

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

**ТЕОРІЯ ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН.
КОМПЛЕКС НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНОГО
ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра
за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2020

Теорія процесів виробництв неорганічних речовин: Комплекс навчально-методичного забезпечення дисципліни [Електронний ресурс] : навчальний посібник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / В.І. Супрунчук, М.І. Літинська, О.В. Іванюк; КПІ ім. Ігоря Сікорського – Електронні текстові дані (1 файл: 0,92 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 72 с.

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського

(протокол № 6 від 31.01.2020 р.)

за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету

(протокол № 1 від 27.01.2020 р.)

Електронне мережне навчальне видання

ТЕОРІЯ ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН. КОМПЛЕКС НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ

Автори: *Супрунчук Володимир Ілліч, к.х.н., доцент*
Літинська Марта Ігорівна, асистент
Іванюк Олена Володимирівна, к.т.н., доцент

Рецензент: *Мотронюк Тетяна Іванівна, к.т.н., доцент*

Відповідальний редактор: *Толстопалова Наталія Михайлівна., к.т.н., доцент*

Навчальний посібник містить розділи, що стосуються, практичних занять, виконання розрахункової роботи та модульної контрольної роботи, а також вказівки до самостійного опанування курсу для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення».

Завданням дисципліни «Теорія процесів виробництв неорганічних речовин» є вивчення закономірностей фізичних та хімічних перетворень на прикладі фазових діаграм, набуття студентами навичок кількісних розрахунків з використанням діаграм розчинності, оволодіння промисловими кінетичними розрахунками тощо.

© В.І. Супрунчук, М.І. Літинська, О.В. Іванюк, 2020

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020

ЗМІСТ

стор.

Вступ	5
1 Застосування діаграм розчинності в технології неорганічних речовин	6
1.1 Теоретичні основи	6
1.2 Основні поняття й означення	6
1.3 Розрахунки за правилом важеля, а також за методом незмінного компонента розглянуто на прикладах при аналізі процесів кристалізації ...	9
1.3.1 Двокомпонентні системи	9
1.3.2 Ізотермічна кристалізація	10
1.3.3 Політермічна (ізогідрична) кристалізація	13
1.3.4 Трикомпонентні системи	15
1.3.5 Ізотермічна кристалізація в процесі упарювання	16
1.3.6 Політермічна (ізогідрична) кристалізація в процесі охолодження	21
1.3.7 Процеси ізотермічної й політермічної кристалізації в потрійній системі, зображеній у прямокутній системі координат	23
1.3.8 Розрахунок процесів всолювання і висолювання	26
1.3.9 Чотирикомпонентні системи	28
1.3.10 Ізотермічна кристалізація	28
1.3.11 Політермічна кристалізація. Конверсійні процеси	31
1.4 Завдання для розрахунків (обчислення матеріального балансу)	34
2 Кінетика хімічних реакцій та швидкість перебігу процесів ХТНР	43
2.1 Теоретичні відомості	43
2.2 Приклад розрахунку	48
3 Виконання розрахункової роботи	52
3.1 Перелік питань теоретичної частини	52
3.2 Завдання	52

4 Модульна контрольна робота	56
5 Вказівки до самостійного опанування курсу	62
Рекомендована література	72

ВСТУП

Виробництво неорганічних речовин реалізується у багатокomпонентних водних розчинах при тисках близьких до атмосферного та супроводжується процесами розчинення-кристалізації. Ці процеси проводяться в ізотермічних, ізогідричних (політермічних) умовах, а також при висолюванні одних компонентів іншими.

Вміння та навички використовувати фазові діаграми при аналізі та розрахунках зазначених процесів є підґрунтям проектно-конструкторської та технолого-експлуатаційної підготовки інженера-хіміка.

Кількісні розрахунки з використанням діаграм розчинності проводяться з використанням поняття про сполучальну пряму та правила важеля. Для розрахунків також використовують метод матеріального балансу.

Основною метою промислової кінетики є визначення робочого об'єму технологічних реакторів з використанням ідеальної моделі реакторів: реактора ідеального витиснення (РІВ); реактора ідеального змішування (РІЗ).

1 ЗАСТОСУВАННЯ ДІАГРАМ РОЗЧИННОСТІ В ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

1.1 Теоретичні основи

Мінеральні добрива і солі виробляють у багатокомпонентних і багатофазних водних розчинах. Цей процес супроводжується розчиненням і кристалізацією. При цьому тиск мало відрізняється від атмосферного й істотно не впливає на розчинність твердої фази. Процеси розчинення і кристалізації можуть відбуватися в ізотермічних, політермічних (ізогідричних) умовах, а також шляхом висолювання або всолювання одних компонентів іншими. Основними технологічними завданнями, що розв'язуються за допомогою діаграм розчинності, є: визначення складу і меж існування фаз, що кристалізуються, виявлення температурних режимів кристалізації — розчинення, визначення граничних ступенів упарювання, охолодження, розбавлення або висолювання — всолювання для добування максимальної кількості індивідуальної солі (фази) або суміші солей заданих складу і якості, складання матеріального балансу процесу, потрібного для розрахунку продуктивності устаткування.

Оскільки тепер діаграми розчинності не можуть бути, за рідким винятком, побудовані на підставі теоретичних розрахунків, то для розв'язування технологічних завдань слід мати діаграму розчинності і (або) проекції системи, що нас цікавлять, побудовані за експериментальними даними. До вихідних даних аналізу належить також склад розчину, що переробляють, або твердої полімінеральної сольової сировини.

1.2 Основні поняття й означення

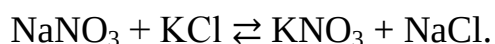
Технологічні режими і кількісні розрахунки процесів, що ґрунтуються на фазових діаграмах, виявляють за допомогою аналізу цих діаграм з використанням принципів і законів, які докладно розглядаються в курсах термодинаміки. Охарактеризуємо основні положення цих законів.

Умова рівноваги багатofазної замкнутої системи визначається законом рівноваги фаз, що називається правилом фаз Гіббса. За цим законом, кількість ступенів вільності замкнутої системи в стані рівноваги збільшується із збільшенням кількості компонентів у системі і зменшується із збільшенням кількості фаз. Один ступінь вільності відповідає одному незалежному компоненту або одній фазі:

$$n = 2 + K - \Phi, \quad (1.1)$$

де K — кількість незалежних компонентів у системі; Φ — кількість фаз у системі, що перебувають у стані рівноваги; 2 — незалежні параметри системи (тиск і температура).

Під ступенем вільності розуміють незалежну інтенсивну властивість замкнутої системи, яка може набувати довільних значень без зміни кількості фаз у системі. Правило фаз Гіббса показує, скільком незалежним властивостям системи в стані рівноваги можна одночасно надати довільні значення без зміни кількості фаз. Під інтенсивними властивостями системи стосовно до діаграм розчинності розуміють температуру, тиск, концентрацію кожного з компонентів у розчині. Під незалежним компонентом, який скорочено називають просто компонентом, розуміють ті індивідуальні речовини, що утворюють систему, мінімальна кількість яких достатня для утворення усіх можливих фаз у системі в усіх можливих станах рівноваги. У тому випадку, коли між компонентами відбувається хімічна взаємодія, деякі з компонентів системи перестають бути незалежними. При цьому кількість компонентів зменшується на кількість хімічних реакцій, що відбуваються в системі. Так, система, яка складається з п'яти речовин: H_2O , NaNO_3 , KCl , KNO_3 , NaCl , є чотирикомпонентною внаслідок того, що один з компонентів системи утворюється внаслідок обмінної реакції



Під фазами розуміють гомогенні частини системи, які мають в однорідному полі однакові хімічні, фізичні і термодинамічні властивості, відокремлені одна від одної поверхнею поділу. Наявність поверхні поділу дає

змогу механічно відокремити одну фазу від іншої. Наприклад, у системі H_2O - NaCl - KCl фазами є: водяна пара, лід, кристали NaCl та KCl . Закон рівноваги фаз справджується незалежно від кількості кожної з фаз у системі. Наприклад, кількість ступенів вільності в указаній вище системі при наявності фаз — водяна пара, гомогенний розчин NaCl та KCl , тверда фаза NaCl - можна розрахувати за рівнянням (1.1): $n = 2 + 3 - 2 = 3$. Довільно можна змінювати у певних межах температуру розчину, тиск у системі і концентрацію KCl у розчині. Кількість ступенів вільності в системі не змінюється залежно від того, чи є у твердій фазі 1 мг або 1 кг і більше кристалів NaCl .

Не в усіх випадках кожний з незалежних параметрів впливає на зміну властивостей системи. Наприклад, у конденсованих системах, що описуються діаграмами розчинності, зміна тиску водяної пари в певних межах не впливає на розчинність речовин у системі. В цьому випадку кількість незалежних параметрів зменшується на одиницю і водяну пару як фазу не враховують. Рівняння правила фаз (1.1) можна записати у вигляді $n = 1 + K - \Phi$.

Для визначення складу комплексів і кількісних розрахунків використовують правила з'єднувальної прямої і важеля. За правилом з'єднувальної прямої, при утворенні комплексу з двох вихідних комплексів (або розпаду одного комплексу на два) фігуративні точки складів усіх цих комплексів утворюють на діаграмі розчинності пряму лінію. Під комплексом розуміють певний гомогенний розчин, індивідуальну тверду фазу (сіль) або рідку фазу (розчинник), а також суміш розчину з однією чи кількома твердими фазами (солями); при цьому склад гомогенного розчину, окремої фази або гетерогенної суміші можна подати на діаграмі єдиною фігуративною точкою, розміщення якої залежатиме від їх складу.

Розміщення фігуративної точки комплексу, що утворюється, на з'єднувальній прямій залежить від співвідношення мас вихідних комплексів і визначається за правилом важеля, що називається також правилом центра ваги, або правилом відрізків. За цим правилом, довжини відрізків, на які поділяє з'єднувальну пряму фігуративна точка комплексу, що утворюється, обернено

пропорціональні масам вихідних комплексів. Правило важеля справджується для будь-яких проекцій з'єднувальної прямої. Якщо кінцевий комплекс утворюється з кількох вихідних комплексів, то, послідовно застосовуючи правило важеля і з'єднувальної прямої для будь-яких пар вихідних і (або) проміжних комплексів, задачу завжди можна привести до двох комплексів. Правило важеля непридатне в тих випадках, коли фігуративна точка одного (або кількох) комплексів знаходиться в нескінченності. Для розрахунків за правилом важеля довжини відрізків вимірюють безпосередньо на діаграмі розчинності, тому масштаб діаграми повинен забезпечувати необхідну точність технологічних розрахунків: $\pm 0,5-1,0$ % (відн.).

Для кількісних розрахунків процесів кристалізації-розчинення використовують також метод незмінного компонента. Метод придатний у тому випадку, коли під час випаровування легколеткого компонента або кристалізації солей кількість одного з компонентів у розчині не змінюється. Склавши матеріальний баланс процесу випаровування або кристалізації, можна визначити кількість усіх компонентів і фаз у системі. В ліву частину рівняння матеріального балансу включають відомі кількості компонентів, визначені на підставі заданих кількості і складу вихідного розчину або комплексу. В праву частину рівняння матеріального балансу включають невідомі кількості солей, що кристалізуються, насиченого розчину й упареного розчинника, визначені за допомогою аналізу процесу упарювання — кристалізації за діаграмою розчинності.

1.3 Розрахунки за правилом важеля, а також за методом незмінного компонента розглянуто на прикладах при аналізі процесів кристалізації

1.3.1 Двокомпонентні системи

У технології неорганічних речовин широко застосовуються фазові діаграми двокомпонентних систем. Залежно від агрегатних станів, у яких перебувають речовини, що входять до складу двокомпонентної системи, її

властивості можна подати у вигляді фазових діаграм газ-рідина, рідина-рідина, рідина-тверде тіло.

Діаграми газ (пара)-рідина становлять інтерес для обґрунтування процесів дистиляції, ректифікації й абсорбції; діаграми рідина-рідина — для обґрунтування процесів екстракції (наприклад, у гідрометалургії рідкісних і розсіяних металів); діаграми рідина-тверде тіло — для обґрунтування процесів вилуговування, кристалізації і перекристалізації.

Залежно від характеру взаємодії в двокомпонентній системі діаграми можуть бути евтектичного типу, з відкритим і закритим максимумом. Методичний підхід до кількісних розрахунків за всіма типами діаграм однаковий — найзручніше використати правила важеля і з'єднувальної прямої.

1.3.2 Ізотермічна кристалізація

Розглянемо систему зі стійким кристалогідратом, що характеризується типом діаграми розчинності з відкритим максимумом (рис. 1.1). Для цього випадку можливі три характерні варіанти. Перший варіант — температура упарювання вища за температуру плавлення кристалогідрату K і нижча за температуру кипіння насиченого розчину R_K ; T_1 — ізотерма, R_1 — склад упарюваного розчину. В процесі упарювання розчину R_1 кількість розчинника в ньому зменшуватиметься, отже, фігуративна точка розчину пересуватиметься по ізотермі T_1 вправо до перетину з лінією насичення у точці a_1 . Оскільки ізотерма перетинається з лінією насичення за компонентом B , то у тверду фазу виділятиметься саме цей компонент. В міру подальшого упарювання розчину a_1 фігуративна точка його зміститься по ізотермі T_1 до стану a_2 . У стані a_2 утворюється пересичений комплекс, який розпадається на тверду фазу B і насичений при температурі T_1 розчин складу a_1 . Для складання матеріального балансу процесу в стані a_2 слід визначити кількості упареної води, твердої фази B , що утворилася, і насиченого розчину a_1 . Ці розрахунки легко виконуються за правилом важеля, коли відома маса вихідного розчину m_{R1} . Кількість упареної води визначають за співвідношенням

$$\frac{m_A}{m_{a_2}} = \frac{R_1 a_2}{R_1 T_1}.$$

Підставляючи замість m_{a_2} його значення, матимемо $m_{a_2} = m_{R_1} - m_A$;

$$\frac{m_A}{m_{R_1} - m_A} = \frac{R_1 a_2}{R_1 T_1}.$$

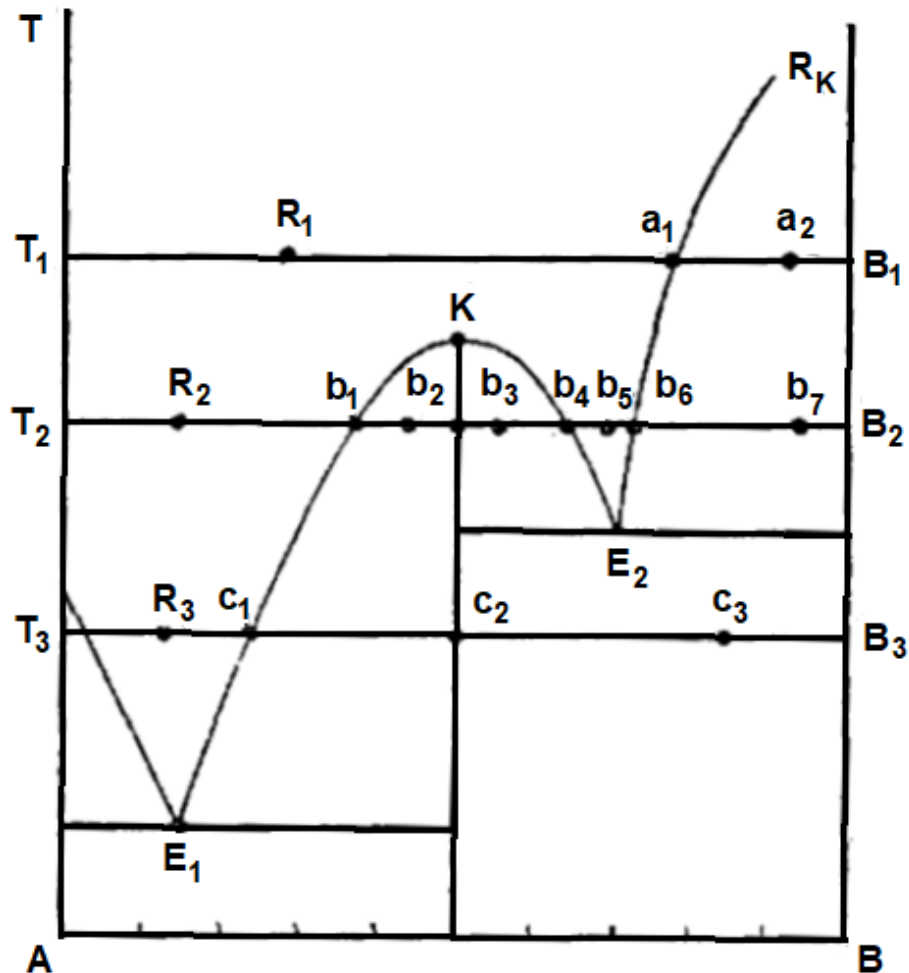


Рисунок 1.1 - Моделювання процесу ізотермічної кристалізації (упарювання) у двокомпонентній системі з стійким кристалогідратом.

Або, перетворюючи цей вираз відносно m_A :

$$m_A = \frac{m_{R_1} R_1 a_2}{R_1 a_2 + R_1 T_1}.$$

Кількості насиченого розчину a_1 і твердої фази компонента визначають із співвідношення:

$$\frac{m_B}{m_{a_1}} = \frac{a_1 a_2}{B_1 a_2}.$$

Кількість комплексу m_{a_2} визначають з попереднього розрахунку. Отже, замість m_B можна подати його значення $m_B = m_{a_2} - m_{a_1}$ і розв'язати рівняння відносно m_{a_1} : $m_{a_1} : m_{a_2} = \frac{m_{a_2} B_1 a_2}{a_1 a_2 + B_1 a_2}$.

Довжини відрізків вимірюють безпосередньо на діаграмі стану.

Другий варіант — температура упарювання T_2 нижча за температуру плавлення кристалогідрату K і вища за температуру кристалізації евтектики E_2 . Склад вихідного розчину зображується точкою R_2 . Під час упарювання розчину R_2 при температурі T_2 фігуративна точка його переміщуватиметься по ізотермі вправо від точки R_2 до перетину в точці b_1 з лінією насичення кристалогідрату K . При упарюванні насиченого розчину, наприклад до стану b_2 , комплекс розпадатиметься на тверду фазу K і насичений розчин складу b_1 . Аналогічно попередньому випадку кількість упареної води, якщо відома маса розчину m_{R_2} , а також кількості кристалогідрату K і розчину b_1 , можна визначити так:

$$m_A = \frac{m_{R_2} R_2 b_2}{R_2 b_2 + R_2 T_2} ; m_{b_1} = \frac{m_{b_2} K_2 b_2}{K_2 b_2 + b_1 b_2}.$$

Упарювання до стану в точці K_2 приведе до повної кристалізації комплексу K_2 в кристалогідрат K . Дальше перебування кристалогідрату при температурі T_2 сприятиме його зневодненню і зміщенню фігуративної точки комплексу у стан b_3 . У цьому стані комплекс b_3 розпадається на тверду фазу кристалогідрату K і насичений розчин складу b_4 (відбувається інверсія насичених розчинів при температурі T_2). Якщо маса комплексу b_3 відома, кількості твердої фази K і насиченого розчину можна визначити за рівнянням, яке є перетвореною формою правила важеля:

$$m_K = \frac{m_{b_3} b_3 b_4}{b_3 b_4 + b_3 K_2}.$$

При упарюванні до стану b_4 , b_5 кількість твердої фази кристалогідрату K зменшуватиметься до нуля в точці b_4 , а в точці b_5 розчин знову стане ненасиченим. При упарюванні розчину b_5 до стану b_6 розпочнеться кристалізація безводного компонента B , яка триватиме до стану B_2 , тобто до

цілковитого висихання розчину. Кількості твердої фази і насиченого розчину в усіх проміжних станах розраховують за правилом важеля.

Третій варіант — температура упарювання T_3 нижча за температуру кристалізації евтектики E_2 і вища за температуру евтектики E_1 . Склад упарюваного розчину — R_3 . Після досягнення стану c_1 розпочнеться кристалізація кристалогідрату K і триватиме до стану c_2 , коли весь розчин закристалізується. Перебування кристалогідрату K в стані c_2 за температури T_3 призведе до поступового зневоднення його і появи кристалів чистого компонента B . У точці B_3 настане повне перетворення кристалогідрату на безводну сіль B , кристалогідрат зневодниться. Співвідношення між безводною сіллю і кристалогідратом у проміжних станах (наприклад, c_3) визначають за правилом важеля. Для розрахунку абсолютних значень треба знати масу комплексу в точці c_3 .

