_{ин} =0,125+0,002N_о. Температура на 1-ому і 2-ому ступені конденсації, К T₁ = 313+0,5N_о і T₂ = 273+0,1N_о, відповідно.

Середнє співвідношення концентрації інертних газів у продувному газі (точка 2) і на вході у колону синтезу (точка 8) $\kappa_1=1,2117$ та концентрації метану до аргону у продувному газі (точка 2) і на вході у колону синтезу (точка 8) $\kappa_2=2,2456$.

1) Попередні розрахунки (для $N_0=0$)

Розчинність Ar під атмосферним тиском, $\text{м}^3/\text{м}^3\text{NH}_3$, на 1-ому і 2-ому ступенях конденсації, відповідно:

$$a_{1Ar} = (0.085 + 0.0014 \cdot (T_1 - 273)) \cdot 0.001 = 0,000141;$$

$$a_{2Ar} = (0.085 + 0.0014 \cdot (T_2 - 273)) \cdot 0.001 = 0,000085.$$

Розчинність CH_4 під атмосферним тиском, $\text{м}^3/\text{м}^3\text{NH}_3$, на 1-ому і 2-ому ступенях конденсації, відповідно:

$$a_{1\text{CH}_4} = (0.185 + 0.0035 \cdot (T_1 - 273)) \cdot 0.001 = 0,000325;$$

$$a_{2\text{CH}_4} = (0.185 + 0.0035 \cdot (T_2 - 273)) \cdot 0.001 = 0,000185.$$

Розчинність ABC під атмосферним тиском, $\text{м}^3/\text{м}^3\text{NH}_3$, на 1-ому і 2-ому ступенях конденсації, відповідно:

$$a_{1ABC} = 0.00007 + 0.0000242 \cdot ((T_1 - 273 - 20)/20) + 0.0000025 \cdot ((T_1 - 273 - 20)/20)^2 = 0,0000967;$$

$$a_{2ABC} = 0.00007 + 0.0000242 \cdot ((T_2 - 273 - 20)/20) + 0.0000025 \cdot ((T_2 - 273 - 20)/20)^2 = 0,0000483.$$

Об'ємна частка аміаку в циркуляційному газі за формулою Ларсона-Блека після 1 і 2 ступені конденсації, відповідно:

$$a_{1\text{NH}_3} = 10^{\left(4.1856 + 5.98768/\sqrt{P} - 1099.54/T_1\right)}/100 = 0,1017;$$

$$a_{2\text{NH}_3} = 10^{\left(4.1856 + 5.98768/\sqrt{P} - 1099.54/T_2\right)}/100 = 0,0311.$$

Витрата аміаку, $\text{м}^3/\text{год}$: $V = \frac{R_0 \cdot 1000}{17} \cdot 22,4 = 1317,65.$

Згідно рівняння синтезу витрата ABC, $\text{м}^3/\text{год}$: $S_0 = 2 \cdot V = 2635,3.$

Концентрація інертів у газі на вході у колону синтезу – після 2-ого ступеня конденсації – (точка 8), частка: $I_{in8}=I_{in}/\kappa I=0,125/1,2117=0,1032$.

Концентрації CH_4 і Ar , відповідно після 1-го (Y_6, Y_7 – точка 2) і 2-ого (Y_8, Y_9 – точка 8) ступеня конденсації, частка:

$$Y_6=I_{in}\cdot\kappa 2/(I+\kappa 2)=0,125\cdot 2,2456/(1+2,2456)=0,0865;$$

$$Y_7=I_{in}/(I+\kappa 2)=0,125/(1+2,2456)=0,0385;$$

$$Y_8=I_{in8}\cdot\kappa 2/(I+\kappa 2)=0,1\cdot 2,2456/(1+2,2456)=0,0714;$$

$$Y_9=I_{in8}/(I+\kappa 2)=0,1/(1+2,2456)=0,0318.$$

Парціальний тиск АВС після першого ступеня конденсації, атм:

