

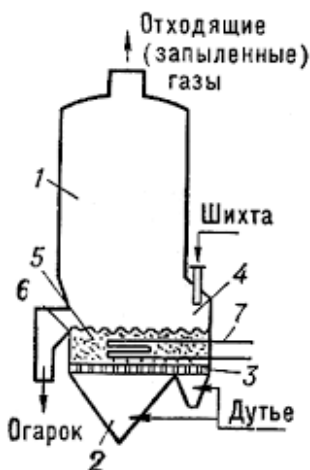


Задания, ответы и критерии оценивания

Задание 1

Промышленный процесс производства цветных металлов из концентратов сульфидных руд включает в себя обжиг указанных концентратов в печах кипящего слоя¹ в токе воздуха (схема печи приведена ниже). Одним из наиболее важных компонентов рудных концентратов (шихты) является сульфид d-элемента, масса которого в продукте его обжига составляет 80,3%. Определить этот d-элемент. Написать химическое уравнение высокотемпературного процесса взаимодействия этого сульфида элемента с компонентом воздуха. Принять, что сера окисляется до степени окисления (IV). Определить необходимый объем воздуха, рассчитанный на н.у. (состав воздуха принять: кислород – 22%, азот – 78%) и массу шихты (рудного концентрата), необходимые для производства 1 тонны продукта обжига сульфида определяемого d-элемента (на приведенной схеме это называется огарком) с учетом того, что содержание этого сульфида в концентрате составляет 60% по массе, доля превращенного сульфида при обжиге составляет 95%, а избыток подаваемого воздуха (дутья) в полтора раза превышает необходимое стехиометрическое количество.

¹**Печь кипящего слоя** — разновидность промышленных печей, принцип действия которых основан на взаимодействии зернистого, гранулированного, порошкового или аэрозольного топлива с газовым потоком во взвешенном состоянии, или в так называемом кипящем слое. Печи кипящего слоя получили широкое распространение во второй половине XX века. Они отличаются высокой интенсивностью тепло- и массообмена и широко используются для нагревания, просушивания, адсорбции и конденсации паров, поддержания различных химических реакций (восстановления, окисления, фторирования, прокаливания и т. П.), а также в качестве топок на ТЭЦ и ГРЭС¹



Решение

1. Одним из наиболее важных и широко используемых цветных металлов в промышленности является цинк. Поэтому определяем долю цинка в сульфиде этого металла – ZnS: $65,37 / (65,37 + 15,999) \cdot 100 = 80,337\%$. Совпадение с данными условия подтверждает, что это цинк (d-элемент).

2. Уравнение окисления сульфида цинка до оксида серы (IV): $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$.
3. Количество вещества оксида цинка на 1000 кг составляет: $1000 / (65,37 + 15,999) = 12,29$ кмоль. Необходимое количество кислорода на данный процесс по стехиометрии составляет: $\frac{3}{2} \cdot 12,29 = 18,435$ кмоль. Тогда стехиометрический объём воздуха при н.у. равен $18,435 \cdot 100 \cdot 22,4 / 22 = 1877 \text{ м}^3$. С учетом его избытка по условиям процесса в 1,5 раза и неполном превращении сульфида цинка в оксид (95%) получим необходимый для процесса объём воздуха: $1877 \cdot 1,5 / 0,95 = 2964 \text{ м}^3$.

Количество вещества сульфида цинка по стехиометрии реакции равно количеству его оксида – 12,29 кмоль. С учетом состава концентрата, содержащего 60% сульфида цинка, и степени его превращения в процессе обжига (95%) получим следующую массу концентрата, необходимую для получения одной тонны огарка:

$$12,29 \cdot (65,37 + 32,064) / (0,60 \cdot 0,95) = 2113 \text{ кг.}$$

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Определение d-элемента, входящего в состав главного рудного компонента	5	-
Составление химического уравнения окисления сульфида найденного d-элемента	3	-
Расчет необходимого количества воздуха и шихты на единицу продукта	12	Без учета выхода и технического состава сырья -- 10 баллов
Всего	20	-

Задание 2

Рассчитать состав обжигового газа в объёмных процентах, образующегося при обжиге концентрата сульфидной полиметаллической руды в печи кипящего слоя, и содержание серы в рудном концентрате, если известно, что при обжиге одной тонны рудного концентрата образуется 388 кг оксида цинка, 129 кг оксида меди. Степень превращения по каждому компоненту принять 97%. В качестве дутья используется воздух, обогащённый кислородом до 33%. Коэффициент избытка окислителя в дутье составляет 1,5.