1.3.3 Політермічна (ізогідрична) кристалізація

Розглянемо цей процес на прикладі діаграми з прихованим максимумом, що утворюється інконгруентним кристалогідратом (рис. 1.2). У випадку політермічної кристалізації зменшується температура вихідних розчинів при незмінному вмісті компонентів A і B в розчині. Склад твердої фази, що кристалізується, залежить від складу вихідного розчину. В цьому випадку також може бути кілька варіантів.

Перший варіант — склад вихідного розчину R_1 лежить між точками A і E , температура розчину довільна — вища лінії ліквідуса. При охолодженні такого розчину до стану a_1 комплекс розпадається на тверду фазу чистого розчинника A — стан a_3 (для води утворюється лід) і насичений розчин a_2 . Кількість фаз можна визначити за правилом важеля $a_3a_1a_2$ з центром у точці a_1 . У промисловості процес реалізується, наприклад, при виморожуванні розсолів.

Другий варіант — склад вихідного розчину R_2 розміщений між евтектикою E і перитектикою P . При охолодженні розчину R_2 до стану b_2 кристалогідрат K виділяється в тверду фазу, оскільки фігуративна точка

розчину R_2 у процесі охолодження перетинає лінію насичення кристалогідратом у точці b_1 . Кількості твердої фази K у стані b_3 і насиченого розчину b_4 визначають за правилом важеля, якщо маса вихідного розчину m_R відома:

$$m_{b_4} = \frac{m_{R_2} b_2 b_3}{b_2 b_3 + b_2 b_4}.$$

Охолодження до температури евтектики E приведе до кристалізації евтектики.

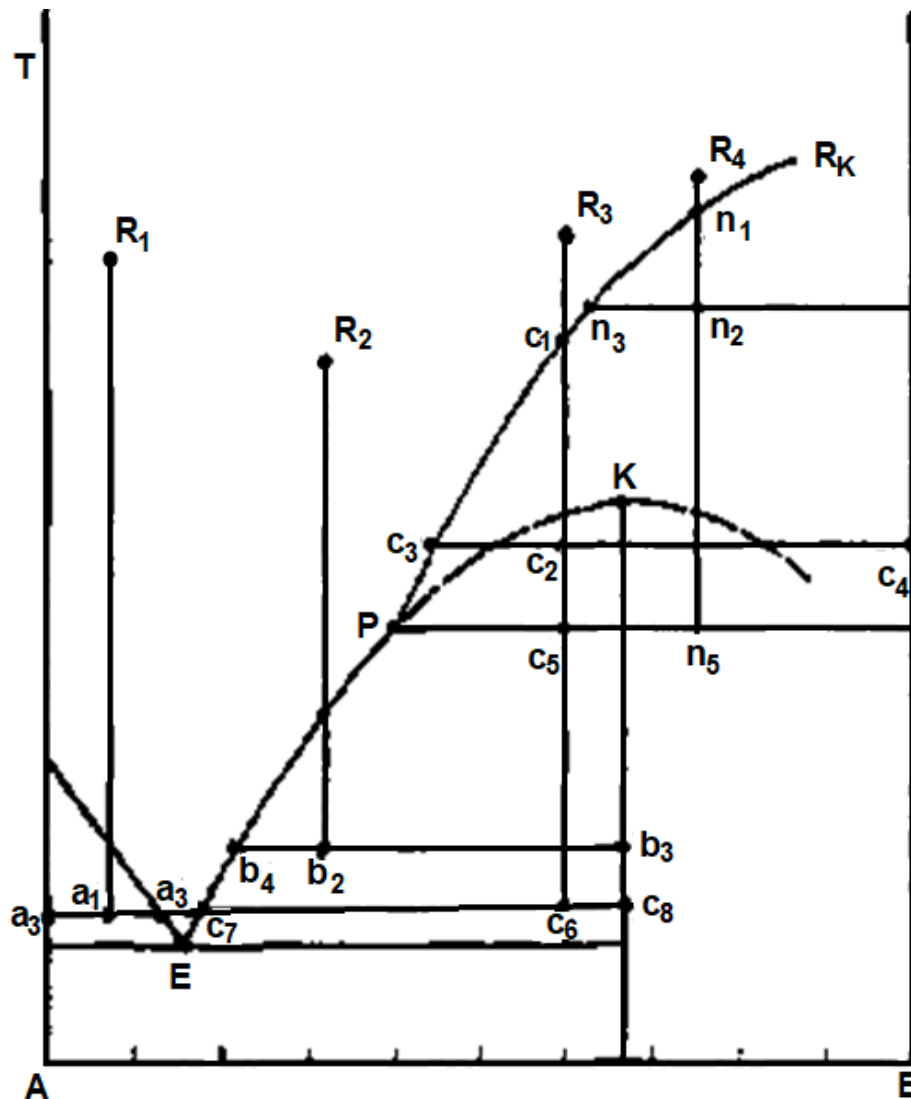


Рисунок 1.2 - Моделювання процесу політермічної (ізогідричної) кристалізації у двокомпонентній системі з нестійкою хімічною сполукою.

Третій варіант — склад вихідного розчину R_3 розміщений між перитектичною точкою P і фігуративною точкою кристалогідрату K .

Охолодження розчину R_3 до етапу c_2 приведе до випадання в тверду фазу безводного компонента B (фігуративна точка розчину R_3 при охолодженні перетинає лінію насичення безводного компонента B у точці c_1).

При охолодженні до перитектичної температури (фігуративна точка c_5) у тверду фазу почне виділятися кристалогідрат K і одночасно безводна сіль, що раніше випала, почне перетворюватися на кристалогідрат, оскільки нижче температури перитектики не існує лінії рівноваги між безводною сіллю і розчином. Подальше охолодження розчину, наприклад до стану c_6 , приведе до виділення в тверду фазу кристалогідрату K , кількість якого визначають за правилом важеля:

$$\frac{m_K}{m_{c_7}} = \frac{c_7 c_5}{c_8 c_6}.$$

Четвертий варіант — склад вихідного розчину R_4 розміщений між складом кристалогідрату K і насиченим при температурі кипіння розчином R_K . Охолодження R_4 приводить до кристалізації безводного компоненту B . При досягненні температури перитектики безводна сіль лише частково гідратується, оскільки в точці n_5 кількість води в системі менша, ніж у кристалогідраті K .

1.3.4 Трикомпонентні системи

У технології неорганічних речовин трикомпонентні системи з водою, як з одним з компонентів, утворюються в галургічних процесах виробництва калійних і фосфорних добрив, харчових і кормових фосфатів, а також інших мінеральних солей.

Для зображення проекції політерми трикомпонентних систем на площині використовують рівносторонній трикутник, прямокутний трикутник і прямокутну систему координат. За допомогою діаграм розчинності трикомпонентних систем обґрунтовуються технологічні процеси ізотермічної, політермічної (ізогідричної), адіабатичної кристалізації, висолювання і всолювання одного з компонентів у випадку збільшення в розчині концентрації іншого.

Для аналізу і кількісних розрахунків цих процесів використовують правило з'єднувальної прямої, важеля і розрахунки за методом матеріального балансу.

1.3.5 Ізотермічна кристалізація в процесі упарювання

Діаграма розчинності системи (рис. 1.3) — діаграма найпростішого типу, на якій зображуються такі елементи: T_1 — ізотерма розчинності, при температурі якої відбувається процес упарювання; e_1E , e_2E , ER_K — лінії сумісної кристалізації компонентів, що розмежовують поля кристалізації прилеглих компонентів (температура кристалізації на цих лініях змінна і зменшується у напрямку до евтоніки E); R_0 — склад розчину, що підлягає упарюванню.

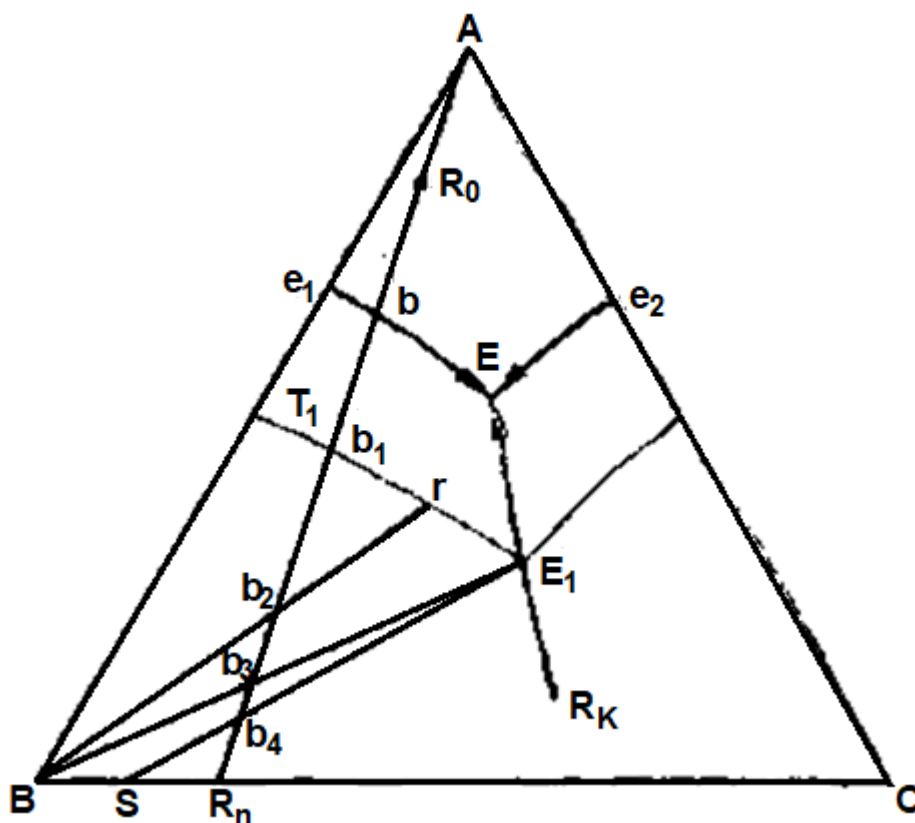


Рисунок 1.3 - Моделювання процесу упарювання в трикомпонентній системі.

Упарювання розчину R_0 за температури T_1 зміщує фігуративну точку цього розчину вздовж з'єднувальної прямої AR_0 , утворюючи характерні перетини з рядом елементів діаграми. Перетин з лінією e_1E у точці b вказує, що

в процесі подальшого упарювання кристалізуватиметься компонент B , в поле кристалізації якого потрапляє фігуративна точка розчину. Стану насичення в точці B немає, бо температура кристалізації в цій точці нижча за температуру T_1 , за якої перебуває упарюваний розчин. У точці b_1 досягається насичення за компонентом B . При досягненні стану b_2 розчин стає пересиченим і розпадається на тверду фазу компонента B і насичений розчин за температури T_1 , який відрізняється за складом від b_1 . Склад цього розчину визначається точкою перетину r з'єднувальної прямої Br з ізотермою T_1 .

Кількість води, яку потрібно упарити для досягнення стану b_2 , визначають при відомій масі вихідного розчину R_0 за правилом важеля:

$$\frac{m_A}{m_{b_2}} = \frac{b_2 R_0}{A R_0}$$

або

$$\frac{m_A}{m R_0 - m_A} = \frac{b_2 R_0}{A R_0};$$

$$m_A = \frac{m_{R_0} R_0 b_2}{A R_0 + b_2 R_0}.$$

Кількість твердої фази B і насиченого розчину r при відомій кількості комплексу b_2 ($m_{b_2} = m_{R_0} - m_A$) також визначають за правилом важеля, що застосовується відносно з'єднувальної прямої Br :

$$m_B = \frac{m_{B_2} b_2 r}{b_2 B + b_2 r}.$$

У випадку подальшого упарювання насичений розчин збіднюватиметься на компонент B , а фігуративна точка насиченого розчину переміщуватиметься у напрямку до евтоніки E_1 . Максимальна кількість чистого компонента B , яку можна добути при упарюванні розчину R_0 , визначається станом b_3 . При цьому фігуративна точка b_3 лежатиме на прямій BE_1 що з'єднує фігуративні точки чистої фази B і евтоніки E_1 (насиченої за температури T_1 одночасно двома солями B і C).

Евтоніка E_1 — моноваріантний стан за температури T_1 і її склад зберігатиметься доти, поки в системі буде рідка фаза. При упарюванні рідкої фази нижче стану b_3 (наприклад до b_4) у тверду фазу виділятимуться солі B і C . Кількості твердої фази і насиченого розчину E_1 визначаються за правилом важеля з'єднувальною прямою E_1S з центром у точці b_4 . Співвідношення солей B і C у твердій фазі можна визначити за правилом важеля по прямій BSC з центром у точці S . Повне висушування розчину до стану R_n дає тверду фазу з таким самим співвідношенням солей, як і в розчині R_0 .

При утворенні в потрібній системі кристалогідрату хід процесів ізотермічного упарювання і кристалізації залежить від температури упарювання і складу вихідного розчину.

Діаграми розчинності потрібної системи з утворенням конгруентноплавкого кристалогідрату K подані на рис. 1.4. Поля кристалізації компонентів системи: I — H_2O ; II — кристалогідрат K ; III — безводна сіль C ; IV — безводна сіль B ; довжина сторони AB трикутника ABC дорівнює довжині сторони AC . Склад вихідного розчину, що підлягає упарюванню — R_0 . У цьому випадку можливі три варіанти:

Перший варіант — температура упарювання розчину T_1 вибрана так, щоб поле кристалізації кристалогідрату K стало суміжним з полем кристалізації однойменної безводної солі C (рис. 1.4, а). Внаслідок упарювання вихідного розчину R_0 за температури T_1 насичення розчину буде досягнуто в стані c_1 . Тверда фаза, що виділяється, — кристалогідрат K . Після упарювання до стану c_1 буде добуто комплекс, що складається з твердої фази K і насиченого розчину при температурі T_1 . Насичений розчин буде збіднений кристалогідратом; склад його розміщений на ізотермі T_1 правіше від c_1 — у точці e_1 . Місцеположення насиченого розчину можна визначити за правилом з'єднувальної прямої; складу комплексу c_1 , твердої фази K , що кристалізується, і насиченого розчину e_1 , що утворюється при цьому, лежать на одній прямій Ke_1 . Кількість води m_A , яку потрібно упарити для досягнення стану c_1 , визначають за правилом важеля, коли відома маса розчину R_0 .

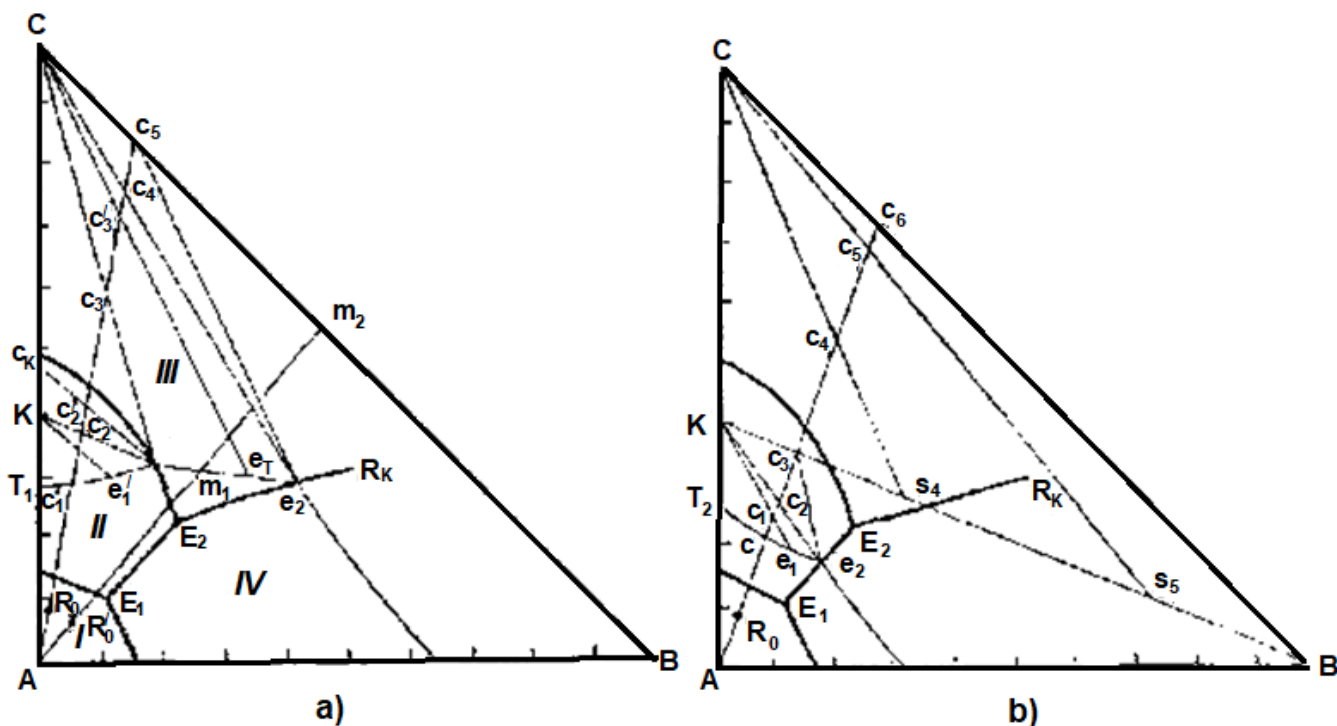


Рисунок 1.4 - Моделювання процесу упарювання в трикомпонентній системі з кристалогідратом.

Маса комплексу:

$$m_{c_1} = m_{R_0} - m_A;$$

$$\frac{m_A}{m_{c_1}} = \frac{m_A}{m_{R_0} - m_A} = \frac{R_0 c_1}{R_0 A}; m_A = \frac{m_{R_0} R_0 c_1}{A R_0 + c_1 R_0}.$$

Кількості кристалогідрату K в твердій фазі і насиченого розчину e_1 установлюють за правилом важеля з центром у точці c_1 стосовно до з'єднувальної прямої Ke_1 .

Максимальна кількість чистого кристалогідрату K , яку можна добути після упарювання розчину R_0 , визначиться станом c_2 — комплекс лежить на з'єднувальній прямій Ke_1 між фігуративною точкою кристалогідрату K і евтонічним розчином e_1 , насиченим за температури T_1 за кристалогідратом K і безводною сіллю C . Склад цього розчину за температури T_1 зберігатиметься доти, поки в рівноважній твердій фазі перебуватимуть K і C ; подальше його упарювання (наприклад до стану c_2) при незмінності складу розчину e_1 приведе до часткового зневоднення кристалогідрату і появи в твердій фазі безводної

солі C . Співвідношення K і C в твердій фазі визначиться фігуративною точкою твердої фази c_K , і його можна розрахувати за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої KC . Центр важеля — у точці c_K . При досягненні в процесі упарювання стану c_3 весь кристалогідрат перетвориться на безводну сіль — насичений розчин перестане бути моноваріантним, оскільки при цьому зникне одна з насичуючих фаз. Розчин дістає один ступінь вільності — його склад може змінюватися вздовж ізотерми T_1 в інтервалі e_1e_2 . Зменшення кількості води в системі за рахунок упарювання в інтервалі c_3c_4 призводить до збільшення кількості твердої фази компонента C в комплексі і зміни складу насиченого розчину від e_1 до e_2 . Кількості твердої фази C і насиченого розчину визначають за правилом стосовно важеля до з'єднувальної прямої Se_T для стану c_3 . Центр важеля — у точці c_3 . Для з'єднувальної прямої Se_2 (стан c_4 , центр важеля — в точці c_4). При досягненні евтоніки e_2 розчин стає насиченим за компонентом B і знову перетворюється на моноваріантний. Упарювання комплексу c_4 призводить до збільшення вмісту компонента B в твердій фазі. Склад твердої фази переміщуватиметься вздовж лінії Cc_5 і досягне точки c_5 при повному висиханні. Співвідношення солей у точці c_5 таке саме, як і у вихідному розчині R_0 .

Другий варіант — склад вихідного розчину R_0 із збільшеним вмістом компонента B . У цьому випадку при досягненні стану насичення в точці m_1 у тверду фазу почне виділятися безводна сіль C і схема кристалізації при упарюванні буде такою самого, як і після досягнення стану c_3 у першому варіанті.