$$P_1=P\cdot(1-a_{1\text{NH}_3}-Y_6-Y_7)=247,45.$$

Парціальний тиск АВС після другого ступеня конденсації, атм:

$$P_2=P\cdot(1-a_{2\text{NH}_3}-Y_8-Y_9)=277,04.$$

Об'єм інертних газів, що розчиняються в рідкому аміаку відповідно з 1-ого і 2-ого ступеня конденсації, $\text{м}^3/\text{м}^3 \text{NH}_3$:

$$V_{1in}=P\cdot(a_{1\text{CH}_4}\cdot Y_6+a_{1\text{Ar}}\cdot Y_7)=0,0107;$$

$$V_{2in}=P\cdot(a_{2\text{CH}_4}\cdot Y_8+a_{2\text{Ar}}\cdot Y_9)=0,0051.$$

2) Завдання початкових наближень витрат газу, $\text{м}^3/\text{год}$.
(розташування в стовпчик без пустих строк):

- для свіжого (точка 1): $Y_1=S_0=2635,3$;

- для продувного (точка 2): $Y_2=S_0\cdot 0,1=263,53$;

- для циркуляційного (точка 5): $Y_3=S_0\cdot 2=5270,6$;

- для рідкого NH_3 відповідно на 2-й і 1-й ступенях конденсації (точки 4 і 3):

$$Y_4=0.5\cdot V=1317,6; Y_5=0.5\cdot V=1317,6.$$

3) Рішення системи рівнянь (розташування в стовпчик без пустих строк).

Витрати свіжого $V_{св}$ (точка 1), продувного $V_{пр}$ (точка 2) і циркуляційного газу $V_{ц}$ (точка 5), м³/год.:

$$V_{св} = S_0 + Y_4 \cdot (V_{2in} + a_{2ABC} \cdot P_2) + Y_5 \cdot (V_{1in} + a_{1ABC} \cdot P_1) + Y_2 \cdot (1 - a_{1NH_3}); \quad (13.1)$$

$$V_{пр} = (V_{св} \cdot ([CH_4]_{св} + [Ar]_{св}) - Y_4 \cdot V_{2in} - Y_5 \cdot V_{1in}) / I_{in}; \quad (13.2)$$

$$V_{ц} = V \cdot (1 + C_{кц}) / (C_{кц} - a_{2NH_3}) - V_{св} + Y_4 \cdot (1 + V_{2in} + a_{2ABC} \cdot P_2) \quad (13.3)$$

Конденсується аміаку на 2-ому ступені конденсації (точка 4), м³/год:

$$A_2 = (V_{ц} \cdot (a_{1NH_3} - a_{2NH_3}) - V_{св} \cdot a_{2NH_3}) / (1 - a_{2NH_3} \cdot (1 + V_{2in} + a_{2ABC} \cdot P_2)) \cdot \quad (13.4)$$

Конденсується аміаку на 1-ому ступені конденсації (точка 3), м³/год:

$$A_1 = V - A_2 - V_{пр} \cdot a_{1NH_3} \quad (13.5)$$

Система рівнянь (13.1)-(13.5) в середовищі Excel розв'язується методом ітерації: комірці початкових наближень Y_1 привласнюється значення $V_{св}$, розраховане згідно рівняння (1), а потім для офісу 2003 в контекстному меню «сервіс», «параметри», «обчислення» відмітити «ітерації», ОК; для офісу 2010 натиснути на кнопку «office» у лівому верхньому кутку, а потім на «Параметри Excel» – у відкритому вікні перейти на вкладку Формули та відмітити «Включить ітеративні обчислення». Привласнення Y_2 – Y_5 реалізувати протягуванням (авто заповненням) комірки Y_1 . Результат розрахунку, м³: $V_{св}=2792,95$; $V_{пр}=134,31$; $V_{ц}=8163,92$; $A_2=505,75$; $A_1=798,23$.