Допустимы ли выбросы обжигового газа в атмосферу? (ответ на вопрос обосновать). Предложите способы использования обжигового газа в качестве вторичного сырья. Приведите уравнение химической реакции предложенного процесса вторичного использования обжиговых газов.

Решение

- Определим молярные количества оксидов цинка и меди: $388 / (65,37 + 15,999) = 4,768$ кмоль ZnO и $129 / (63,546 + 15,999) = 1,622$ кмоль CuO.
- Количество моль оксидов и сульфидов согласно уравнению реакции равно. Однако с учетом неполноты протекания процесса количество сульфидов в исходном концентрате руды равно $(4,768 + 1,622) / 0,97 = 6,390 / 0,97 = 6,588$ кмоль. А масса серы – $6,588 \cdot 32,064 = 211,237$ кг на 1000 кг рудного концентрата. Тогда процентная **массовая доля серы в концентрате равна 21,1 %**.

3. Количество кислорода, пошедшее на окисление сульфидов, согласно стехиометрии реакции равно $(3/2) \cdot 6,39 = 9,585$ кмоль. А с учетом избытка – $1,5 \cdot 9,585 = 14,378$ кмоль. Тогда в обжиговом газе после обжига концентрата остаётся $14,378 - 9,585 = 4,793$ кмоль кислорода. Количество азота с учетом его концентрации в воздушной смеси (33%) равно $14,378 \cdot (100 - 33) / 33 = 29,192$ кмоль.

Таблица 1. Состав обжигового газа на выходе из печи кипящего слоя

Название компонента	Количество компонента, кмоль	Объемная (молярная) доля компонента в смеси обжиговых газов	Процентная доля компонентов смеси газов
Оксид серы (IV)	6,390	0,1583	15,83
Кислород	4,793	0,1187	11,87
Азот	29,192	0,7230	72,30
Суммарное количество компонентов	40,375	-	-

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Расчет массовой доли серы в концентрате руды (шихте)	10	Округление молярных масс не считать ошибкой
Определение состава обжигового газа	10	-
Обоснованный ответ на вопрос	3	
Способ использования обжигового газа. Уравнение реакции	7	
Всего	30	-

Задание 3

Цинк встречается в земной коре в виде соединений с другими элементами. Известно более 60 цинковых минералов, среди которых наиболее распространены сернистые и кислородные соединения цинка.

Определить массовую долю цинка в следующих минералах:

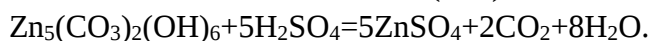
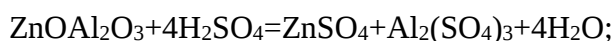
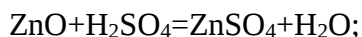
сфалерит (цинковая обманка)	ZnS
цинкит	ZnO
ганит	$\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
гидроцинкит	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
виллемит	Zn_2SiO_4

Продукты обжига рудных полиметаллических концентратов в токе воздуха подвергают высокотемпературной дистилляции или используют гидрометаллургические методы получения металлов, предварительно подвергнув указанные продукты выщелачиванию (переводу в растворенное состояние). Растворы каких веществ целесообразно использовать для выщелачивания рудных концентратов, содержащих указанные в таблице минералы, при условии, что цинк в полученных соединениях в растворах должен быть катионом? Приведите уравнения химических реакций, протекающих в таких процессах.