Третій варіант — температуру упарювання розчину R_0 вибрано так, що на ізотермі T_2 є лише лінії кристалізації кристалогідрату K і безводної солі B (див. рис. 2.4, б). У цьому випадку при досягненні стану насичення в точці c у тверду фазу починає виділятися кристалогідрат K , а насичений розчин зміщується вздовж ізотерми насичення T_2 до стану e_2 , у якому розчин насичується також компонентом B . Щоб визначити кількості твердої фази, використовують правило важеля стосовно до з'єднувальної прямої Ke_1 (стан c_1)

і прямої Ke_2 (стан c_2). Якщо у системі кількість води стане меншою, ніж у стані c_2 , у тверду фазу, крім кристалогідрату K , виділятиметься також безводна сіль B . Склад твердої фази буде на прямій Kc_3 , що з'єднує фігуративні точки кристалогідрату і чистого компонента B . При досягненні етапу c_3 рідка фаза зникне, а в твердій фазі будуть кристалогідрат K і безводний компонент B . Співвідношення між ними і кількість кожного компонента визначатимуться за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої KB з центром у точці c_3 . Після висушування твердої фази фігуративна точка її зміщується вздовж прямої Ac_6 , наприклад у стан c_4 . При цьому у твердій фазі з'являється безводна сіль C , зменшується кількість кристалогідрату і залишається сталою кількість безводної солі B . Стан системи при досягненні точки c_4 відображається з'єднувальною прямою cs_4 , де точка s_4 вказує на співвідношення компонентів K і B в твердій фазі. Це дає змогу визначити абсолютні кількості всіх компонентів у системі, якщо маса комплексу c_4 відома. Стан висушування в точці c_5 — проміжний. У цьому стані в твердій фазі перебувають кристалогідрат K , безводні солі C і B .

1.3.6 Політермічна (ізогідрична) кристалізація в процесі охолодження

Розглянемо цей процес на прикладі потрійної системи, у якій є безводна подвійна сіль D . На діаграмі такої системи (рис. 1.5) зображено поля кристалізації компонентів: I — вода, II — подвійна безводна сіль D ; III — безводна сіль C ; IV — безводна сіль B ; T_1 — ізотерма насичених розчинів у вихідному стані; T_2 — ізотерма насичених розчинів після охолодження до заданої температури. Хід процесу кристалізації аналізують для розчинів різного складу. Вихідний розчин R_0 перебуває в полі кристалізації подвійної солі D . У процесі його охолодження в тверду фазу виділяється подвійна сіль D , склад насичених розчинів зміщується за з'єднувальною прямою Db_1 і при певній температурі $T_1 > T > T_2$ досягає стану b_1 , коли розчин стає насиченим також і сіллю B . Стан b_1 відповідає максимальній кількості подвійної солі, яку можна одержати після охолодження розчину. У процесі охолодження до нижчих

температур склад насиченого розчину зміщується вздовж лінії спільної кристалізації b_1e_1 і в разі досягнення заданої температури T_2 визначатиметься положенням точки e_1 .

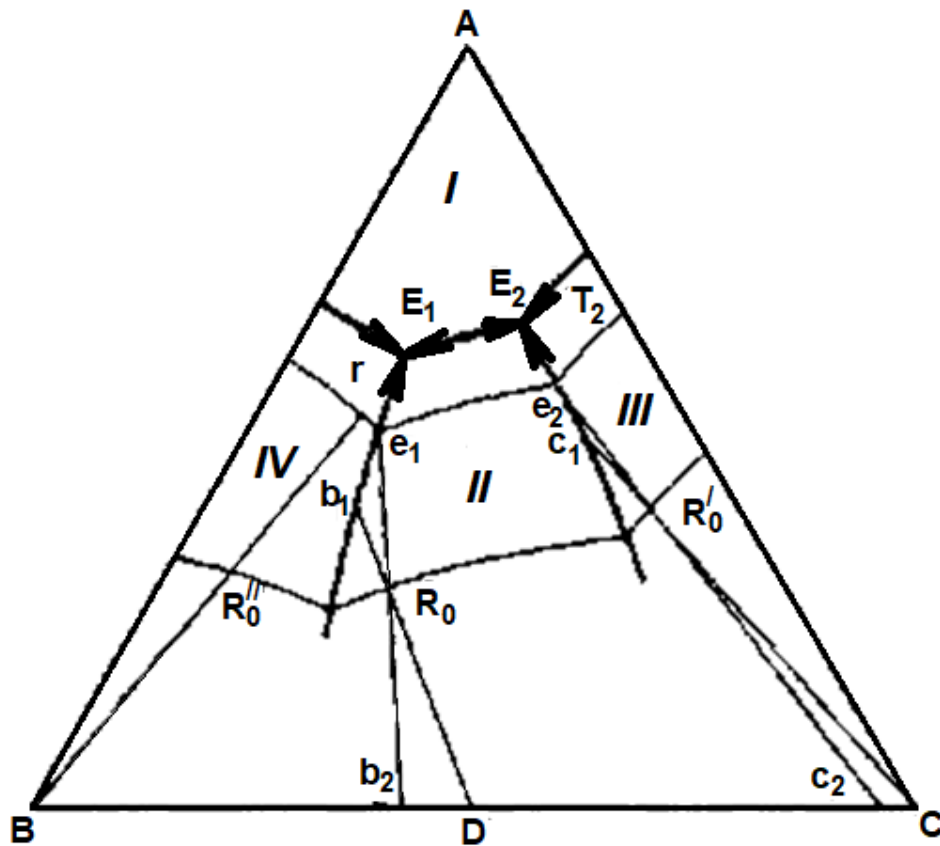


Рисунок 1.5 - Моделювання процесу політермічної кристалізації в трикомпонентній системі з подвійною сіллю.

У тверду фазу при цьому виділяються подвійна D і безводна B солі. Співвідношення солей B і D у твердій фазі характеризується положенням точки b_2 і його можна кількісно розрахувати за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої BD з центром важеля в точці b_2 . Хід кристалізації в інших станах вихідного розчину R'_0 і R''_0 зрозумілий з побудов, поданих на рис. 1.5. Кількісні розрахунки за правилом важеля придатні для кожної із зображених з'єднувальних прямих і не потребують окремого пояснення.

1.3.7 Процеси ізотермічної й політермічної кристалізації в потрійній системі, зображеній у прямокутній системі координат

Зображуючи потрійну систему в прямокутній системі координат за початок координат беруть фігуративну точку чистої води, а на ординаті й абсцисі відкладають відповідні концентрації солей. Концентрації розчинених солей за цим способом виражають відношенням маси або кількості солей (у грамах або моль) до певної маси або кількості моль води (звичайно до 100 або 1000 грамів або моль води). При такому способі вираження концентрацій фігуративні точки чистих солей віддалені в нескінченність. У цьому випадку з'єднувальні прямі між складом комплексу і чистою сіллю перетворюються на лінії, паралельні осям координат. Кількість розчинника в будь-якій точці діаграми відповідає кількості розчинника, поданій на осях координат.

Діаграма систем для розрахунку процесу кристалізації показана на рис. 1.6. Характерні елементи діаграми: I-IV поля кристалізації відповідно компонентів: А (води), С, В, та спільної кристалізації компонентів В і С; Е - потрійна евтоніка; e_3E - лінія подвійних евтонік компонентів В і С за різних температур; T_1 і T_2 - лінії насичених розчинів за температур T_1 і T_2 (ізотерми).

Упарюванню за температури T_1 підлягає розчин складу R_0 . При зменшенні кількості води в розчині фігуративна точка зміщується вздовж з'єднувальної прямої Ac_3 , віддаляючись від води. Після досягнення точки c_1 розчин стає насиченим за температури T_1 за компонентом С. Упарювання його, наприклад до стану c_2 , супроводжується виділенням у тверду фазу солі С.

Насичений розчин збіднюється на цю сіль і його склад зміщується вздовж ізотерми T_1 до точки e_2 . Максимальну кількість компонента С, яку можна добути в чистому вигляді після упарювання за температури T_1 , визначають станом c_3 . У цьому стані склад насиченого розчину відповідає точці e_3 , у якій досягається насичення одночасно за двома солями: В і С. Кількість води, яку треба упарити для досягнення стану c_3 можна визначити за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої Ac_3 з центром важеля у точці R_0 . Однак для

визначення кількості твердої фази C і насиченого розчину e_3 правило важеля непридатне, оскільки з'єднувальна пряма e_3c_3 йде в нескінченність.

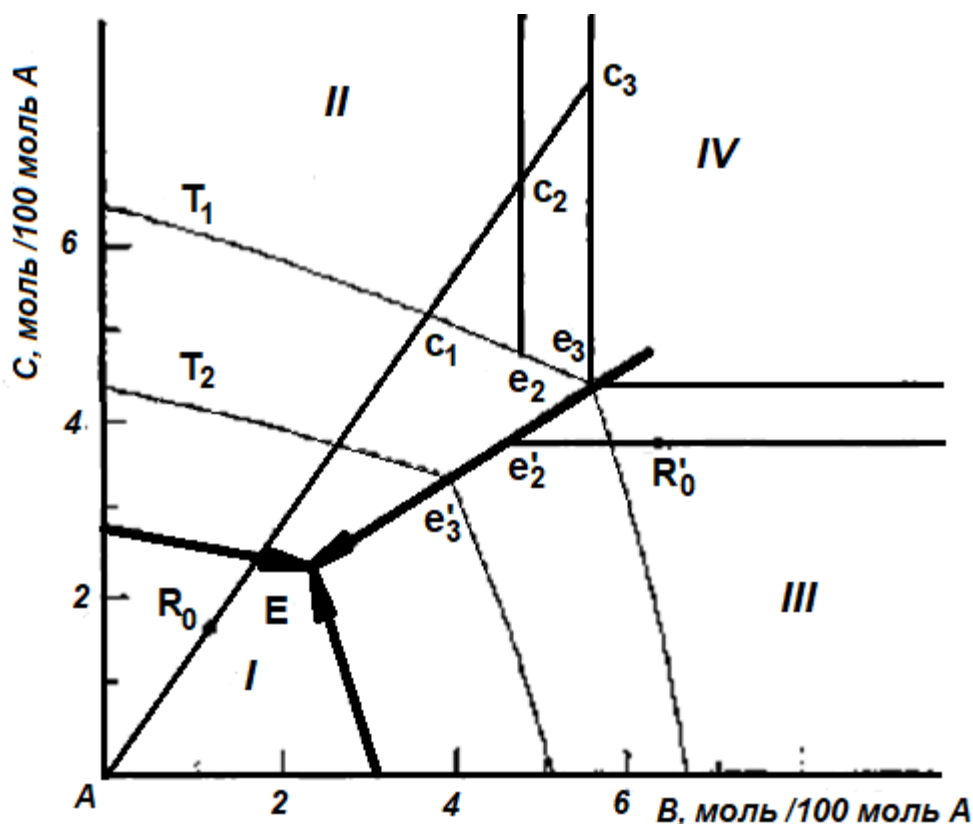


Рисунок 1.6 - Моделювання процесу упарювання і охолодження розчину в трикомпонентній системі, яку подано в прямокутній системі координат.

У цьому випадку використовують метод розрахунку, що ґрунтується на складанні матеріального балансу компонентів системи до і після упарювання:

$$m_{R_0} = m_A + m_C + m_{e_3}.$$

Рівняння матеріального балансу процесу упарювання можна подати у вигляді:

$$c_0C + b_0B + 100H_2O = ym_A + zm_C + x(c_{e_3}C + b_{e_3}B + 100H_2O).$$

Для розв'язування цього рівняння складають частинні рівняння матеріальних балансів за кожним із компонентів:

$$\begin{cases} c_0C = zm_C + c_{e_3}C \\ b_0B = xb_{e_3}B \\ 100A = ym_A + x100A. \end{cases}$$

Враховуючи, що кількість компонента B у розчині до і після упарювання залишилась незмінною, можна визначити величину x і розрахувати кількість компонента C , що виділився в тверду фазу, упареного компонента A і добутого насиченого розчину складу e_3 :

$$zm_C = c_0 C - \frac{b_0}{b_{e_3}} c_{e_3} C;$$

$$ym_A = 100A - \frac{b_0}{b_{e_3}} 100A;$$

$$m_{e_3} = \frac{b_0}{b_{e_3}} (c_{e_3} C + b_{e_3} B + 100A).$$

Значення величин c_0 , b_0 , c_{e_3} , b_{e_3} , визначають безпосередньо за діаграмою відповідно в точках R_0 і e_3 . Хід політермічної (ізогідричної) кристалізації під час охолодження розчину від температури T_2 до T_1 розглянемо на прикладі розчину R'_0 . Положення складу розчину в полі кристалізації компонента B показує, що під час охолодження такого розчину в тверду фазу виділятиметься компонент B . Склад насиченого розчину в міру охолодження зміщуватиметься по з'єднувальній прямій $R'_0 e'_2$ до точки e'_2 , де розчин стане насиченим також за компонентом C . Подальше охолодження розчину до заданої температури T_2 супроводжуватиметься виділенням у тверду фазу обох солей B і C . Склад насиченого розчину переміщуватиметься по лінії евтонік у точку e'_3 , де процес закінчується за заданої температури T_2 . Для кількісних розрахунків, як і в попередньому випадку, правило важеля непридатне. Розрахунок виконують за допомогою складання матеріального балансу для одиничного значення кількості розчину (наприклад, 1 кг):

$$c'_0 C + b'_0 B + 100A = ym_A + zm_C + x(c'_{e'_3} C + b'_{e'_3} B + 100A).$$

Для розв'язування цього рівняння складають частинні рівняння матеріальних балансів для кожного з компонентів:

$$\begin{cases} c'_0 = m_C + xc'_{e'_3} \\ b'_0 = m_B + xb'_{e'_3} \\ 100A = x100A. \end{cases}$$

змінюється, то $x = 1$ і, отже:

$$\begin{cases} m_C = c'_0 - c'_{e'_3} \\ m_B = b'_0 - b'_{e'_3}. \end{cases}$$

1.3.8. Розрахунок процесів всолювання і висолювання

цьому ж розчині іншої солі.

цьому ж розчині іншої солі.

рівностороннього трикутника (рис. 1.7).

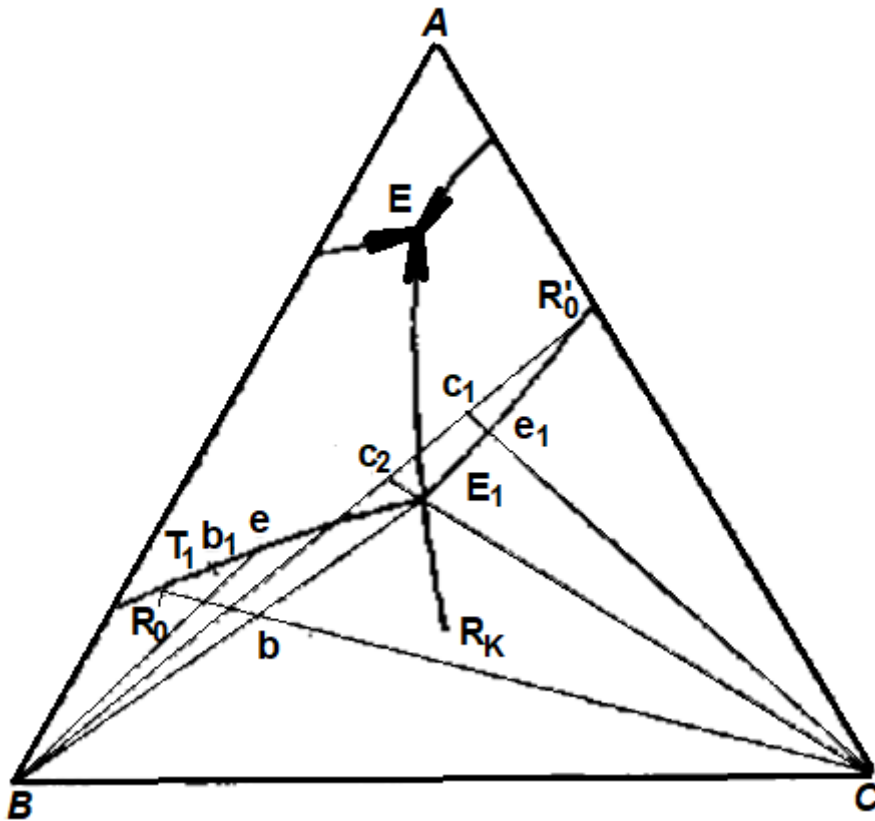


Рисунок 1.7 - Моделювання процесу всолювання і висолювання в трикомпонентній системі.

Вихідний розчин R_0 за сталої температури T_1 відповідно до його розміщення на гілці кристалізації компонента B буде насиченим за компонентом B і ненасиченим за компонентом C . У процесі розчинення в цьому розчині компонента C всі проміжні комплекси, що при цьому утворюються, відповідно до правила з'єднувальної прямої, будуть на лінії R_0C . Оскільки за даної температури T_1 насичені розчини будуть на ізотермі насичення T_1E_1 , то комплекси, що утворюються, наприклад b і b_1 , розміщуються в області пересичення компонентом B (останній виділятиметься у тверду фазу). У цьому випадку реалізується явище висолювання.

Кількість твердої фази B можна визначити за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої Be . Кількість компонента C , яку треба розчинити для досягнення стану b_1 , визначають за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої R_0C . Стан b відповідає максимальній кількості компонента C , яку можна розчинити в розчині R_0 , оскільки склад насиченого розчину в цьому стані відповідає евтоніці E_1 , насиченій обома солями.

Якщо за вихідний прийняти розчин R'_0 , насичений компонентом C і ненасичений компонентом B , то під час розчинення солі B проміжні комплекси, наприклад c_1 і c_2 , розмістяться в області розчинів, ненасичених за обома солями. При цьому виникне можливість розчинення додаткової кількості солі C (реалізується явище всолювання). Кількість солі C , яка може розчинитися, розраховують за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої c_1C з центром важеля у точці e_1 . Для цього потрібно до розчину R'_0 додати кількість солі B , розраховану за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої R'_0B .

Стан c_2 відповідає тій максимальній кількості солі B , яку потрібно розчинити у вихідному розчині R'_0 , щоб одержати максимальний всолюючий ефект для компонента C .

1.3.9 Чотирикомпонентні системи

У технології неорганічних речовин чотирикомпонентні системи використовують для обґрунтування процесів: конверсійного добування солей і безхлорних калійних добрив; одержання гідрокарбонатів натрію і калію; виробництва рідких комплексних добрив, фосфорних добрив, кислот тощо.

Чотирикомпонентні системи поділяються на звичайні, у яких неможлива обмінна взаємодія між вихідними компонентами: $A^+ (X^-, \Gamma, Z^-) — H_2O$ або $(A^+, B^+, C^+)X^- — H_2O$, і взаємні, коли в системі можуть відбуватися обмінні взаємодії між вихідними компонентами $(AX + BY = AY + BX) — H_2O$.

Для зображення таких систем використовують об'ємні фігури — піраміди і призми з квадратом або рівностороннім трикутником в основі (рис. 1.8). На основі призми або піраміди звичайно подається співвідношення між солями системи. За допомогою піраміди або призми можна подати одну ізотерму стану чотирикомпонентної системи. Для зручності розрахунків використовують різні проекції поверхні насичення, найчастіше — проекції на основу об'ємної фігури і на бічну сторону (водна проекція).

1.3.10 Ізотермічна кристалізація

Розглянемо процес кристалізації на прикладі чотирикомпонентної взаємної системи, ізотерма якої подана на рис. 1.8 у вигляді проекцій чотиригранної призми. Фігуративні точки солей в основі призми розміщені так, щоб взаємодіючі пари були на діагоналях квадрата. Для зображення співвідношення солей у розчині вибрано іонно-частковий спосіб вираження концентрації: $aA^+ + bB^+ = 1$ та $xX^- + yY^- = 1$; сума катіонів і аніонів утворює 1 моль суми солей. Фігуративна точка чистої води розміщена в нескінченності на ребрах призми і подана кількістю моль води, що припадають у розчині на 1 моль суми солей. Для розрахунків використовують правило важеля або метод складання матеріального балансу. В останньому випадку використовують поняття про сольову одиницю розчину. Одна сольова одиниця розчину містить

1 моль суми солей і довільну кількість води, що відповідає положенню фігуративної точки розчину на діаграмі.