4) Складання таблиць витрат і складу матеріальних потоків

Розрахунок об'ємів H_2 , N_2 в точці 2 ведеться з урахуванням об'ємних часток метану, аргону і аміаку в циркуляційному (продувному) газі:

$$V_{H_2} = V_{пр} \cdot (1 - Y_6 - Y_7 - a_{1NH_3}) \cdot 3/4; \quad V_{N_2} = V_{пр} \cdot (1 - Y_6 - Y_7 - a_{1NH_3}) / 4.$$

Розрахунок об'ємів компонентів в точці 3 ведеться з урахуванням розчинності АВС, метану і аргону – $a_{1ABC}, a_{1CH_4}, a_{1Ar}$; об'єму аміаку, який видається з 1-ого ступеня конденсації – A_1 ; тисків – P_1, P і концентрації компонентів:

$$V_{H_2} = a_{1ABC} \cdot A_1 \cdot P_1 \cdot 3/4; V_{N_2} = a_{1ABC} \cdot A_1 \cdot P_1 / 4;$$

$$V_{CH_4} = a_{1CH_4} \cdot A_1 \cdot P \cdot Y_6; V_{Ar} = a_{1Ar} \cdot A_1 \cdot P \cdot Y_7; V_{NH_3} = A_1.$$

Розрахунок об'ємів компонентів в точці **4** ведеться з урахуванням розчинності – $a_{2ABC}, a_{2Ar}, a_{2CH_4}$; об'єму аміаку, який видається з 2-ого ступеня конденсації – A_2 ; тисків – P_2, P і об'ємних часток компонентів в даній точці:

$$V_{H_2} = a_{2ABC} \cdot A_2 \cdot P_2 \cdot 3/4; V_{N_2} = a_{2ABC} \cdot A_2 \cdot P_2 / 4; V_{CH_4} = a_{2CH_4} \cdot A_2 \cdot P \cdot Y_8;$$

$$V_{Ar} = a_{2Ar} \cdot A_2 \cdot P \cdot Y_9; V_{NH_3} = A_2.$$

Розрахунок об'ємів компонентів в точці **9** ведеться з урахуванням кількості аміаку на вході в колону синтезу (точка **8**), до якої додається синтезований в колоні аміак в кількості $R_0 \cdot 1000$, кг/год. і V , м³/год. Витрата водню і азоту в точці 9 дорівнює витраті в точці 8 мінус витрата на синтез. Витрати інертних газів, звісно, визначаються витратами в точці 8. Перерахунок об'єму газу у масу для всіх точок через його густину, кг/м³: $\rho_i = M_i / 22,4$, де M – молярна маса газу.

Таблиця 13.1 – Матеріальні баланси по точкам схеми на 1000 кг аміаку

1 ТОЧКА	м ³ /Год	%об.	кг	%мас.
N ₂	691,25	24,75	864,07	80,25
H ₂	2073,76	74,25	185,16	17,20
CH ₄	20,95	0,75	14,96	1,39
Ar	6,98	0,25	12,47	1,16
NH ₃	0	0,00	0,00	0,00
Всього	2792,95	100	1076,66	100

2 ТОЧКА	м ³ /Год	%об.	кг	%мас.
N ₂	25,96	19,33	32,46	48,22
H ₂	77,89	58,00	6,95	10,33
CH ₄	11,62	8,65	8,30	12,33
Ar	5,17	3,85	9,24	13,72
NH ₃	13,66	10,17	10,37	15,40
Всього	134,31	100	67,31	100

3 ТОЧКА	м ³ /Год	%об.	кг	%мас.
N ₂	4,78	0,58	5,97	0,96
H ₂	14,33	1,73	1,28	0,21
CH ₄	7,18	0,87	5,13	0,83
Ar	1,39	0,17	2,48	0,40
NH ₃	798,23	96,65	605,80	97,61
Всего	825,90	100	620,65	100

4 ТОЧКА	м ³ /Год	%об.	кг	%мас.
N ₂	1,69	0,33	2,11	0,54
H ₂	5,08	0,99	0,45	0,12
CH ₄	2,14	0,41	1,53	0,39
Ar	0,44	0,08	0,78	0,20
NH ₃	505,75	98,19	383,83	98,75
Всего	515,09	100	388,71	100