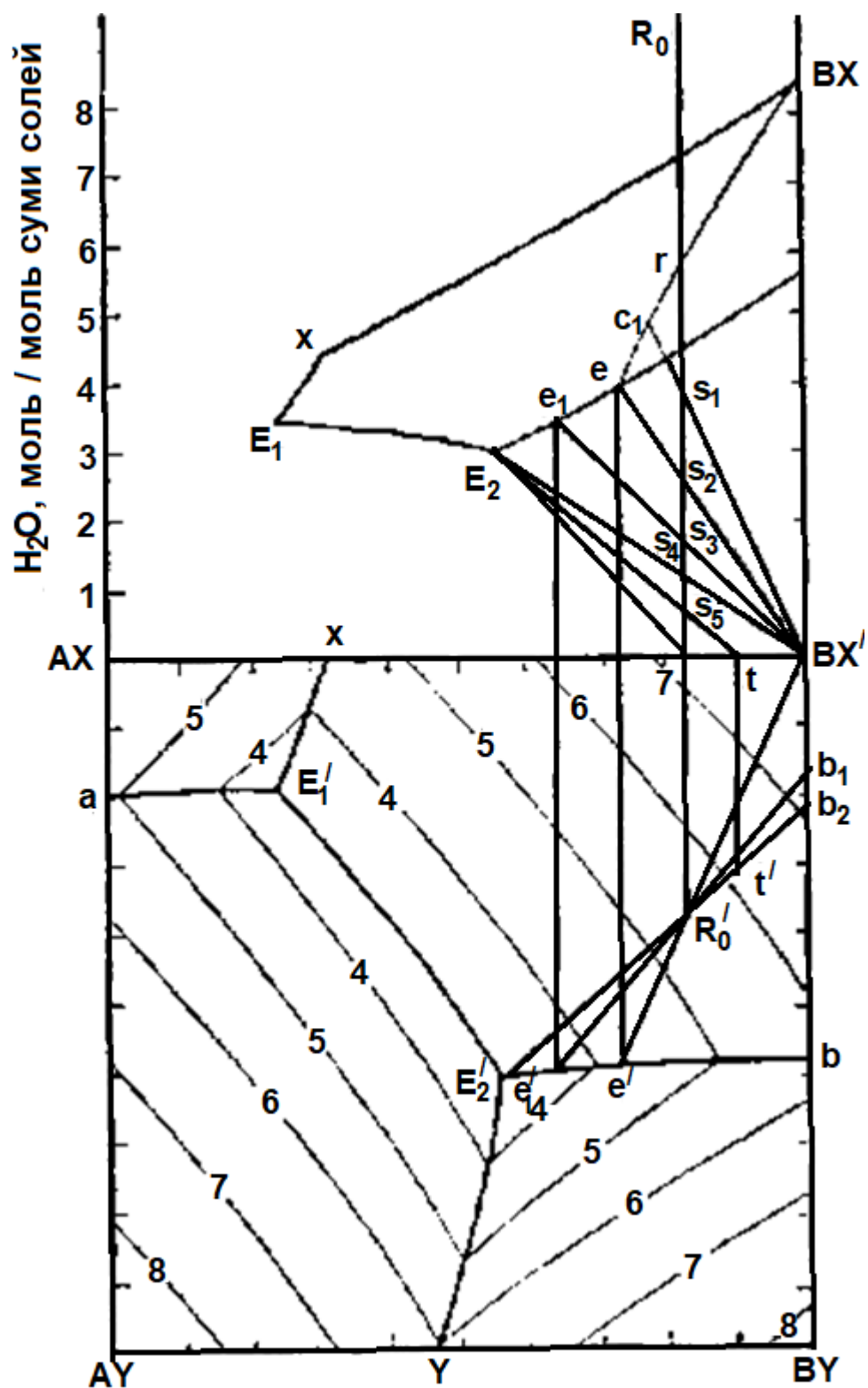


Рисунок 1.8 - Моделювання процесу упарювання в чотирикомпонентній взаємній системі.

Для кількісних розрахунків ізотермічної кристалізації використовують дві проекції: на основу (сольовий квадрат) і на бічну сторону призми (водна проекція). Одну проекцію можна одержати з іншої, використовуючи прийоми проективної геометрії.

Ізолінії, нанесені на сольовий квадрат, — це геометричне місце точок співвідношення солей у розчині, які при даних температурі і кількості моль води (число на ізолінії) утворюють насичені розчини з тим компонентом, у полі кристалізації якого вони перебувають. Ці ізолінії для системи з водою називають ізогідраліти.

Упарювання розчину складу R_0 супроводжується зменшенням водного числа розчину — фігуративна точка розчину рухається вертикально вниз по прямій R_0r . У точці r точка упареного розчину досягне поверхні насичення — промінь упарювання R_0r перетнеться з проекцією променя кристалізації $BX'e$. Кількість упареної води визначається для однієї сольової одиниці (СО) розчину R_0 як різниця значень ординат у точках R_0 і r . При упарюванні розчину нижче стану r (наприклад до стану s_1) утворюється гетерогенний комплекс, що складається з твердої фази BX і насиченого розчину s_1 . Місцезнаходження його складу визначається точкою перетину лінії насичених розчинів BXe з прямою, яка з'єднує фігуративну точку чистої фази BX із точкою комплексу s_1 . Чиста фаза BX виділятиметься доти, поки промінь кристалізації BXe перетне лінію насичення bE_2 по двох солях — BX і BU в точці e . Цьому стану відповідає упарювання вихідного розчину R_0 до s_2 . Кількість BX можна розрахувати за правилом важеля стосовно до з'єднувальної прямої $BX'e$. Сумісне випадання солей BX і BU триває доти, поки склад насиченого розчину досягне потрібної евтоніки E_2 . Це відбудеться при упарюванні вихідного розчину до s_4 . Склад евтоніки зберігається до повного висихання розчину. При спільній кристалізації солей BX і BU склад твердої фази збагачується сіллю BU , і її фігуративна точка зміщується по з'єднувальній прямій $BX-BU$ до точки b_2 . Кількість розчину E_2 і твердої фази b_2 розраховують за правилом важеля стосовно до променя кристалізації $b_2E'_2$ з центром у точці або його водної проекції BXE_2 з центром у

точці s_4 . Співвідношення солей BX і BY : координата центра важеля — змінна між точками BX — b_2 залежно від ступеня упарювання. В разі упарювання розчину нижче стану s_4 тверду фазу починає виділятися також сіль AU , і в цій фазі будуть три солі — BX , BY , AU . З підвищенням вмісту AU в міру упарювання фігуративна точка зміститься по з'єднувальній прямій до стану R'_0 , при цьому повністю зникне рідка фаза. Співвідношення рідчину E'_2 і твердої фази змінного складу (наприклад, t') визначають за правилом важеля стосовно до прямої E'_2t' з центром у точці R'_0 . При цьому треба врахувати, що точка t' матиме змінні координати і зміщуватиметься в міру упарювання до R'_0 .

1.3.11 Політермічна кристалізація. Конверсійні процеси

Конверсійні процеси ґрунтуються на ефектах всолювання і висолювання за різних температур з подальшою політермічною кристалізацією. З діаграми для розрахунку конверсійного процесу, поданої на рис. 1.9 (наведені поля кристалізації компонентів за різних температур $T_1 > T_2$), виходить, що у процесі конверсії можна одержати солі BX і AU з пари солей $AX + BY$, оскільки солі BX і AU утворюють стабільну пару солей із суміжними полями кристалізації.

Пара солей AX і BY не стабільна — поля кристалізації не стикаються. Сіль BX має більшу розчинність за вищої температури T_1 — поле кристалізації менше, ніж в AU . В разі насичення розчину сумішню солей $AX + BY$, що знаходиться в інтервалі e_1e_2 , за температури T_1 в тверду фазу виділятиметься сіль AU . Співвідношення між солями AX і BY вигідно вибрати такими, щоб промені кристалізації AU і BX мали максимальну довжину. Цій умові відповідає співвідношення в точці C . Кристалізація солі BX проходитиме при цьому по променю кристалізації, а солі AU — по променю кристалізації $AUCR_1$. Щоб дістати робочий розчин R_1 початкове співвідношення $AX : BY$ треба взяти таким, як у точці C . Кількісні розрахунки можна виконувати за правилом важеля та аналітичним методом — складанням матеріального балансу. При цьому слід враховувати, що кількість води в системі стала.

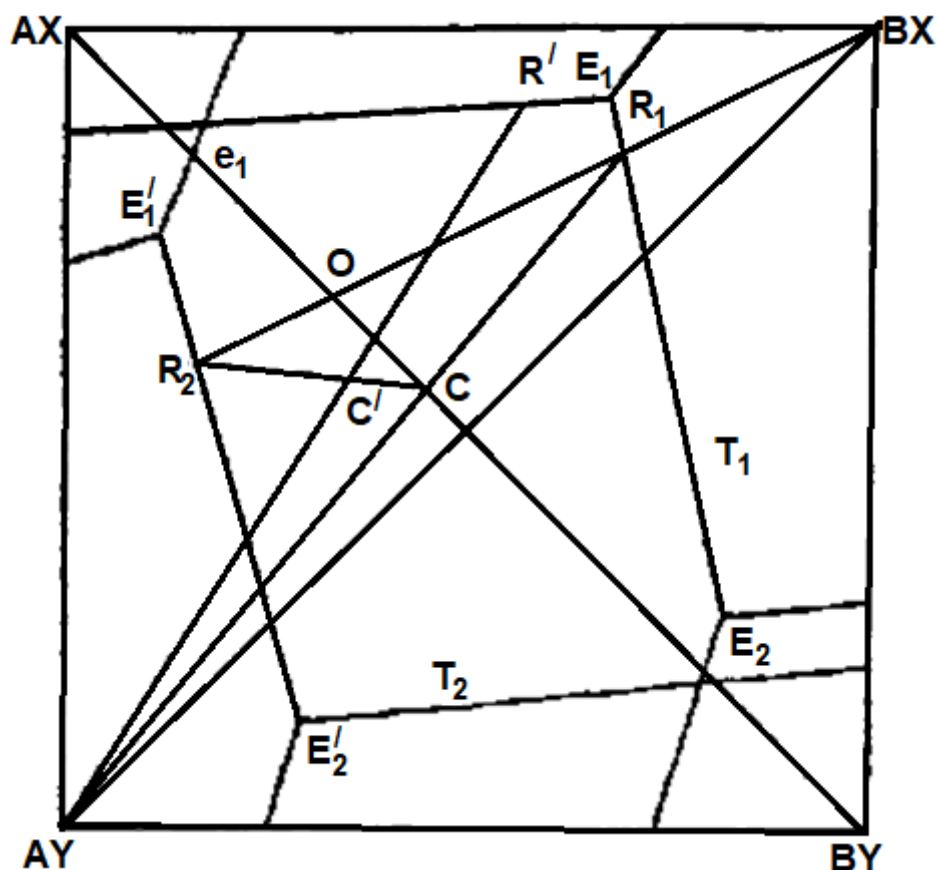


Рисунок 1.9 - Моделювання конверсійного процесу добування солей у чотирикомпонентній взаємній системі.

Розглянемо другий спосіб. Визначимо кількості вихідних солей AX , BY і H_2O , потрібні для добування однієї сольової одиниці розчину, і ту кількість солі AY , яка виділиться при цьому в тверду фазу. Складемо рівняння матеріального балансу:

$$xAX + yBY + zH_2O = mAY + lCOR_1.$$

Підставимо в рівняння склад розчину визначений за діаграмою (рис. 1.9):

$$xAX + yBY + zH_2O = mAY + a_1A^+ + b_1B^+ + x_1X^- + y_1Y^- + k_1H_2O,$$

де a_1 , b_1 , x_1 , y_1 , k_1 — відомі коефіцієнти, які визначають за діаграмою. Складемо рівняння часткових матеріальних балансів:

$$\begin{cases} xA^+ = xA^+ + a_1A^+ \\ yB^+ = b_1B^+ \\ xX^- = x_1X^- \\ yY^- = mY^- + y_1Y^- \\ zH_2O = k_1H_2O. \end{cases}$$

Розв'язавши ці рівняння, матимемо: $y_1 = b_1$; $x = x_1$; $z = k_1$; $m = b_1 - y_1$.

Підставляючи знайдені величини в рівняння матеріального балансу, визначимо кількості компонентів, потрібних для приготування однієї сольової одиниці розчину R_1 при цьому в тверду фазу виділиться m молів солі AU . При охолодженні насиченого розчину R_1 до температури T_1 , поле кристалізації солі BX збільшиться, розчинність її зменшиться і вона випаде в осад. Склад насичених розчинів за кожного проміжного між T_1 і T_2 значення температури буде на промені кристалізації BXR_2 , і за температури T_2 буде в положенні R_2 . Для розрахунку кількості твердої фази BX складають рівняння матеріального балансу:

$$lCOR_1 = nBX + hCOR_2,$$

у яке підставляють склади розчинів R_1 і R_2 , знайдені за допомогою діаграми (рис. 1.9):

$$\begin{aligned} a_1A^+ + b_1B^+ + x_1X^- + y_1Y^- + k_1H_2O = \\ = nBX + h(a_2A^+ + b_2B^+ + x_2X^- + y_2Y^- + k_2H_2O). \end{aligned}$$

Складають рівняння часткових матеріальних балансів:

$$\begin{cases} a_1A^+ = ha_2A^+ \\ b_1B^+ = nB^+ + hb_2B^+ \\ x_1X^- = nX^- + hx_2X^- \\ y_1Y^- = hy_2Y^- \\ k_1H_2O = hk_2H_2O \end{cases}.$$

Після їх розв'язання з урахуванням того, що кількість води в системі не змінюється, матимемо: $h = k_1/k_2$; $h = a_1/a_2$; $h = y_1/y_2$; $n = x_1 - hx_2$.

Щоб повернутися у вихідне положення, нагрівають розчин R_2 до температури T_1 і розчиняють у ньому суміш солей $AX + BU$ складу C . Склад комплексу пересуватиметься вздовж прямої R_2C , а склад насиченого розчину - вздовж евтонічної лінії E_1E_2 . У тверду фазу виділиться AU і утвориться одна сольова одиниця розчину R_1 . Цикл замкнувся.

1.4 Завдання для розрахунків (обчислення матеріального балансу)

Викласти методи зображення політерм та ізотерм дво-, три- та чотирикомпонентних систем на площині з використанням експериментальних даних. Описати експериментальні методи отримання даних по розчинності в заданих системах.

Описати сутність поняття з'єднувальної прямої та правила важеля з використанням прикладів задачі, що розв'язується. Роз'яснити методику складання загального та часткового матеріального балансів процесів кристалізації при ізотермічному випарюванні та політермічному охолодженні насичених розчинів. Вказати на умови розв'язання систем рівнянь матеріального балансу.

1. Використовуючи діаграму (рис. 1.10), скласти матеріальний баланс (визначити кількість випаруваної води, твердої фази, що скристалізувалася та утвореного насиченого розчину) при ізотермічній кристалізації.

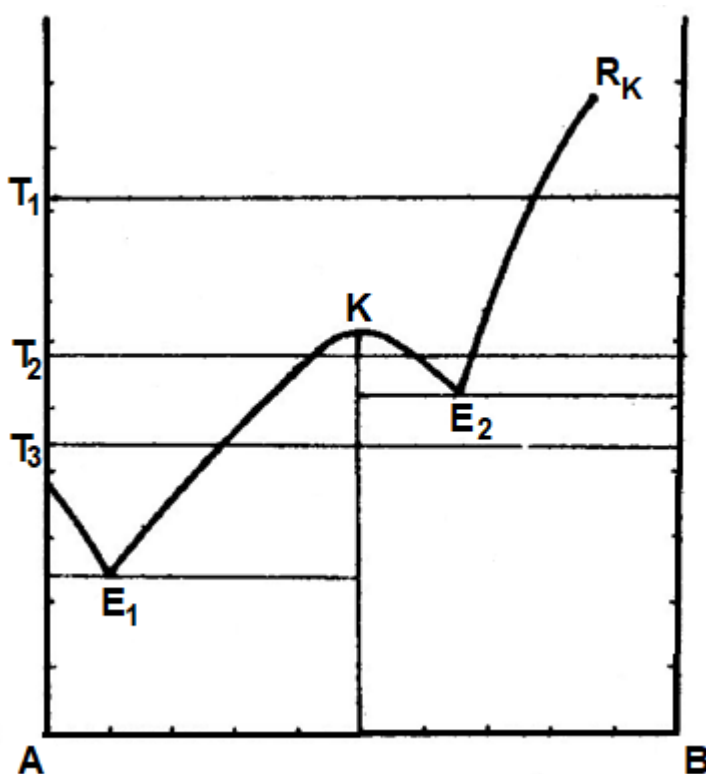


Рисунок 1.10 – Діаграма для виконання завдань 1.1-1.3.

1.1 (1) Температура випарювання T_1 . Концентрація вихідного розчину 30% солі В. Залишковий вміст води у системі тверда фаза-насичений розчин (ТФ-НР) становить 10%. Кількість розчину, що випарювався, 750 кг.

1.2 (2) Температура випарювання T_2 . Концентрація вихідного розчину 10% солі В. Залишковий вміст води у системі тверда фаза-насичений розчин (ТФ-НР) 55%. Кількість розчину, що випарювався 1950 кг.

1.3 (3) Температура випарювання T_3 . Концентрація вихідного розчину 10% солі В. Залишковий вміст води у системі тверда фаза-насичений розчин (ТФ-НР) 55%. Кількість розчину, що випарювався 2500 кг.

2. Використовуючи діаграму (рис. 1.11) скласти матеріальний баланс (визначити склад та кількість твердої і рідкої фази) при охолодженні розчину. Масштаб температури – одна поділлка 10 К при початку відліку 280 К. Кількість вихідного розчину Q .

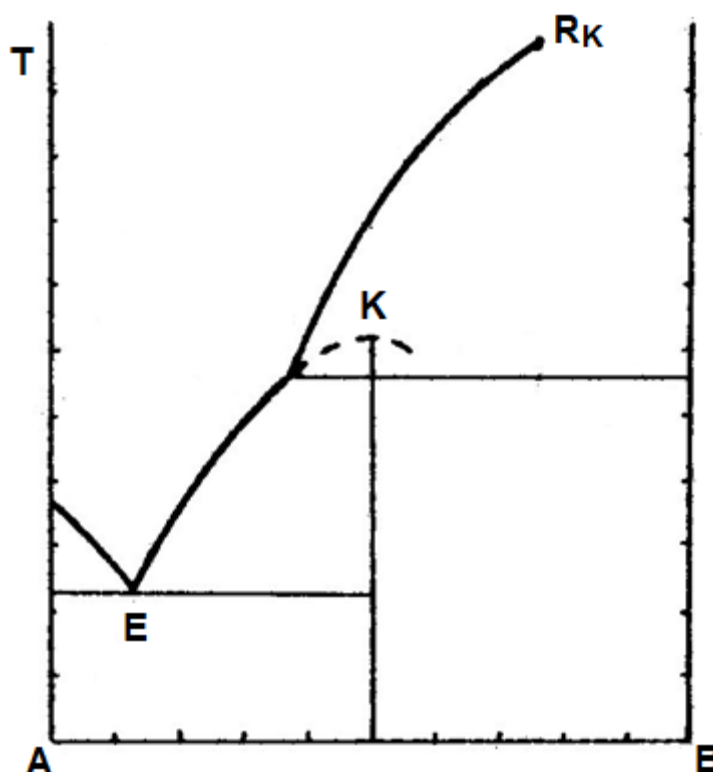


Рисунок 1.11 – Діаграма для виконання завдань 2.1-2.4.

2.1 (4) Концентрація вихідного розчину 30% солі *B*. Початкова та кінцева температури 350 та 310 К, $Q = 5700$ кг/год.

2.2 (5) Концентрація вихідного розчину 45% солі *B*. Початкова та кінцева температури 360 та 320 К, $Q = 1200$ кг/год.

2.3 (6) Концентрація вихідного розчину 75% солі *B*. Початкова та кінцева температури 390 та 360 К, $Q = 1800$ кг/год.

2.4 (7) Концентрація вихідного розчину 80% солі *B*. Початкова та кінцева температури 400 та 320 К, $Q = 2700$ кг/год.

3. Використовуючи діаграму трикомпонентної системи (рис. 1.12) скласти матеріальний баланс (визначити кількість випаруваної води, а також склад твердої та рідкої фаз) для розчинів заданого складу, що ізотонічно упарювальють за температури T_1 .

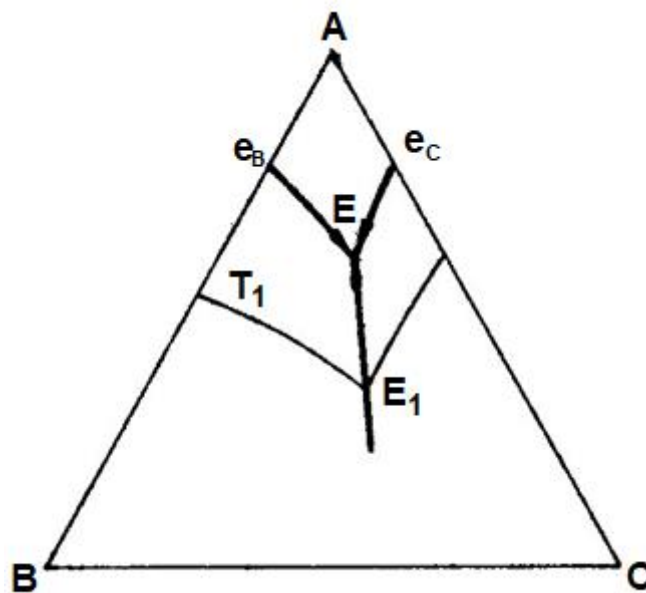


Рисунок 1.12 – Діаграма для виконання завдань 3.1-3.4.

3.1 (8) Склад вихідного розчину, %: *A* (H_2O) - 90; *B* - 8,0; *C* - 2,0; 1500 кг вихідного розчину упарюємо до вмісту води в системі 55%.

3.2 (9) Склад вихідного розчину, %: *A* (H_2O) - 80; *B* - 3,0; *C* - 17,0; 2500 кг. Вихідний розчин упарюємо до вмісту води в системі 10%,

3.3 (10) Склад вихідного розчину, %: *A* (H_2O) - 85,0; *B* - 12,0; *C* - 3,0; 3500 кг вихідного розчину упарюємо до вмісту води в системі 13%.

3.4 (11) Склад вихідного розчину, %: $A (H_2O)$ - 70; B - 5,0; C - 25,0. Визначити, яку кількість води необхідно упарити з 4500 кг насиченого розчину, щоб отримати максимальну кількість компонента C , що не містить компоненту B . Обчислити кількість цього компоненту і маточного розчину.

4. Процес ізогідричної (політермічної) кристалізації здійснюється в системі, в якій утворюється подвійна безводна сіль складу D (рис. 1.13). Кількість розчину Q , насиченого за температури T_1 , охолоджується до температури T_2 . Скласти матеріальний баланс (визначити склад і кількість утворених твердої та рідкої фаз при заданому співвідношенні компонентів у вихідному насиченому за T_1 розчині):

4.1 (12) $B:C = 1:1$; $Q = 2700$ кг/год;

4.2 (13) $B:C = 9:1$; $Q = 6700$ кг/год;

4.3 (14) $B:C = 1:9$; $Q = 5600$ кг/год;

4.4 (15) $B:C = 65:35$; $Q = 1450$ кг/год.

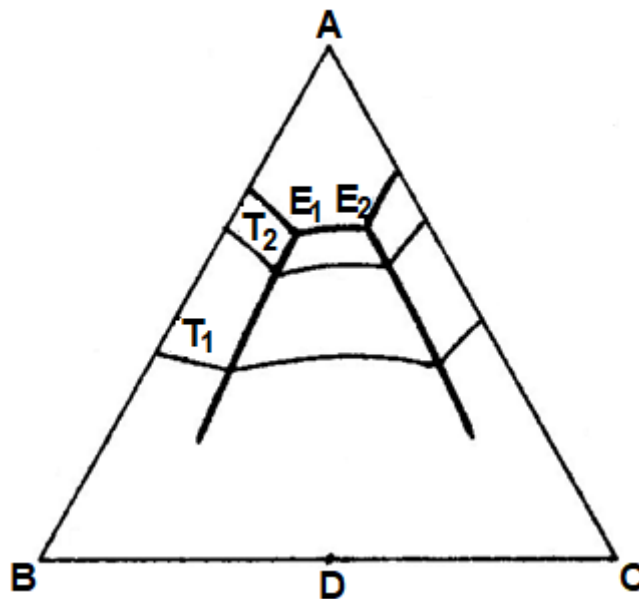


Рисунок 1.13 – Діаграма для виконання завдань 4.1-4.4.

Визначити на діаграмі ізотерми, до якої необхідно охолодити розчин щоб отримати максимальну кількість твердої фази D , що не містить домішок. Обчислити кількість твердої фази D . Визначити склад і кількість утвореного насиченого розчину.

5. У потрійній системі, зображеній на прямокутному трикутнику (рис. 1.14), утворюється кристалогідрат K . Визначити кількість випареної води, склад і кількість твердої та рідкої фаз при ізотермічному упарюванні розчину заданого складу.

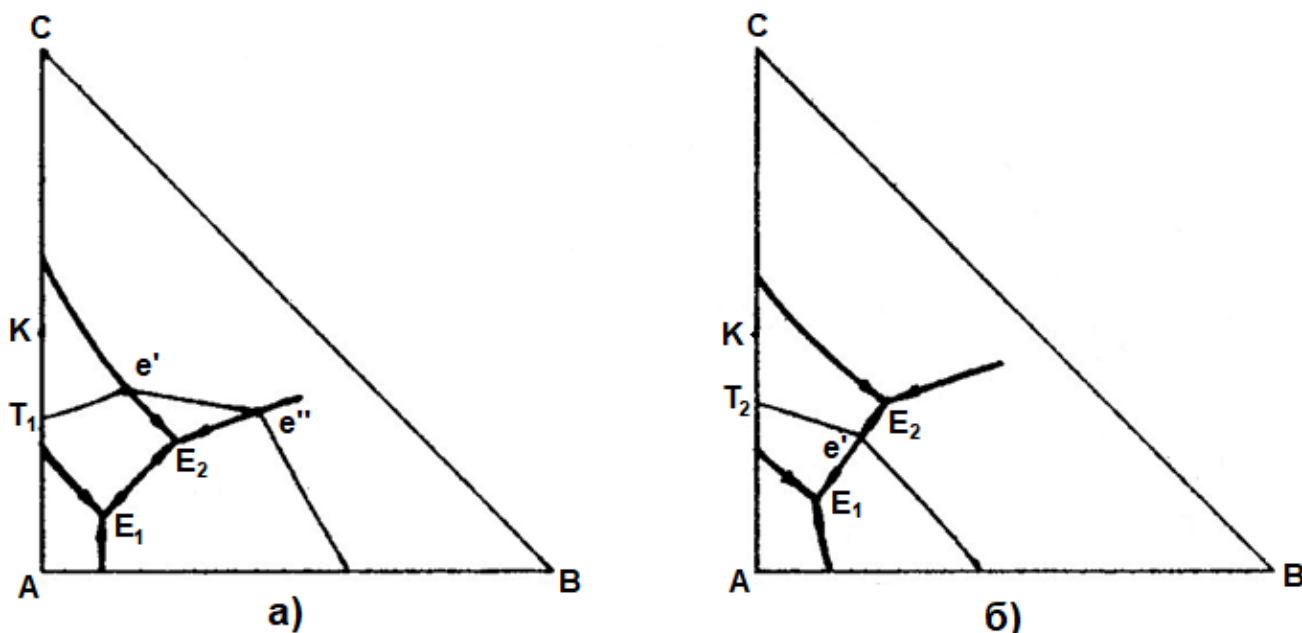


Рисунок 1.14 – Діаграма для виконання завдань 5.1-5.7.

5.1 (16) Склад вихідного розчину, %: A (H_2O) - 90; C - 8,0; B - 2,0; 1500 кг розчину упарюємо за температури T_1 до вмісту води в системі 45%.

5.2 (17) Склад вихідного розчину, %: A (H_2O) - 80; C - 16,0; B - 4,0; 2700 кг розчину упарюємо за температури T_1 до вмісту води в системі 35%.

5.3 (18) Склад вихідного розчину, %: A (H_2O) - 75; C - 20,0; B - 5,0; 1900 кг розчину упарюємо за температури T_1 до вмісту води в системі 25%.

5.4 (19) Склад вихідного розчину, %: A (H_2O) - 70; C - 5,0; B - 25,0; 7500 кг розчину упарюємо за температури T_1 до вмісту води в системі 75%.

5.5 (20) Склад вихідного розчину, %: A (H_2O) - 70; C - 15,0; B - 15,0. Обчислити максимальну кількість чистого компоненту B , яку можна отримати, упарюючи 250 кг зазначеного розчину за температури T_1 . Визначити кількість випареної води, склад і кількість маточного розчину.

5.6 (21) Склад вихідного розчину, %: A (H_2O) - 80; C - 15,0; B - 5,0.

Визначити максимальну кількість кристалогідрату, яку можна отримати, ізотермічно упарюючи 500 кг/год розчину за температури T_2 .

5.7 (22) Склад вихідного розчину, %: A (H_2O) - 85,0; C - 3,0; B - 12,0. Визначити максимальну кількість компоненту B , яку можна отримати, ізотермічно упарюючи 700 кг розчину за температури T_2 . Яку кількість води необхідно випарити?

6. Діаграма трикомпонентної системи представлена в прямокутній системі координат (рис. 1.15). Вихідний розчин заданого складу упарюється до насичення за температури T_1 , а потім ізогідрічно охолоджується до температури T_2 . Визначити кількість упареної води, склад і кількість твердої та рідкої фаз.

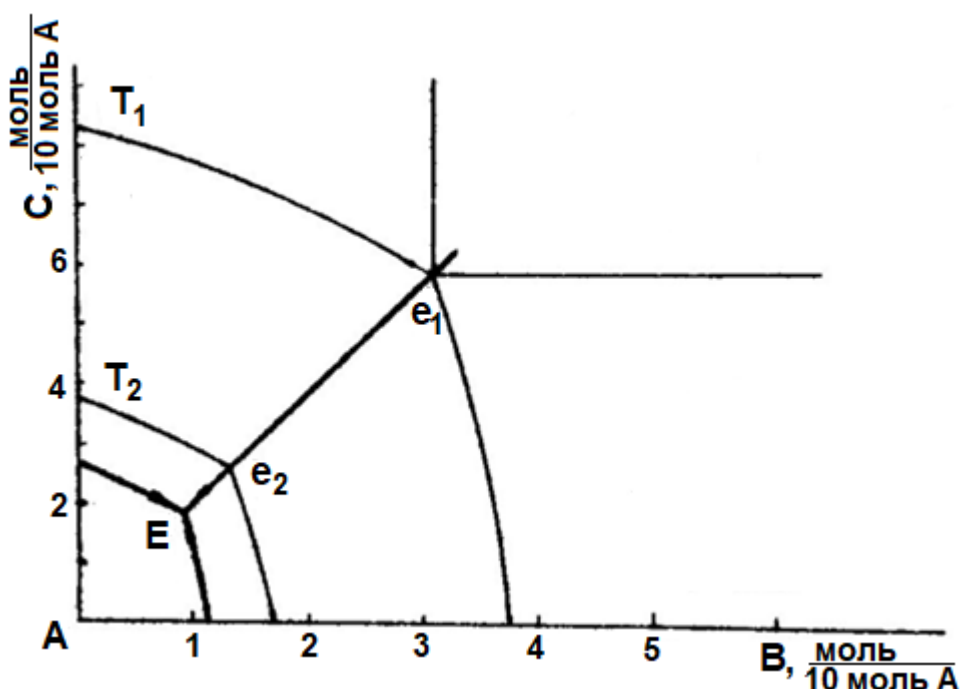


Рисунок 1.15 – Діаграма для виконання завдань 6.1-6.2.

6.1 (23) Склад вихідного розчину, моль/(100 моль A): C - 1,5; B - 1,0; кількість вихідного розчину 2500 кг; $M_A = 18$; $M_B = 74,5$; $M_C = 58,4$.

6.2 (24) Склад вихідного розчину, моль/(100 моль A): C - 2,0; B - 30; кількість розчину 500 кг; $M_A = 18$; $M_B = 74,5$; $M_C = 166,0$.

7. (25) Діаграма системи зображена на рис. 1.16. Фігуративна точка насиченого розчину знаходиться на ізотермі T_1 . Співвідношення солей в насиченому розчині $B:C = 8:2$. Визначити, що буде відбуватися, якщо до

зазначеного розчину додавати твердий компонент *C*. Яка максимальна кількість компонента *C* розчиниться? Що та скільки виділиться при цьому в осад?

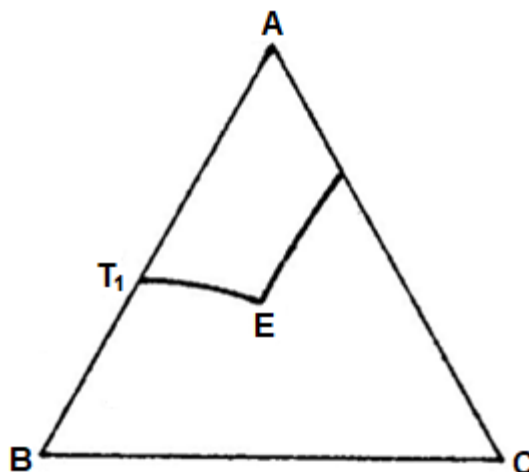


Рисунок 1.16 – Діаграма для виконання завдання 7.

8. Діаграма ізотерми чотирикомпонентної взаємної системи зображена на рис. 1.17. Визначити склад і кількість твердої та рідкої фаз при ізотермічному упарюванні розчину заданого складу.

8.1 (26) Склад в мольних одиницях (МО) вихідного розчину:

$$1 \text{ МО} = 0,8 A^+ + 0,2 B^+ + 0,7 Y^- + 0,3 X^- + 11 H_2O.$$

Кількість розчину 15 МО. Ізотермічне упарювання ведеться до значення водного числа, рівного 4 моль.

8.2 (27) Склад в мольних одиницях (МО) вихідного розчину:

$$1 \text{ МО} = 0,25 A^+ + 0,75 B^+ + 0,3 Y^- + 0,7 X^- + 14 H_2O.$$

Кількість розчину 20 МО. Ізотермічне упарювання ведеться до значення водного числа, рівного 2,5 моль.

8.3 (28) Склад в мольних одиницях (МО) вихідного розчину:

$$1 \text{ МО} = 0,2 A^+ + 0,8 B^+ + 0,85 Y^- + 0,15 X^- + 10 H_2O.$$

Кількість розчину 7 МО. Ізотермічне упарювання ведеться до значення водного числа, рівного 3,5 моль.

8.4 (29) Склад в мольних одиницях (МО) вихідного розчину:

$$1 \text{ МО} = 0,9 A^+ + 0,1 B^+ + 0,15 Y^- + 0,85 X^- + 10,5 H_2O.$$

Кількість розчину 20 МО. Ізотермічне упарювання ведеться до значення

водного числа, рівного 5 моль.

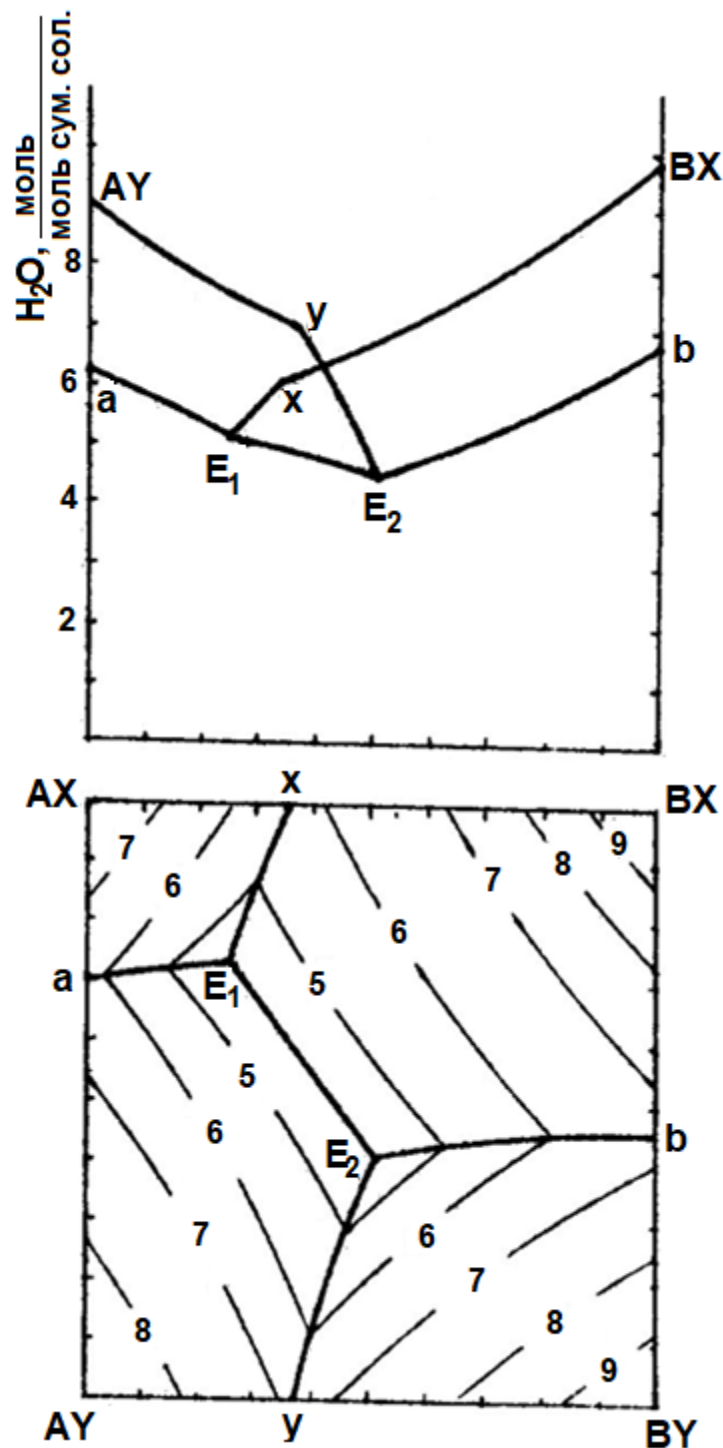


Рисунок 1.17 – Діаграма для виконання завдань 8.1-8.4.

9 (30) Солі BX та AY отримують конверсією суміші вихідних солей $AX + BY$. Визначити кількість солей BX та AY , які можна отримати за один цикл

конверсії з 100 моль суміші при співвідношенні $AX : BY = 5.5:4.5$, а також склад і кількість маточного розчину (рис. 1.18).

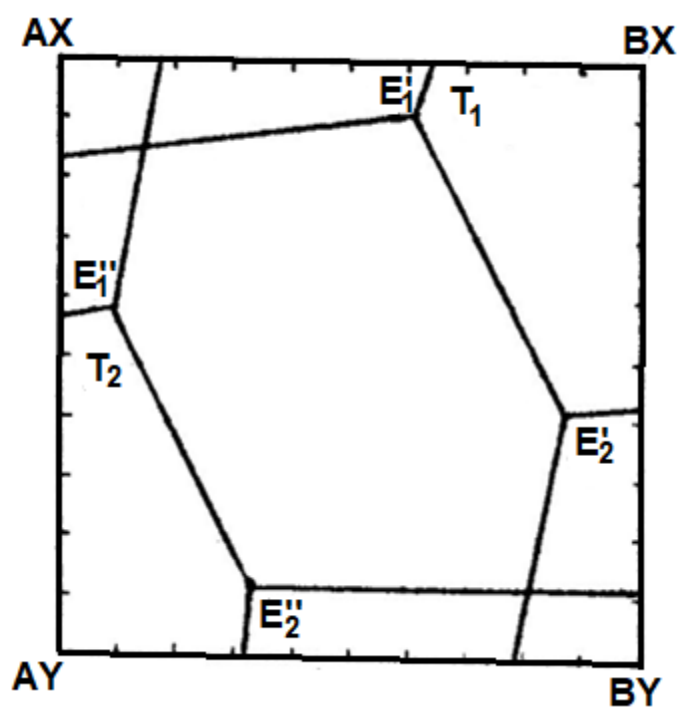


Рисунок 1.18 – Діаграма для виконання завдання 9.

2 КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ТА ШВИДКОСТІ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСІВ В ХТНР

2.1 Теоретичні відомості

Відповідно до існуючих вимог розрахунків розмірів апарату виконують на основі кінетичних закономірностей перебігу технологічного процесу. З урахуванням продуктивності об'єму апарату можна обчислити, використовуючи істинний (дійсний) або умовний (задається фіктивний) час перебування реакційної суміші в апараті:

$$V_p = V_c \tau, \quad (2.1)$$

де V_p – об'єм реактора або його діючої частини (каталізатора); V_c - задана на підставі відомої продуктивності об'ємна витрата реакційної суміші; τ - час перебування речовини в реакторі, одиниця якого повинна узгоджуватися з одиницею часу для V_c .

Час перебування реакційної суміші в апараті для отримання заданого ступеня перетворення в залежності від режиму руху реакційної суміші в реакторі визначається за формулами:

для РІВ і РІЗ-П:

$$\tau = C_{A_0} \int_{X_{A_0}}^{X_A} \frac{dX_A}{-W}; \quad (2.2)$$

для РІЗ-Б:

$$\tau = \frac{C_{A_0} (X_A - X_{A_0})}{-W}, \quad (2.3)$$

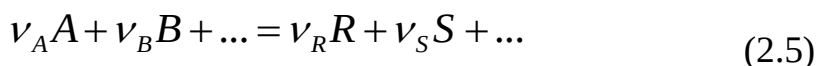
де W - швидкість хімічної реакції, виражена у вигляді рівняння закону діючих мас.