5 ТОЧКА	м ³ /Год	%об.	кг	%мас.
N ₂	1578,25	19,33	1972,81	48,22
H ₂	4734,74	58,00	422,74	10,33
CH ₄	706,07	8,65	504,33	12,33
Ar	314,42	3,85	561,47	13,72
NH ₃	830,45	10,17	630,25	15,40
Всего	8163,92	100	4091,61	100

6 ТОЧКА	м ³ /Год	%об.	кг	%мас.
N ₂	2269,50	20,71	2836,88	54,89
H ₂	6808,50	62,14	607,90	11,76
CH ₄	727,01	6,64	519,30	10,05
Ar	321,41	2,93	573,94	11,11
NH ₃	830,45	7,58	630,25	12,19
Всего	10956,87	100	5168,26	100

7 ТОЧКА	м ³ /Год	%об.	кг	%мас.
N ₂	6,47	0,48	8,08	0,80
H ₂	19,40	1,45	1,73	0,17
CH ₄	9,32	0,69	6,65	0,66
Ar	1,82	0,14	3,26	0,32
NH ₃	1303,99	97,24	989,63	98,05

Всього	1340,99	100	1009,36	100
--------	---------	-----	---------	-----

8 ТОЧКА	м ³ /год	%об.	кг	%мас.
N ₂	2267,81	21,72	2834,76	59,31
H ₂	6803,42	65,16	607,45	12,71
CH ₄	724,88	6,94	517,77	10,83
Ar	320,97	3,07	573,16	11,99
NH ₃	324,70	3,11	246,42	5,16
Всього	10441,77	100	4779,56	100

9 ТОЧКА	м ³ /год	%об.	кг	%мас.
N ₂	1608,98	17,63	2011,23	42,08
H ₂	4826,95	52,90	430,98	9,02
CH ₄	724,88	7,94	517,77	10,83
Ar	320,97	3,52	573,16	11,99
NH ₃	1642,34	18,00	1246,42	26,08
Всього	9124,13	100	4779,56	100

Перевірка продуктивності за аміаком, що дорівнює сумі мас аміаку з 1 і 2 ступенів конденсації (точка 7) та аміаку, що виводиться з продувкою (точка 2): $989,63+10,37=1000$ кг. Аналіз вхідних (точка 1) і вихідних потоків газу (точка 2) і рідини (точка 7) відділення синтезу згідно принципу «чорної скриньки», кг: $1076,66$ і $67,58+1009,26=1076,67$ підтверджує правильність розрахунку.

14 Розрахунки виробництва карбамідо-аміачної суміші (КАС)

Карбамідо-аміачна суміш (КАС) – азотне добриво, яке представляє собою суміш розчинів карбаміду і аміачної селітри. Азот в КАС присутній у всіх трьох формах: амідної, амонійної і нітратної, легко засвоюваних рослинами. Нітратний азот дуже рухливий в ґрунті і швидко засвоюється, а амонійний та амідний азот акумулюється в орному шарі і стає доступним протягом вегетації, що робить КАС добривом швидкої і тривалої дії. Спосіб отримання розчину КАС заснований на змішуванні в певному співвідношенні водних розчинів карбаміду і аміачної селітри, нейтралізації вільного аміаку і інгібуванні отриманого продукту. Виробляються марки КАС-28, КАС-30 і КАС-32, в яких масова частка азоту становить відповідно 28, 30 і 32%.

Таблиця 14.1 – Технічні характеристики КАС

Назва показника	Значення для марки		
	КАС-28	КАС-30	КАС-32
Зовнішній вигляд	Прозора злегка підфарбована рідина		
Густина, г/см ³ , в межах	1,265 - 1,285	1,285 – 1,306	1,306 – 1,326
Лужність, у перерахунку на NH ₃ %, в межах	0,05 – 0,50	0,05 – 0,50	0,05 – 0,5
Масова частка аміачної селітри, %, в межах	37,0 – 42,0	40,0 – 45,0	43,0 – 48,0
Масова частка карбаміду, %, в межах	29,0 – 33,0	31,00 – 35,0	33,0 – 37,0
Масова частка інгібіторів, %, в межах:- ортофосфатів і загальних фосфатів у перерахунку на P ₂ O ₅	0,20 – 0,50	0,20 – 0,50	0,20 – 0,50
Масова частка загального азоту, %, в межах	27,0 – 29,0	29,0 – 31,0	31,0 – 33,0

Спосіб отримання розчину КАС на Черкаському ПО «Азот» базується на змішуванні в певному співвідношенні водних розчинів карбаміду і аміачної селітри, охолодженні отриманої суміші, дозування в суміш води (при необхідності), введення інгібітору корозії і нейтралізації вільного аміаку азотною кислотою в готовому продукті. Для забезпечення

безперервної роботи виробництва КАС розчин аміачної селітри (78-90)% з температурою (90-150) °С і розчин карбаміду (69-79)% з температурою (80-120) °С надходять по трубопроводах з відповідних виробничих цехів в окремі ємності. Розчин аміачної селітри і розчин карбаміду відцентровими насосом подаються одночасно в змішувач, де в результаті змішування розчинів виходить карбамідо-аміачна суміш (КАС). Труднощі виробництва КАС пов'язані з необхідністю точного дозування концентрованих розчинів карбаміду і аміачної селітри в зв'язку з відсутністю стабільності їх концентрацій. Після змішувача отримана суміш розчину КАС з масовим співвідношенням між карбамідом і аміачною селітрою 0,74-0,80 охолоджується зворотною водою в холодильнику до температури (30-50) °С. Для подальшого вирівнювання складу КАС щодо наявності води охолоджена суміш розчинів КАС надходить в змішувач, куди передбачається подача парового конденсату (технологічної води), а також уприскування інгібітору корозії. Із змішувача розчини КАС надходять в ємність з мішалкою, де за рахунок постійного перемішування досягається отримання однорідного за складом продукту. Для доведення масової частки вільного аміаку в розчині КАС до норми розчин КАС перекачується в ємність, в яку здійснюється подача азотної кислоти. Готовий розчин КАС з ємності відкачується відцентровими насосами на склад в сховища. Для очищення розчину КАС від домішок перед подачею на склад в сховище на лінії нагнітання насосів встановлені вугільні фільтри. Надлишок газоподібного аміаку з ємнісного обладнання направляється на уловлювання в скруббер-нейтралізатор, де зрошується циркулюючим слабким розчином аміачної селітри. З скрубера-нейтралізатора слабкий розчин аміачної селітри з масовою часткою не більше 20% збирається в ємність, охолоджується зворотною водою в теплообміннику і подається на зрошення в скруббер-нейтралізатор. Соковий пар після очищення в

скрубери-нейтралізаторі скидається в атмосферу. Зі сховища розчин КАС насосами подається для наливу в залізничні та автоцистерни.

Середній витратний коефіцієнт за аміачною селітрою складає 450 кг/т, за карбамідом – 360 кг/т.

Приклад розрахунку 1. В першому наближенні розрахунки отримання 1000 кг КАС-32 з 85% розчину аміачної селітри і 75% розчину карбаміду ґрунтуються на рішенні системи двох рівнянь. Попередні розрахунки передбачають перерахунок на вміст азоту вихідних розчинів:

1 т 85%-го розчину амселітри містить азоту $0,85 \cdot 0,35 = 0,2975$ (де 0,35 – теоретичний вміст азоту в сухій амселітрі, частка);

1 т 75%-го розчину карбаміду містить азоту $0,75 \cdot 0,46 = 0,345$ (де 0,46 – теоретичний вміст азоту у карбаміді).

Складаємо систему 2 рівнянь, що легко вирішують методом підстановки (у друге рівняння $x = 1000 - y$):

1) $x + y = 1000$ загальний баланс

2) $0,2975 \cdot x + 0,345 \cdot y = 1000 \cdot 0,32$ баланс по азоту

де x, y – маса розчинів відповідно аміачної селітри і карбаміду, кг.