Для розрахунку об'єму апарату можна скористатися також табличними значеннями швидкості реакції за різних X_A або графічною залежністю W - X_A . Однак найчастіше кінетичні дані виражаються за допомогою кінетичного

рівняння. Ліва частина цього рівняння являє собою визначення поняття швидкості хімічної реакція - перетворення кількості речовини dn в одиниці об'єму V за одиницю часу dt :

$$W = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} . \quad (2.4)$$

Розглядаючи хімічну реакцію в загальному вигляді:



можна помітити, що при $\nu_A A \neq \nu_B B$ кількості моль прореагувавших речовин dn_A і dn_B не рівні між собою, а отже, швидкості, визначені за A або B , відрізняються за значеннями. Однак кількості прореагованих й утворених речовин пов'язані між собою стехіометричним рівнянням, тому справедливі наступні співвідношення:

$$\begin{aligned} dn_B &= \frac{\nu_B}{\nu_A} dn_A = -\frac{\nu_B}{\nu_R} dn_R \\ \text{або} \\ -\frac{dn_R}{\nu_B} &= -\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_R}{\nu_R} = \frac{dn_S}{\nu_S} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Це значить, якщо швидкість реакції розраховувати на одиницю стехіометричного коефіцієнта, то значення її не буде залежати від того, за яким із компонентів реакції (вихідної речовини або продукту) її визначають:

$$W = -\frac{dn_A}{dt} \frac{1}{\nu_A V} = -\frac{dn_B}{dt} \frac{1}{\nu_B V} = \frac{dn_R}{dt} \frac{1}{\nu_R V} = \dots . \quad (2.7)$$

У окремому випадку для реакції з незмінною при перебігу кількістю моль ($\Delta \nu = \nu_R + \nu_S + \dots - \nu_A - \nu_B - \dots = 0$) об'єм системи залишиться постійним ($V = \text{const}$), тому в рівняннях (2.4), (2.7) можна ввести під знак диференціала і, враховувавши $C = n/V$, моль/дм³ отримуємо:

$$W = -\frac{d \frac{n_A}{V}}{dt} \frac{1}{\nu_A} = -\frac{dC_A}{dt} \frac{1}{\nu_A} . \quad (2.8)$$

Права частина кінетичного рівняння представляє собою запис закону діючих мас - швидкість хімічної реакції пропорційна чинним масам (активностям, концентраціям, парціальним фугітивностям або тискам) речовин:

$$\begin{aligned} W &= K_c C_A^a C_B^b \\ W &= K_N N_A^a N_B^b \\ W &= K_P P_A^a P_B^b \end{aligned} \quad (2.9)$$

де a, b - порядок реакції за компонентами відповідно A і B ; K - константа швидкості.

Загальний порядок реакції дорівнює сумі порядків реакції по компонентах $n = a + b + \dots$. Порядок та молекулярність реакції можуть збігатися тільки в тому випадку, коли механізм реакції збігається зі стехіометричним рівнянням. Так як хімічна реакція відбувається в кілька стадій і кожна стадія по-своєму впливає на швидкість процесу, то порядок реакції часто не збігається за величиною з молекулярністю і може бути не тільки цілочисельним, але й дробовим. Значення порядку зазвичай дорівнює або менше значення молекулярності.

Константа швидкості (коефіцієнт пропорційності) чисельно рівна швидкості хімічного процесу при значенні добутків у правій частині рівняння (2.9) рівному одиниці. Одиниці константи швидкості визначаються одиницями концентрацій, що входять до виразу (2.9). Значення константи швидкості в межах ідеальності розчину або газової реакційної суміші не залежить від концентрації. Її температурна залежність описується рівнянням Арреніуса:

$$K = K_0 \cdot \dot{a}^{\frac{A_A}{RT}}. \quad (2.10)$$

В даний час жодна з теорій кінетики (активних зіткнень, абсолютних швидкостей тощо) не дозволяє з достатнім ступенем надійності обчислити кінетичні константи хімічної реакції (K_0, n, a, b, E_A). Тому основним методом отримання кінетичних характеристик реакцій, в тому числі і каталітичних, є експеримент.

Розглянемо теорію універсальної методики визначення кінетичних параметрів реакції (2.5) при експериментально контрольованій концентрації речовини A . Згідно стехіометричного рівняння (2.5) кінетичне рівняння можна записати у вигляді:

$$\frac{dC_A}{dt} \frac{1}{\nu_A} = K_0 C_A^a C_B^b. \quad (2.11)$$

Так як кількості прореагувавших речовин пропорційні стехіометричним коефіцієнтам (2.5), то витрату речовини B можна виразити через витрату речовини A наступним чином:

$$\begin{aligned} dC_B &= \frac{\nu_B}{\nu_A} dC_A \\ \text{або} \\ C_{B_0} - C_B &= \frac{\nu_B}{\nu_A} (C_{A_0} - C_A) \end{aligned} \quad (2.12)$$

На підставі рівняння (2.12) концентрацію речовини B в кожен момент часу перебігу реакції (2.5) (поточне значення концентрації) можна представити виразом:

$$C_B = C_{B_0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} (C_{A_0} - C_A). \quad (2.13)$$

Підставивши (2.13) в кінетичне рівняння (2.11), отримаємо:

$$W = -\frac{dC_A}{dt} \frac{1}{\nu_A} = \nu_A C_A^a \left(C_{B_0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} C_{A_0} + \frac{\nu_B}{\nu_A} C_A \right)^b. \quad (2.14)$$

Якщо експериментально в вихідній суміші створити співвідношення компонентів, відповідне співвідношенню стехіометричних коефіцієнтів вихідних речовин:

$$\begin{aligned} \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} &= \frac{\nu_A}{\nu_B} \\ C_{B_0} &= \frac{\nu_B}{\nu_A} C_{A_0} \end{aligned} \quad (2.15)$$

то після підстановки співвідношення (2.15) в (2.14), скорочення членів і перетворення отримаємо:

$$W = -\frac{dC_A}{dt} \frac{1}{v_A} = v_A K \left(\frac{v_B}{v_A}\right)^b C_A^{a+b} = K' C_A^n, \quad (2.16)$$

де $K' = K_C \cdot v_A^{1-b} \cdot v_B^b$.

Прологарифмувавши рівняння (2.16):

$$\lg W = -\lg \frac{dC_A}{dt} = \lg K' + n \lg C_A, \quad (2.17)$$

отримаємо рівняння прямої лінії в координатах $-\lg \frac{dC_A}{dt} - \lg C_A$.

Згідно (2.17) тангенс кута нахилу прямої в цій системі координат дорівнює загальному порядку реакції (n). При значенні $\lg C_A = 0$ перетин прямої з віссю ординат вкаже на величину $\lg K$, на підставі якої легко визначити чисельне значення константи швидкості процесу. Значення швидкості процесу $\frac{dC_A}{dt}$ при заданому значенні C_A отримують графічним або чисельним диференціюванням експериментальної залежності C_A - t .

Для визначення порядків реакції по компонентах визначають експериментальну залежність C_A - t за різних співвідношень C_{A0} і C_{B0} у вихідній суміші. Експериментальні дані обробляють, ґрунтуючись на наступних теоретичних положеннях.

При відомому значенні n і при $C_{A0} \neq C_{B0}$ кінетичне рівняння реакції (2.16) можна представити у вигляді:

$$W = -\frac{dC_A}{dt} = v_A K_C C_A^a \left(C_{B0} - \frac{v_A}{v_B} (C_{A0} - C_A)\right)^{n-a}. \quad (2.18)$$

Або, перетворюючи це рівняння, отримуємо:

$$-\frac{dC_A}{dt} \frac{1}{\left(C_{B0} - \frac{v_A}{v_B} (C_{A0} - C_A)\right)^n} = v_A K_C \left(\frac{C_A}{C_{B0} - \frac{v_A}{v_B} (C_{A0} - C_A)}\right)^a. \quad (2.19)$$

Прологарифмувавши рівняння (2.19) і представивши експериментальні дані у відповідній рівняння (2.19) системі координат, одержуємо пряму лінію з нахилом, відповідним значенням порядку реакції по компоненту A .

Для більш простих реакцій, наприклад при $\nu_A^a = \nu_B^b = 1$ рівняння (2.18) і (2.19) дещо спрощуються, не змінюючи сутність методу.

2.2 Приклад розрахунку

Приклад. Визначити кінетичні характеристики реакції (K_0 , n , a , b , E_A) для процесу $A + B \rightarrow \text{продукти}$, використовуючи експериментальні дані зміни концентрації компонента A при 293 К (табл. 2.1). При збільшенні температури до 313 К значення константи швидкості K збільшилося в 12,5 разів ($K_{np} = 12,5$). Використовуючи отримане кінетичне рівняння, визначаємо об'єм апарату, який працює в режимі РІВ, необхідний для переробки речовини A при температурі 320 К, n_{A0} 15000 кмоль/доба. Вихідна концентрація $C_{A0} = 1,5$ кмоль/м³, $C_{B0} = 2,0$ кмоль/м³. Ступінь перетворення $X_A = 0,95$.

Таблиця 2.1 - Експериментальні дані для визначення кінетичних констант

$C_{A0}=C_{B0}=1,8$, моль/л		$C_{A0}=0,5$, $C_{B0}=1,8$, моль/л	
C_A , моль/л	t , хв	C_A , моль/л	t , хв
1,8	0	0,5	0
1,6	1,08	0,4	1,70
1,4	2,38	0,3	3,93
1,2	3,99	0,2	7,15
1,0	6,06	0,1	12,79
0,8	8,87	0,05	18,66
0,6	13,00	-	-

Розрахунок

Побудувавши за експериментальними даними графічну залежність C_A - t графічним або чисельним диференціюванням, визначимо швидкість процесу за заданої концентрації C_A і температурі 293 К. Отримані результати наведені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Результати розрахунку

C _{A0} =C _{B0} =1,8 моль/л						
C _A , моль/л	W=-dC _A /dt	lgC _A	lgW	загальний порядок n		
1,6	0,16	0,20	-0,79	1,5		
1,4	0,13	0,15	-0,89			
1,2	0,11	0,079	-0,94			
1,0	0,085	0,00	-1,07			
0,8	0,056	-0,097	-1,25			
C _{A0} =0,5моль/л, C _{B0} =2,5 моль/л						
C _A , моль/л	W=-dC _A /dt	C _B , моль/л	W/(C _B)^1,5	lg(W/(C _B)^1,5)	lg(C _A /C _B)	порядок реакції по компоненту А
0,4	0,052	2,4	1,39*10^(-2)	-1,85	-0,78	1,0
0,3	0,040	2,3	1,15*10^(-2)	-1,94	-0,88	
0,2	0,028	2,2	8,59*10^(-3)	-2,06	-1,04	
0,1	0,014	2,1	4,61*10^(-3)	-2,34	-1,32	

Значення константи K швидкості реакції, отримане при перетині осі ординат прямою в координатах $\lg W - \lg C_A$ і прямою в координатах $\lg \frac{W}{C_B} - \lg C_A$ дорівнює відповідно $\lg K_1' = 1,075$; $\lg K_1'' = -1,08$; $K_1 = 0,084$ умови задачі визначимо константи швидкості при температурі 313 К. $K_{np} = 12,5$, $K_2 = 1,05$.

Енергію активації процесу визначаємо, використовуючи рівняння Арреніуса:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{K_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_1}}}{K_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_2}}} = e^{\frac{E_A}{RT_2} - \frac{E_A}{RT_1}} \quad (2.20)$$

Значення енергії активації на підставі рівняння (2.20) та отриманих значень K_1 і K_2 можна обчислити за формулою:

$$E_A = \frac{R \ln \frac{K_1}{K_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{R \ln \frac{K_1}{K_2}}{\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}} = 96,3 \text{ кДж/моль};$$

$$K_0 = \frac{K_1}{e^{-\frac{E_A}{RT_1}}} = \frac{0,084}{e^{-\frac{96300}{8,31293}}} = \frac{1,05}{e^{-\frac{96300}{8,31213}}} = 1,26 \cdot 10^{16}.$$

У результаті кінетичне рівняння можна представити таким чином:

$$\frac{dC_A}{dt} = 1,26 \cdot 10^{16} \cdot C_A^a C_B^b \cdot e^{-\frac{96300}{8,31 \cdot 213}}. \quad (2.21)$$

Щоб визначити об'єм РІВ, скористаємося характеристичним рівнянням РІВ (2.2). Для узгодження змінних характеристичного рівняння і закону діючих мас представимо закон мас через ступінь перетворення. Згідно з визначенням поняття ступеня перетворення можна записати:

$$X_A = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}}. \quad (2.22)$$

Або для системи з постійним об'ємом:

$$X_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}}$$

або

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A) \quad (2.23)$$

Щоб уявити поточне значення компонента B через ступінь перетворення речовини A , скористаємося стехіометричними закономірностями, згідно з якими:

$$\frac{n_{A_0} - n_A}{\nu_A} = \frac{n_{B_0} - n_B}{\nu_B}. \quad (2.24)$$

Для системи з постійним об'ємом, як зазначено в умові задачі, справедливо наступне:

$$\frac{n_{A_0} - n_A}{\nu_A V} = \frac{n_{B_0} - n_B}{\nu_B V} = \frac{C_{A_0} - C_A}{\nu_A} = \frac{C_{B_0} - C_B}{\nu_B}. \quad (2.25)$$

Так як згідно (2.23) $C_{A_0} - C_A = C_{A_0} X_A$, то за допомогою (2.25) поточне значення концентрації компонента B можна представити через ступінь перетворення компонента A (X_A):

$$C_B = C_{B_0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} C_{A_0} X_A. \quad (2.26)$$

Знаючи формули поточних концентрацій речовини A (2.23) та речовини B (2.26), а також враховуючи, що при заміні C_A на X_A змінюється знак згідно перетворенню:

$$W = \frac{dC_A}{dt} = \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{dt} = -C_{A_0} \frac{dX_A}{dt}. \quad (2.27)$$

Характеристичне рівняння РІВ для процесу, який представлено кінетичним рівнянням (2.2), приймає вигляд:

$$\tau = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{KC_A(1 - X_A)(C_{B_0} - \frac{v_B}{v_A} C_{A_0} X_A)^{0.5}} = \frac{1}{KC_A^{0.5}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(N - X_A)^{0.5}}, \quad (2.28)$$

де K - константа швидкості при заданій температурі 320 К, $K = 2,40$; $\frac{v_B}{v_A} = 1$,

згідно з умовою задачі ($v_A = v_B = 1$); $N = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}}$ - відношення концентрацій компонентів у вихідній реакційній суміші.

Для розв'язуваної задачі $N = 2,0 / 1,5 = 1,3(3)$.

Інтегрування рівняння (2.28) проведемо числовим методом за складовою формулою Сімпсона із застосуванням персонального комп'ютера. $\tau = 1,34$ хв. За рівнянням (2.1) визначимо об'єм реактора. Витрата 15000 кмоль/добу відповідає 10,4 кмоль/хв. Об'єм суміші, що надходить до реактора:

$$C_{A0} = n_{A0}/V_C; V_C = n_{A0}/C_{A0} = 10,4/1,5 = 6,94 \text{ м}^3/\text{хв}.$$

Об'єм реактора (РІВ):

$$V_p = V_C \cdot \tau = 6,94 \cdot 1,34 = 9,3 \text{ м}^3.$$

З ВИКОНАННЯ РОЗРАХУНКОВОЇ РОБОТИ

Розрахункова робота повинна містити титульний аркуш, зміст, завдання, вступ, короткі теоретичні відомості, розрахунок та висновки. Виконується шрифтом Times New Roman, розмір 14, інтервал 1,5, абзацний відступ 1,25 см. Допустимим є рукописне виконання.

3.1 Перелік питань теоретичної частини

Викласти питання формальної кінетики. Визначення поняття швидкості; закону діючих мас; заміна змінних в кінетичних, рівняннях; кінетичні рівняння реакцій при зміні обсягу системи; кінетичні рівняння оборотних реакцій; кінетичні рівняння при паралельних і послідовних реакціях. Кінетика гетерогенних та гетерогенно-каталітичних реакцій. Лімітуюча стадія процесу та її виявлення. Закономірності реакцій у зовнішньо- та внутрішньодифузійної та кінетичної областях протікання ХТП. Теплоперенесення в гетерогенно-каталітичних реакціях. Теоретичні основи методів визначення кінетичних параметрів хімічних процесів. Диференціальний, інтегральний і протічно-циркуляційний реактор. Обробка експериментальних даних і обчислення кінетичних констант (K , n , a , b , E_A). Визначення питомого об'єму реактора або каталізатора інтегруванням характеристичного рівняння реактора.

3.2 Завдання

Використовуючи експериментальні дані, отримані при температурі T_1 і приведені в табл. 3.1 (номер варіанта - індекс при t , обчислюємо K - константу швидкості незворотною реакції $A + B = R + S$ визначаємо загальний порядок n реакції і порядки реакції по компонентах A і B (a , b). Збільшивши швидкість реакції в K разів $K = \lg(K_2/K_1)$ за температури T_2 по відношенню до температури T_1 , обчислити енергію активації E_A та предекспоненціальний множник K_0 в рівнянні Арреніуса. Знайдений аналітичний вираз кінетичного рівняння

$$dC_{A_0} / dt = K_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{KT}} c_A^a c_B^b$$
 використовувати для визначення об'єму ізотермічного РІВ. В роботі обчислюється об'єм адіабатичного РІВ. Продуктивність процесу - Π_A . Температура ізотермічного процесу – T_3 . Заданий ступінь перетворення компонента A - X_A . Початкова концентрація компонента A , що подається в реактор C_{A0} . Співвідношення компонентів у реакційній суміші $C_{B0}/C_{A0} = N$. Значення величин $T_1, T_2, T_3, K, C_{A0}, N, \Pi_A, X_A$ наведені поваріантно в табл. 3.1. Для варіантів, в яких концентрація компонентів A та B виражена в мольних частках, реакція здійснюється в газовій фазі, близькій за властивостями до ідеального стану.