Рішення: $x = 526,316$, $y = 473,684$. В перерахунку на витрати сухих вихідних добрив: витрата аміачної селітри = $526,316 \cdot 0,85 = 447$ кг, а карбаміду = $473,684 \cdot 0,75 = 355$ кг.

Кінцевий продукт містить води:

$526,316 \cdot (1 - 85/100) + 473,684 \cdot (1 - 75/100) = 78,95 + 118,42 = 197,37$ кг, тобто 19,737 %.

Завдання практикуму А

Вихідні дані

1. Отримати (розрахунок) КАС-32 у кількості №+1 т; концентрація розчину амселітри 85-0,1№%; концентрація розчину карбаміду 75-0,1№%.

2. Отримати (розрахунок) КАС-30 у кількості №+1 т; концентрація розчину амселітри 85-0,1№%; розчину карбаміду 75-0,1№%.
3. Отримати (розрахунок) КАС-28 у кількості №+1 т; концентрація розчину амселітри 85-0,1№%; розчину карбаміду 75-0,1№%.
4. За вищенаведеним описом накреслити принципову схему виробництва КАС
5. *Пропонуємо студентам за додаткові бали написати у середовищі Excel програму універсального розрахунку – на вихідні концентрації розчинів амселітри C1, %, карбаміду C2, % і КАС C3, %.*

Логістика стосовно рідких добрив передбачає їх перевезення приблизно на 100 км. Засновано декілька приватних виробництв (в Інтернеті зветься «самовари») виготовлення КАС з товарних сухих добрив. Це спрощує поставки рідких добрив віддаленим агрофірмам.

Приклад розрахунку 2. При змішуванні сухих добрив (x+y) з водою (z) матеріальний баланс (система) на 1000 кг рідкого продукту має вид:

- 1) $x+y+z=1000$ загальний баланс
- 2) $0,35*x+0,46*y=1000*0,32=320$ баланс по азоту
- 3) $z=1000*W/100=10*W$,

де W – вміст води у рідкому добриві, %;

0,35– теоретичний вміст азоту в сухій амселітрі, частка;

0,46 – теоретичний вміст азоту у карбаміді.

Якщо W=20% (див. табл. 14.1 для КАС-32: середні вмісти добрив 45 і 35%, сума 80%, решта вода), то $z=10*20=200$ кг. Отже загальний баланс:

$x+y=800$. Рішення системи 2 рівнянь (підстановка у друге рівняння

$x=800-y$):

- 1) $x+y=800$
- 2) $0,35*x+0,46*y=320$.

Рішення: $y=363,64$; $x=436,36$. Перевірка:

$0,35 \cdot 436,36 + 0,46 \cdot 363,64 = 152,73 + 167,27 = 320$ кг (КАС-32).

Завдання практикуму Б

1. Отримати (розрахунок) КАС-30 у кількості №+1 т; концентрація води визначається з таблиці 14.1 (див. *приклад 2*).
2. Отримати (розрахунок) КАС-28 у кількості №+1 т; концентрація води визначається з таблиці 14.1 (див. *приклад 2*).

Список рекомендованої та використаної літератури

1. Технологія зв'язаного азоту. Підручник / Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О.Я. ЛОБОЙКО та ін. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2007. 536 с.
2. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв (т.1. Зв'язаний азот): Підручник /Лобойко О.Я., ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., Слабун І.О. та ін. - Харків: НТУ “ХПІ”, 2001. 512 с.
3. Волошин М.Д. Технологія неорганічних речовин. Частина 3. Мінеральні добрива : навчальний посібник / М. Д. Волошин, Я. М. Черненко, А. В. Іванченко, М. А. Олійник. — Дніпродзержинськ : ДДТУ, 2016. 354 с.
4. Іванченко Л.В. Технологія соди та лугів : навчальний посібник / Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, В.В. Брем, І.В. Шаповал. Одеса: ОП, 2021. 207 с.
5. Технологія сульфатної кислоти : навч. посіб. / Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, І.І. Усатюк. – Одеса : ОП, 2021. 196 с.