Таблиця 3.1 - Експериментальні дані для визначення кінетичних параметрів реакції

Початкова концентрація компонентів, молярні частки															
$C_{A0}=0,4;$ $C_{B0}=0,4$				$C_{A0}=0,26;$ $C_{B0}=0,62$				$C_{A0}=0,27;$ $C_{B0}=0,27$				$C_{A0}=0,27;$ $C_{B0}=0,7$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
C_A	$t_1,$ хв.	$t_2,$ хв.	$t_3,$ хв.	C_A	$t_1,$ хв.	$t_2,$ хв.	$t_3,$ хв.	C_A	$t_4,$ год.	$t_5,$ год.	$t_6,$ год.	C_A	$t_4,$ год.	$t_5,$ год.	$t_6,$ год.
0,4	0	0	0	0,26	0	0	0	0,27	0	0	0	0,27	0	0	0
0,35	2,99	0,81	1,36	0,20	2,92	0,79	1,33	0,25	0,021	0,064	0,012	0,25	0,0078	0,024	0,0045
0,30	6,70	1,81	3,06	0,16	5,32	1,44	2,43	0,20	0,085	0,26	0,049	0,20	0,030	0,092	0,017
0,25	11,47	3,10	5,24	0,12	8,26	2,23	3,77	0,15	0,18	0,56	0,11	0,15	0,057	0,18	0,033
0,20	17,95	4,85	8,19	0,08	12,05	3,26	5,50	0,1	0,34	1,05	0,20	0,1	0,092	0,29	0,053
0,15	27,43	7,42	12,52	0,04	17,48	4,72	7,97	0,05	0,70	2,18	0,41	0,05	0,14	0,44	0,083
0,1	43,35	11,7	19,78	0,02	21,68	5,86	9,89								
$C_{A0}=0,15;$ $C_{B0}=0,15$				$C_{A0}=0,15;$ $C_{B0}=0,75$				$C_{A0}=0,35;$ $C_{B0}=0,35$				$C_{A0}=0,2;$ $C_{B0}=0,7$			
C_A	$t_7,$ хв.	$t_8,$ хв.	$t_9,$ хв.	C_A	$t_7,$ хв.	$t_8,$ хв.	$T_9,$ хв.	C_A	$t_{10},$ с	$t_{11},$ с	$t_{12},$ с	C_A	$t_{10},$ с	$t_{11},$ с	$t_{12},$ с
0,15	0	0	0	0,15	0	0	0	0,35	0	0	0	0,20	0	0	0
0,12	0,70	1,79	0,44	0,12	0,13	0,33	0,079	0,30	2,97	4,83	1,81	0,17	1,12	1,82	0,68
0,09	1,73	4,42	1,07	0,09	0,28	0,71	0,17	0,25	6,81	11,06	4,13	0,14	2,40	3,90	1,46
0,06	3,45	8,83	2,14	0,06	0,47	1,19	0,29	0,2	11,99	19,48	7,27	0,11	3,89	6,33	2,36
0,03	7,35	18,82	4,57	0,03	0,72	1,85	0,45	0,15	19,60	31,85	11,89	0,08	5,70	9,26	3,45
0,01	18,19	46,54	11,31	0,01	1,00	2,55	0,62	0,1	32,40	52,65	19,66	0,05	8,01	13,01	4,86

Продовження таблиці 3.1

C _{A0} =0,2; C _{B0} =0,2				C _{A0} =0,2; C _{B0} =0,7				C _{A0} =0,3; C _{B0} =0,3				C _{A0} =0,3; C _{B0} =0,2			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
C _A	t ₁₃ , c	t ₁₄ , c	t ₁₅ , c	C _A	t ₁₃ , c	t ₁₄ , c	t ₁₅ , c	C _A	t ₁₆ , c	t ₁₇ , c	t ₁₈ , c	C _A	t ₁₆ , c	t ₁₇ , c	t ₁₈ , c
0,2	0	0	0	0,2	0	0	0	0,3	0	0	0	0,3	0	0	0
0,16	15,08	5,93	2,93	0,16	7,73	3,04	1,50	0,25	0,53	1,29	4,47	0,25	0,674	1,62	5,61
0,12	37,17	14,61	7,23	0,12	18,02	7,08	3,50	0,20	1,26	3,04	10,52	0,20	1,65	3,98	13,78
0,08	74,25	29,20	14,44	0,08	33,00	12,97	6,42	0,15	2,33	5,60	19,38	0,15	3,31	7,96	27,56
0,06	105,5	41,52	20,53	0,06	43,89	17,26	8,53	0,1	4,11	9,90	34,28	0,12	5,22	12,56	43,48
0,04	158,3	62,27	30,79	0,04	59,57	23,42	11,58	0,05	8,18	19,70	68,19	0,11	6,39	15,39	53,29
0,02	282,9	111,3	55,02	0,02	87,13	34,26	16,94								
C _{A0} =0,15; C _{B0} =0,15				C _{A0} =0,15; C _{B0} =0,8				C _{A0} =0,6; C _{B0} =0,6				C _{A0} =0,8; C _{B0} =0,3			
C _A	t ₁₉ , c	t ₂₀ , c	t ₂₁ , c	C _A	t ₁₉ , c	t ₂₀ , c	t ₂₁ , c	C _A	t ₂₂ , XB.	t ₂₃ , XB.	t ₂₄ , XB.	C _A	t ₂₂ , XB.	t ₂₃ , XB.	t ₂₄ , XB.
0,15	0	0	0	0,15	0	0	0	0,6	0	0	0	0,8	0	0	0
0,12	5,08	9,67	1,74	0,12	2,10	3,00	0,72	0,5	0,053	0,020	0,187	0,75	0,044	0,017	0,157
0,09	12,52	23,86	4,29	0,09	4,86	9,26	1,67	0,4	0,124	0,046	0,439	0,7	0,100	0,037	0,356
0,06	25,00	47,63	8,57	0,06	8,83	16,82	3,03	0,3	0,228	0,086	0,810	0,65	0,175	0,066	0,621
0,03	53,33	101,6	18,28	0,03	15,78	30,06	5,41	0,2	0,404	0,151	1,43	0,60	0,285	0,107	1,01
0,01	131,9	251,3	45,23	0,01	27,57	52,51	9,45	0,1	0,803	0,301	2,85	0,55	0,482	0,180	1,71
C _{A0} =0,75; C _{B0} =0,75				C _{A0} =0,75; C _{B0} =0,3				C _{A0} =1,8; C _{B0} =1,8				C _{A0} =1,8; C _{B0} =2,5			
C _A	t ₂₅ , c	t ₂₆ , c	t ₂₇ , c	C _A	t ₂₅ , c	t ₂₆ , c	t ₂₇ , c	C _A	t ₂₈ , XB.	t ₂₉ , c	t ₃₀ , год.	C _A	t ₂₈ , XB.	t ₂₉ , c	t ₃₀ , год.
0,75	0	0	0	0,75	0	0	0	1,8	0	0	0	1,8	0	0	0
0,7	0,35	1,14	0,12	0,7	0,57	1,86	0,19	1,6	1,08	0,32	0,12	1,6	0,91	0,27	0,11
0,6	1,19	3,84	0,41	0,65	1,25	4,06	0,43	1,4	2,38	0,71	0,27	1,4	1,98	0,59	0,23
0,5	2,26	7,31	0,77	0,60	2,09	6,77	0,72	1,2	3,99	1,19	0,46	1,2	3,28	0,98	0,38
0,4	3,71	12,01	1,27	0,55	3,17	10,25	1,09	1,0	6,06	1,82	0,70	1,0	4,89	1,47	0,56
0,3	5,83	18,90	2,00	0,50	4,71	15,24	1,61	0,8	8,87	2,66	1,02	0,8	7,00	2,10	0,81
0,2	9,41	30,48	3,23	0,47	6,20	20,08	2,13	0,6	13,00	3,90	1,49	0,6	9,90	2,97	1,14
								0,4	19,93	5,98	2,29	0,4	14,34	4,30	1,65
								0,2	36,13	10,8	4,16	0,2	22,81	6,84	2,62

Таблиця 3.2 - Вихідні дані для розрахунку об'єму реактора

Варіант	T ₁ ,K	T ₂ ,K	T ₃ ,°C	$K = \lg \frac{k_2}{k_1}$	C _{A0}	N	XA	ПА, $\frac{\text{кмоль}}{\text{доб}}$
1	570	640	330	2,11	0,35	1,6	0,97	5000
2	690	750	450	1,93	0,14	3,8	0,85	10000
3	950	1040	740	3,08	0,05	4,3	0,78	15000
4	860	990	620	4,71	0,23	3,2	0,89	25000
5	620	730	370	4,18	0,11	5,3	0,95	17000
6	710	790	460	3,18	0,70	0,4	0,31	12000
7	830	980	540	6,22	0,22	2,3	0,96	9000
8	640	690	380	2,16	0,07	7,1	0,92	6000
9	920	980	660	2,68	0,65	0,3	0,25	7000
10	850	930	600	3,70	0,15	2,7	0,75	5500
11	530	640	270	5,25	0,45	0,3	0,21	4000
12	580	650	330	3,44	0,25	1,4	0,98	3000
13	750	830	500	3,99	0,12	2,5	0,93	3500
14	730	790	470	3,03	0,45	0,7	0,65	11000
15	630	670	350	2,05	0,25	2,2	0,73	14500
16	990	1100	710	5,70	0,40	0,2	0,15	16000
17	830	890	570	3,15	0,15	1,4	0,94	27000
18	650	710	420	3,19	0,34	1,8	0,96	29000
19	810	930	560	4,67	0,25	2,1	0,98	35000
20	780	850	540	2,79	0,30	0,5	0,45	30000
21	770	860	510	3,66	0,11	1,8	0,88	33000
22	310	350	60	1,59	1,55	0,7	0,65	22000
23	290	330	40	1,69	0,75	2,4	0,95	17500
24	290	340	80	2,16	1,90	2,8	0,99	18000
25	270	360	50	3,95	0,90	0,6	0,55	7000
26	280	350	30	3,13	1,21	1,4	0,75	6500
27	300	360	45	2,73	0,85	0,4	0,35	12500
28	290	335	55	2,08	1,2	1,5	0,82	20000
29	295	345	65	2,35	0,3	0,6	0,58	15500
30	298	333	50	1,67	1,5	0,3	0,28	3000

4 МОДУЛЬНА КОНТРОЛЬНА РОБОТА

Вигляд діаграм розчинності для складання маршрутів ізотермічної та політермічної кристалізації представлено в теоретичній частині розділу 1.

Поняття «вихідний розчин» наведено в питаннях модульної контрольної роботи реалізується викладачем на кресленні ескізу діаграми розчинності.

Перелік питань

1. Обґрунтуйте використання правила фаз Гіббса для ізотермічного і політермічного процесів кристалізації твердої фази з розчинів.
2. Використовуючи діаграму розчинності двокомпонентної системи (рис. 4.1) складіть маршрут кристалізації з розчину, що містить 70% води при його ізотермічному випарюванні.

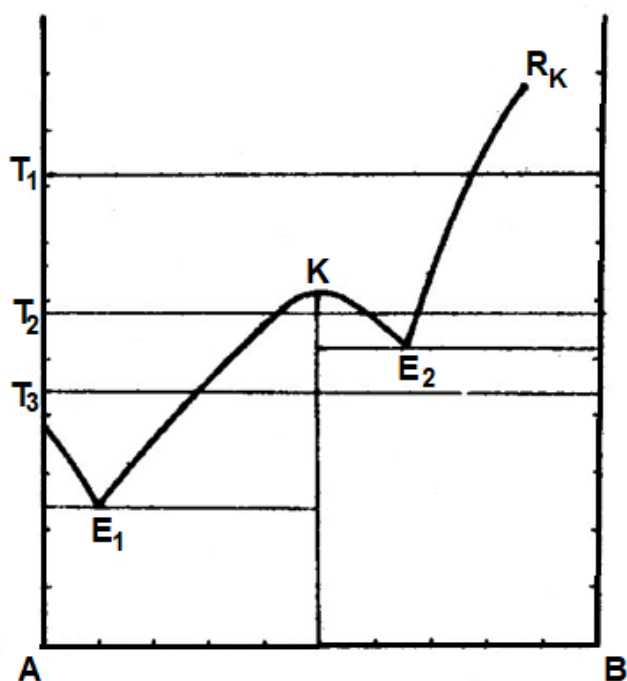


Рисунок 4.1 – Діаграма для виконання завдання 2.

3. Використовуючи діаграму розчинності двокомпонентної системи (рис. 4.2) складіть маршрут кристалізації з розчину, що містить $x\%$ води при його охолодженні від заданої температури до кристалізації евтектичної суміші.

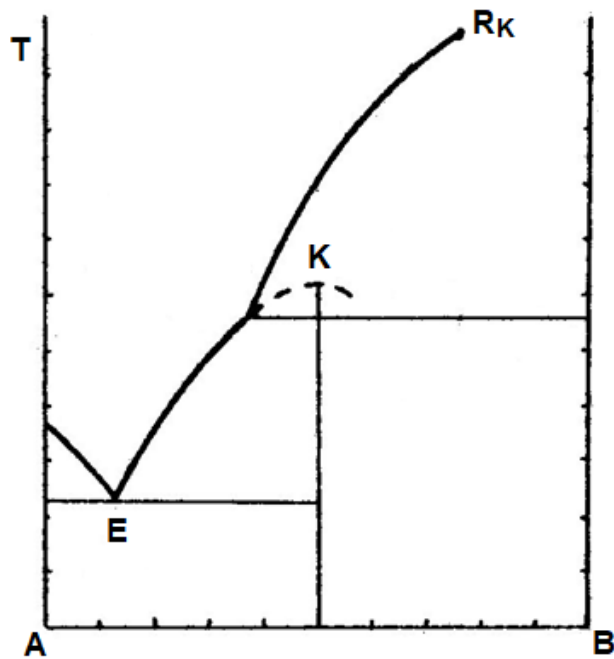


Рисунок 4.2 – Діаграма для виконання завдання 3.

4. Використовуючи діаграму розчинності трикомпонентної системи (рис. 4.3) складіть маршрут кристалізації при випарюванні розчину складом мас. %: H_2O – 85; B – 5; C – 10.

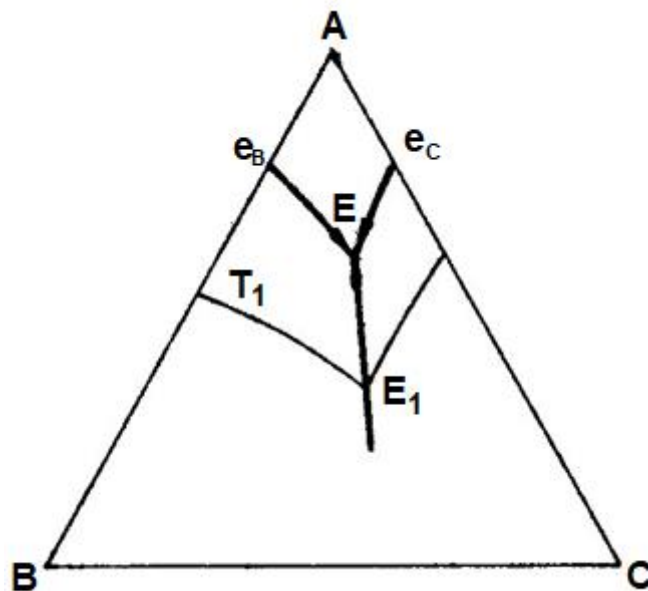


Рисунок 4.3 – Діаграма для виконання завдання 4.

5. Використовуючи діаграму розчинності трикомпонентної системи, в якій утворюється подвійна сіль (рис. 4.4), складіть маршрут

кристалізації при охолодженні розчину від температури T_2 до T_1 при заданому складі вихідного розчину насиченого за вищої температури T_2 .

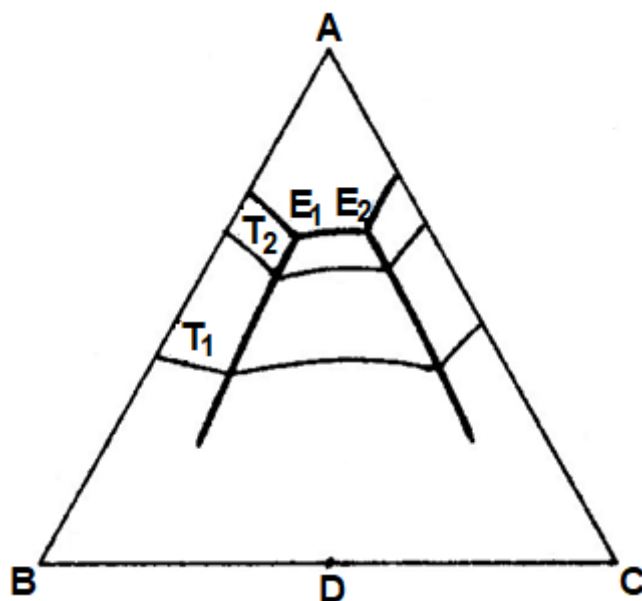


Рисунок 4.4 – Діаграма для виконання завдання 5.

6. Використовуючи діаграму розчинності трикомпонентної системи, в якій утворюється кристалогідрат (рис. 4.5), складіть маршрут кристалізації при випарюванні вихідного розчину заданого складу за вищої температури T_1 .

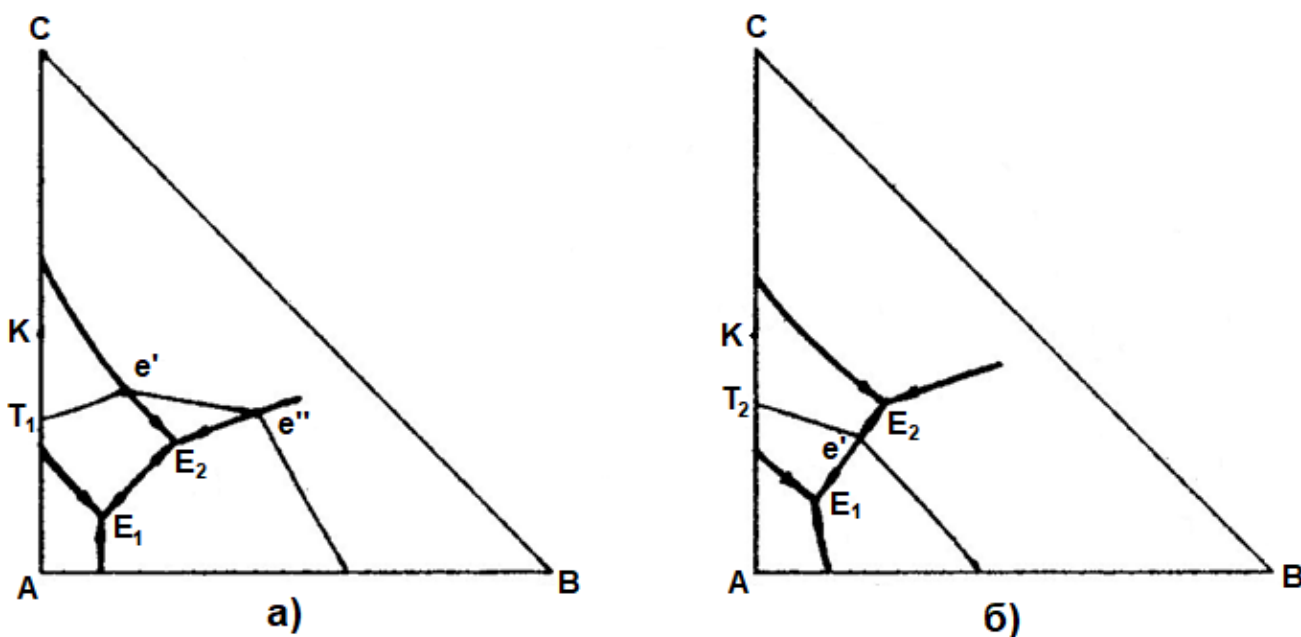


Рисунок 4.5 – Діаграма для виконання завдань 6-7.

7. Використовуючи діаграму розчинності трикомпонентної системи, в якій утворюється кристалогідрат (рис. 4.5), складіть маршрут кристалізації при випарюванні вихідного розчину заданого складу за нижчої температури T_2 .
8. Використовуючи діаграму розчинності трикомпонентної системи, представлену в прямокутній системі координат (рис. 4.6), складіть маршрут кристалізації при випарюванні вихідного розчину заданого складу до утворення суміші солей.

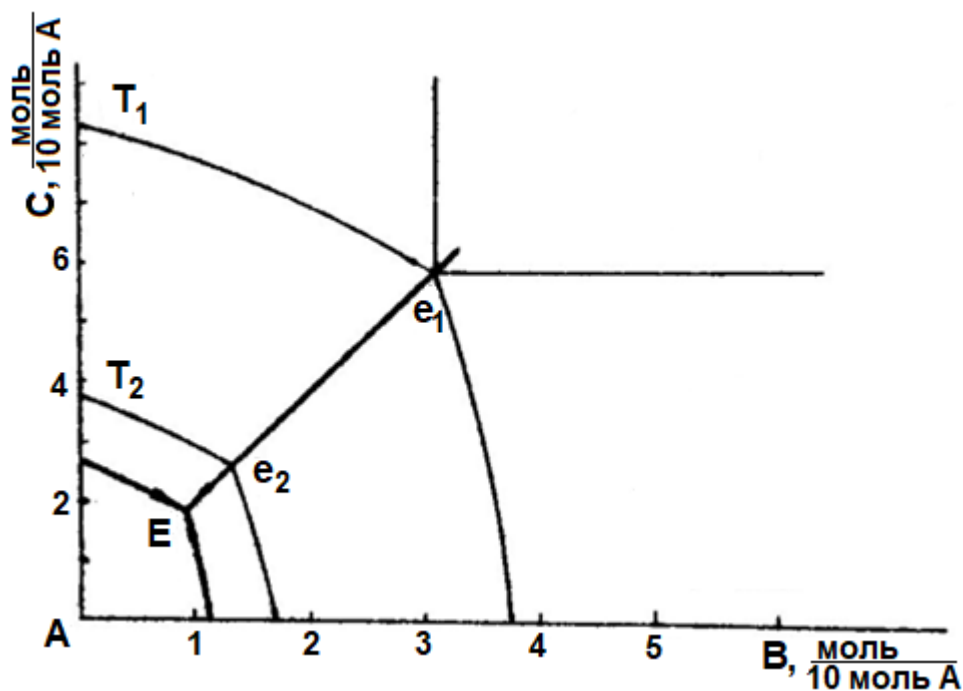


Рисунок 4.6 – Діаграма для виконання завдань 8-9.

9. Використовуючи діаграму розчинності трикомпонентної системи, представлену в прямокутній системі координат (рис. 4.6), складіть маршрут кристалізації при охолодженні вихідного насиченого за температури T_2 розчину заданого складу до температури T_1 .
10. Використовуючи ізотерму діаграми розчинності чотирикомпонентної взаємної системи (рис. 4.7), складіть маршрут кристалізації при випарюванні вихідного розчину заданого складу до стану видалення всієї води з системи.

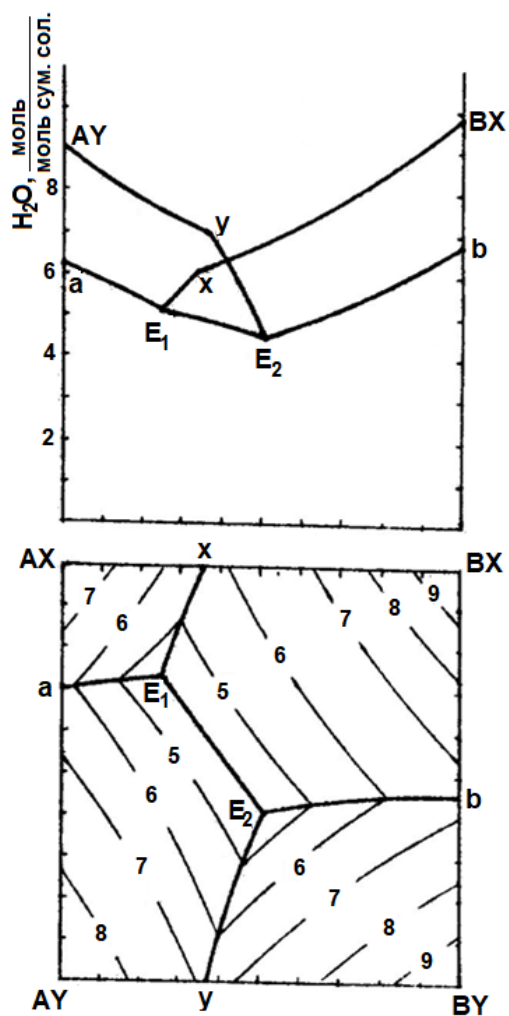


Рисунок 4.7 – Діаграма для виконання завдання 10.

11. Використовуючи політерму діаграми розчинності чотирикомпонентної взаємної системи (рис. 4.8), складіть маршрут одержання стабільної пари солей з використанням нестабільної пари солей.

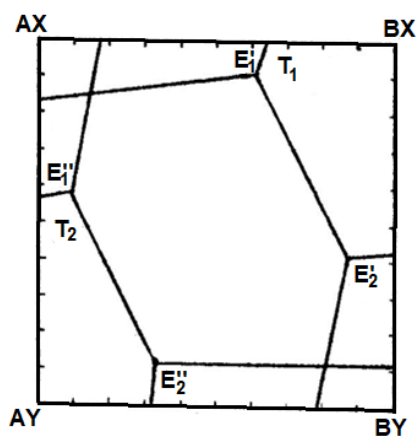


Рисунок 4.8 – Діаграма для виконання завдання 11.

12. Поясніть структуру кінетичного рівняння. Які величини в кінетичному рівнянні визначаються експериментально?
13. Трансформуйте кінетичне рівняння першого порядку до вигляду, в якому концентраційна перемінна представляється через ступінь перетворення.
14. Трансформуйте кінетичне рівняння другого порядку до вигляду, в якому концентраційна перемінна представляється через ступінь перетворення.
15. Трансформуйте кінетичне рівняння оборотної реакції $A \rightleftharpoons R$ до вигляду, в якому концентраційна перемінна представляється через ступінь перетворення.
16. Поясніть поняття «оптимальна температура» при перебігу оборотної екзотермічної реакції.
17. Виведіть формулу для розрахунку оптимальної температури з використанням кінетичних величин реакції.
18. Виведіть формулу для розрахунку оптимальної температури з використанням поняття «рівноважна температура».
19. Опишіть лімітуючі стадії гетерогенного некаталітичного процесу.
20. Опишіть лімітуючі стадії гетерогенного каталітичного процесу.
21. Опишіть лімітуючі стадії хемосорбційного процесу.
22. Накресліть та опишіть концентраційний профіль хемосорбційного процесу. Поясніть ефект прискорення процесу адсорбції при перебігу в розчині «миттєвої реакції» між адсорбентом та адсорбтивом.

5 ВКАЗІВКИ ДО САМОСТІЙНОГО ОПАНУВАННЯ КУРСУ

Лекції 1-3

Основні питання: Технологічні процеси ХТНР, що ґрунтуються на фазових рівновагах. Поняття, які використовуються при аналізі фазових діаграм: компонент, фаза, полюс кристалізації, полюс випаровування, правило з'єднувальної прямої, правило важеля, правило центру мас. Використання правила фаз Гіббса стосовно діаграм конденсованих систем, в т. ч., в ізотермічних умовах.

Способи виразу складу багатокомпонентних систем. Класифікація методів вираження складу багатокомпонентних систем: часткові методи; співвідношення кількості солей до сталої кількості розчинника. Косокутна та прямокутна системи зображення складу систем.

Моделювання процесів ізотермічної та політермічної (ізогідричної) кристалізації у двокомпонентних системах різного типу. Ізотерма упарювання. Політерма кристалізації. Маршрут і перебіг процесів та їх моделі на діаграмах розчинності. Визначення складу твердої фази, що кристалізується. Визначення складу насиченого розчину, рівноважного з твердою фазою. Визначення твердої фази, що утворюється при ізотермічній та політермічній кристалізації з використанням правила важеля.

Література: [1, 2].

Додаткові завдання: Технологічні проблеми, які вирішуються при аналізі фазових діаграм. Використання методу розрізів для зображення багатокомпонентних систем [2]. Правило фаз Гіббса для ізобарного та ізотермічного стану системи [1].

Рекомендації: При вивченні матеріалу необхідно звернути увагу на використання правила фаз Гіббса для аналізу степені свободи в гетерогенній системі. Тобто в системі, яка утворюється при кристалізації з розчину твердої фази (солі) при випарюванні розчину, а також його охолодженні. Слід засвоїти, що в конденсованих системах тиск в інтервалі значень, які використовуються в

технологічних процесах виробництва мінеральних добрив та солей, суттєво на розчинність солей не впливає. Це визначає зменшення незалежних змінних в рівнянні на одиницю. Якщо ж процес, окрім того, відбувається в ізотермічних (або близьких до ізотермічних), то незалежні змінні в рівнянні додатково зменшуються на одиницю. Необхідно засвоїти, що стосовно розчинів «ступінь свободи» означає концентрацію розчину. Необхідно звернути увагу на застосування правил з'єднуючої прямої та правила важеля для визначення концентрацій насичених розчинів, які знаходяться в рівновазі з твердою фазою різного складу; розрахунку маси насичених розчинів та твердої фази. Необхідно засвоїти, що стосовно діаграм розчинності поняття «ізотерма» визначається як геометричне місце концентрацій насичених розчинів за заданої температури. Концентрація розчинів взагалі і зокрема насичених представлена на діаграмі точкою. Ізотерми мають вигляд (в залежності від компонентності системи): прямої лінії у двокомпонентних системах; кривої – у трикомпонентних системах; діаграми розчинності (як ізотермічний розріз) у чотирикомпонентних системах тощо.

Лекції 4-5

Основні питання: Моделювання ізотермічної та політермічної кристалізації у трикомпонентних системах різного типу. Вибір ізотерм упарювання. Промені упарювання та кристалізації.

Визначення напрямку перебігу процесу ізотермічного упарювання в системі зі стабільним кристалогідратом. Визначення напрямку перебігу процесу ізотермічного упарювання в системах з кристалогідратом, який нестабільний в деякій області концентрації розчину..

Література: [1,2,6].

Додаткові завдання: Визначення маршрутів перебігу процесу політермічної кристалізації в системах зі стабільним і нестабільним кристалогідратом [1,2,6].

Рекомендації: При вивченні матеріалу необхідно визначити маршрути кристалізації при випарюванні розчину з використанням правила з'єднувальної прямої, у відповідності з яким всі розчини та гетерогенні системи будуть локалізуватись на прямій, яка проходить через фігуративну точку води на діаграмі та точку складу розчину, який випарюється при заданій температурі. Температура випарювання розчину задається за даними реальної діаграми у вигляді кривої лінії. При цьому визначається початок кристалізації солі, а також склад гетерогенної системи насичений розчин плюс сіль, яка випала в осад. Насичений розчин, який при цьому утворився, буде знаходитись на ізотермі та відрізнятись за складом від насиченого розчину, який утворився при початковому насиченні.

Для локалізації розчину на ізотермі використовується з'єднувальна пряма, яка проходить через фігуративну точку солі на діаграмі та точку складу гетерогенної системи насичений розчин-тверда фаза.

При досягненні проміжної евтектики розчин насичується також за другою сіллю і у відповідності з правилом фаз Гіббса матиме нульову степінь свободи, тобто його концентрація не буде змінюватись при подальшому випарюванні системи, а в тверду фазу будуть виділятися обидві солі. Співвідношення солей в твердій фазі визначається перетином з'єднувальної прямої з лінією складу суміші безводних солей. З'єднувальна пряма в цьому випадку буде проходити через подвійну евтектику та точку складу гетерогенної суміші.

Лекція 6

Основні питання: Визначення маршрутів перебігу процесів в системі з утворенням подвійної солі. Визначення ступеню упарювання розчину для одержання максимальної кількості чистої солі. Визначення температури упарювання для одержання твердої фази заданого складу. Визначення температурного інтервалу ізогідричної кристалізації для одержання максимальної кількості чистої солі та суміші солей заданого складу.

Література: [1, 2, 6].

Додаткові завдання: Кількісне визначення маси випареної води для одержання максимальної маси чистої солі та суміші солей заданого складу за допомогою правила важеля та методом складання матеріального балансу [1, 2, 6].

Рекомендації: Маршрути кристалізації в системі, в якій утворюється подвійна сіль, принципово не відрізняються від маршрутів в простій трикомпонентній системі. Але в цьому випадку необхідно враховувати зміни, які вносить подвійна сіль.

Для визначення твердих фаз і насичених розчинів, в залежності від складу вихідних розчинів необхідно буде також використовувати з'єднувальні прямі, які проходять через фігуративну точку подвійної солі на діаграмі.

При ізогідричній (політермічній) кристалізації необхідно використовувати дві ізотерми при вихідній та кінцевій температурі.

Лекція 7

Основні питання: Моделювання ізотермічної та політермічної кристалізації у трикомпонентній системі, яка зображена в прямокутній системі координат. Специфічні елементи діаграми та визначення складу системи. Визначення маршрутів перебігу процесів, ступеня упарювання, температурного інтервалу політермічної кристалізації для одержання чистих солей та суміші солей заданого складу. Границі використання правила важеля для кількісних розрахунків в системі, зображеній в прямокутній системі координат

Література: [1, 2, 6].

Додаткові завдання: Кількісне визначення маси випареної води для одержання максимальної маси чистої солі та суміші солей заданого складу за допомогою правила важеля та методом складання матеріального балансу [1, 2, 6].

При використанні прямокутної системи координат необхідно враховувати, що склад чистої солі, яка кристалізується, знаходиться в нескінченності, тому з'єднувальні прямі для визначення складу насиченого

розчину перетворюються в прямі, паралельні осям координат, які проходять через склад випареного гетерогенного комплексу.

Лекція 8

Основні питання: Моделювання процесів всолювання та висолювання з використанням діаграми розчинності трикомпонентної системи. Виявлення можливості проведення процесів всолювання та висолювання. Визначення напряму процесу висолювання і максимальної кількості висоленої твердої фази. Визначення напрямку процесу всолювання і максимальної кількості всоленої твердої фази.

Література: [1,2].

Додаткові завдання: Обчислення маси всоленої і висоленої твердої фази з використанням правила важеля [1,2,6].

Рекомендації: При всолюванні-висолюванні у вихідний розчин вводиться стороння сіль. Система при цьому з двокомпонентної перетворюється на трикомпонентну. Аналіз процесів, які при цьому відбуваються, необхідно проводити з використанням закономірностей для ізотермічних умов.

Лекції 9-11

Основні питання: Моделювання процесів ізотермічної та політермічної кристалізації в чотирикомпонентних системах. Зображення чотирикомпонентних простих та взаємних систем. Проекції чотирикомпонентних систем: водна та сольова. Концентраційна система вираження складу чотирикомпонентних систем. Промені упарювання та кристалізації. Ізогідрати, поля кристалізації солей. Визначення маршрутів процесу ізотермічного упарювання та політермічної кристалізації в чотирикомпонентних системах. Визначення ступеня упарювання для одержання чистої солі та суміші солей заданого складу. Границі використання правила важеля для кількісних розрахунків в чотирикомпонентних системах. Використання методик матеріального балансу для кількісних розрахунків.

Література: [1, 2].

Додаткові завдання: Зміна напрямку процесів кристалізації при зміні складу вихідного розчину чотирикомпонентної системи [1, 2].

Рекомендації: Для зображення на площині маршрутів кристалізації, які відбуваються в чотирикомпонентній взаємній системі, використовують ізотерму, яка являє собою діаграму розчинності при заданій температурі.

Діаграма ізотерми складається з сольового квадрату (основи призми) і водної діаграми, на якій представлено водне число випарюваного розчину.

Водне число являє собою кількість моль води, в якій розчинено один моль суми солей, заданої складом вихідного розчину. При цьому процес випарювання на водній діаграмі представляється як зменшення водного числа вихідного розчину без зміни іонного співвідношення одного моль суми солей. Склад насиченого розчину на водній діаграмі визначається перетином з'єднувальної прямої, яка проходить через фігуративну точку солі, що кристалізується, і кривої маршруту насичених розчинів. Так визначається водне число утворених насичених розчинів. Склад солі, яка при цьому випала в тверду фазу, визначається полем кристалізації на сольовому квадраті. Насичення за двома солями настає тоді, коли з'єднувальна пряма на сольовому квадраті перетинається з кривою кристалізації суміонних солей, яка розділяє x поля кристалізації.

Лекції 12-13

Основні питання: Моделювання процесу конверсії солей в чотирикомпонентній взаємній системі. Визначення маршруту процесів кристалізації при розчиненні суміші нестабільної пари солей в ізотермічних умовах. Політерма розчинності та її зображення на сольовій проекції. Політермічна кристалізація

Література: [1,2].

Додаткові завдання: Модель циклічного процесу та визначення його параметрів за допомогою діаграми розчинності чотирикомпонентної взаємної

системи. Обчислення кількості компонентів конверсійного процесу за допомогою правила важеля та за методом матеріального балансу [1,2].

Рекомендації: Діаграма розчинності чотирикомпонентної системи використовується для обґрунтування технологічних режимів одержання стабільної пари солей із нестабільної пари солей, наприклад, при виробництві безхлорних калійних мінеральних добрив.

Стабільна пара солей утворюється тоді, коли поля кристалізації дотикаються, утворюючи лінію сумісної кристалізації. У нестабільної пари солей поля кристалізації не дотикаються.

Для визначення маршрутів кристалізації використовують дві ізогідричні ізотерми, представлені на сольовому квадраті, оскільки конфігурація полів кристалізації і розчинність солей змінюються, створюючи умови для кристалізації однієї з стабільних солей при вищій температурі за рахунок розкладу нестабільної пари, а другої – за рахунок зменшення розчинності при охолодженні. Для розрахунку маси твердої фази солей використовується правило важеля.

Лекції 14-15

Основні питання: Технічна кінетика та її завдання. Основні поняття і визначення швидкості ХТП. Константа швидкості, порядок реакції. Кінетична крива. Типи кінетичних кривих. Кінетичне рівняння і його структура.

Зміна концентраційних перемінних в кінетичних рівняннях простих, оборотних і складних реакцій в системі без і зі зміною об'єму, (або кількості молів) при перебігу процесу. Перетворення кінетичних рівнянь до вигляду, придатного для розрахунку хімічного реактору. Кінетика гомогенних реакцій. Експериментальні методи визначення порядку реакції і константи швидкості. Вибір концентраційної області експерименту. Інтегральний метод аналізу експериментальних даних.

Гетерогенні некаталітичні процеси ХТНР і їх кінетика. Класифікація гетерогенних процесів. Топохімічні реакції. Моделі гетерогенних процесів ХТНР типу газ (рідина) – тверде тіло. Стаціонарний процес.

Література: [1, 3-7].

Додаткові завдання: Визначення порядку і константи швидкості реакції для простих необоротних і оборотних реакцій [1, 3-7]. Лімітуюча стадія гетерогенного процесу і її визначення [1, 5-7].

Рекомендації: Для розрахунку робочого об'єму реактору, особливо за участю газової фази з лімітуючою кінетичною стадією, використовуються кінетичні рівняння, в яких концентраційна змінна представлена через ступінь перетворення. Але в літературі зустрічаються кінетичні рівняння представлені через інші концентрації. Такі рівняння необхідно трансформувати з використанням ступеня перетворення. Якщо кінетичні закономірності представлено у вигляді експериментальних даних, тоді необхідно, використовуючи розроблені алгоритми, ці дані трансформувати у кінетичне рівняння, переконавшись, що вони відносяться до кінетичної лімітуючої стадії. Ці висновки справедливі також для гетерогенних процесів з лімітуючою кінетичною стадією.

Лекція 16

Основні питання: Кінетичні рівняння гетерогенних процесів типу газ (рідина) – тверде тіло. Розрахунок часу хімічного перетворення при зовнішньо дифузійному гальмуванні гетерогенного процесу. Розрахунок часу хімічного перетворення при внутрішньо дифузійному гальмуванні гетерогенного процесу. Розрахунок часу хімічного перетворення при кінетичному гальмуванні гетерогенного процесу.

Хемосорбційні процеси в ХТНР. Моделі гетерогенних процесів типу газ-рідина. Коефіцієнт прискорення масопередачі. Розрахунок коефіцієнта прискорення масопередачі для миттєвої необоротної реакції. Особливості

гетерогенно-каталітичних процесів ХТНР. Квазігомогенна модель твердого каталізатора.

Література: [1, 6-9].

Додаткові завдання: Лімітуюча стадія процесу. Внутрішньодифузійна стадія гетерогенно-каталітичного процесу і її особливості. Ступінь використання внутрішньої поверхні [1, 6-9].

Рекомендації: Швидкість абсорбційних процесів, які відбуваються за рахунок хімічної реакції між компонентами абсорбенту та абсорбтиву, з помірною концентрацією абсорбтиву в газовій фазі лімітується швидкістю дифузії в пограничному шарі абсорбційного розчину. Для розрахунку коефіцієнту прискорення абсорбції при великій швидкості реакції в розчині використовують метод, який враховує дифузію абсорбенту та адсорбтиву в пограничному шарі абсорбційного розчину.

Лекції 17-18

Основні питання: Реакторне обладнання технологічних процесів ХТНР. Ідеальні моделі реакторів (РІЗ, РІВ) та їх промислова метаморфоза. Кінетика реакцій у відкритих хімічних системах. Характеристичні рівняння реакторів і їх використання для розрахунку робочого об'єму ректорів ХТНР. Обґрунтування технологічних режимів проведення процесів ХТНР. Температурний режим процесів ХТНР (ізотермічний, адіабатичний, політермічний). Рівняння адіабати технологічного реактора.

Література: [1, 2, 3, 6-8, 10].

Додаткові завдання: Розрахунок робочого об'єму ізотермічного, адіабатичного, політермічного реакторів з використанням кінетичних рівнянь [1, 2, 3, 6-8, 10].

Рекомендації: Розрахунок робочого об'єму в ізотермічних, адіабатичних умовах та при заданому температурному режимі має такі особливості. Кінетичне рівняння, яке використовується для розрахунку ідеального реактору (РІВ, РІЗ) включає константу швидкості. Значення константи швидкості для

ізотермічного режиму розраховується з використанням рівняння Ареніуса за заданої температури. В адіабатичному режимі роботи реактору за рахунок теплоти реакції температура реакційної суміші змінюється. Оскільки в рівнянні Ареніуса температура є суттєвою величиною, то зміну температури необхідно обов'язково враховувати. При цьому необхідно відмітити, що кількість теплоти, яка виділяється (поглинається) при перебігу реакції корелюється зі ступенем перетворення.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин / Астрелін І.М., Запольський А.К., Супрунчук В.І. і ін. К.: Вища школа, 1992. 399с.
2. Ксензенко В.И., Кононова Г.Н. Теоретические основы процессов переработки галургического сырья. М.: Химия, 1982. 328 с.
3. Общие основы химической технологии / Бретшнайдер С., Кавецкий В., Лейко Я. и др.; пер. с польского под ред. П.Г. Романкова. Л.:Химия, 1977. 504 с.
4. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969. 612 с.
5. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978. 367 с.
6. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М: Наука, 1980. 324 с.
7. Аксельрод Ю.В. Газожидкостные хемосорбционные процессы. М: Химия, 1989. 240 с.
8. Рамм В.М. Абсорбция газов. М: Химия, 1975. 655 с.
9. Смирнов Н.Н., Волжинский А.И. Химические реакторы в примерах и задачах. Л.: Химия, 1982. 248 с.
10. Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології: веб сайт. URL: <http://tnr.kpi.ua> (дата звернення 01.10.2019).