Решение

Таблица 2. Массовая доля цинка в минералах

Название минерала	Формула минерала	Расчет массовой доли цинка	Массовая доля цинка
сфалерит	ZnS	$65,37/(65,37+32,064)$	0,671
цинкит	ZnO	$65,37/(65,37+15,999)$	0,803
ганит	$ZnO \cdot Al_2O_3$	$65,37/(65,37+4 \cdot 15,999+2 \cdot 26,082)$	0,360
гидроцинкит	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	$65,37 \cdot 5/(65,37 \cdot 5+12 \cdot 15,999+2 \cdot 12,011+6 \cdot 1,006)$	0,596



Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Расчет массовой доли цинка в минералах	5	Округление молярных масс не считать ошибкой
Составление химического уравнения взаимодействия с серной кислотой	5	Учитывать другие предложения реагентов - выщелачивателей
Всего	10	

Задание 4

В промышленных процессах часто возникает необходимость приготовления растворов из имеющихся в наличии других растворов и веществ.

Какую массу 20% олеума² необходимо добавить к 100 кг 12% раствора серной кислоты, чтобы получить 96% раствор серной кислоты с плотностью 1,83 г/мл? Принять, что масса водорода в растворах остается постоянной. Сколько емкостных реакторов объемом 1 м³ необходимо для приготовления требуемого раствора?

²Олеум (от лат. Oleum - масло) — раствор серного ангидрида SO₃ в серной кислоте H₂SO₄.

Решение

Используя условие постоянства массы водорода в системе до и после смешения, составим балансовое уравнение, обозначив x массу олеума, которую необходимо найти:

$$x \cdot (1 - 0,2) \cdot \frac{2M(H)}{M(H_2SO_4)} + \left[0,12 \cdot \frac{2M(H)}{M(H_2SO_4)} + 0,82 \cdot \frac{2M(H)}{M(H_2O)} \right] \cdot 100 = [x + 100] \cdot \left[0,96 \cdot \frac{2M(H)}{M(H_2SO_4)} + 0,04 \cdot \frac{2M(H)}{M(H_2O)} \right];$$

$$x \cdot (1 - 0,2) \cdot \frac{2 \cdot 1}{98} + \left[0,12 \cdot \frac{2 \cdot 1}{98} + 0,82 \cdot \frac{2 \cdot 1}{18} \right] \cdot 100 = [x + 100] \cdot \left[0,96 \cdot \frac{2 \cdot 1}{98} + 0,04 \cdot \frac{2 \cdot 1}{18} \right].$$

Откуда находим x=870 кг (масса олеума). Масса конечного 96% раствора составит 870+100=970 кг. Объем конечного раствора находим с учетом его плотности 1,83 г/мл: 970/1,83=530,05л. Для такого количес

тва раствора достаточно одного реактора с объемом 1 м³.

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Определение массы олеума	15	Округление молярных масс не считать ошибкой
Определение количества реакторов	5	
Всего	20	

Задание 5

После полного термического разложения 6,3 граммов смеси измельченных минералов, содержащих цинкит и гидроцинкит (смотри таблицу минералов к заданию 3) масса остатка составила 4,88 г. Определить мольное соотношение указанных минералов в смеси. Привести уравнение термического разложения минералов.

Определить объем 10 % серной кислоты, необходимый для полного перевода 100 г указанной смеси минералов в раствор (плотность 10% серной кислоты равна 1,066 г/мл). Указать объем и название выделившегося при этом газа.

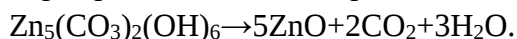
Решение

1. Обозначим количество моль цинкита x , а количество моль гидроцинкита y .

Масса смеси до терморазложения выразится уравнением

$$x \cdot M(\text{ZnO}) + y \cdot M(\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6) = 6,3 \text{ г}$$

Терморазложению подвергается только гидроцинкит по уравнению



При этом в газовую фазу удаляется углекислый газ и пары воды, массу которых можно выразить уравнением

$$y(2M(\text{CO}_2) + 3M(\text{H}_2\text{O})) = 6,3 - 4,88 = 1,42 \text{ г}$$

или

$$y(2 \cdot 44,009 + 3 \cdot 18,011) = 1,42$$

Откуда $y = 1,42 / 142,51 = 0,01$ моль.

Массу остатка можно выразить уравнением

$$x \cdot M(\text{ZnO}) + 5y \cdot M(\text{ZnO}) = 4,88 \text{ г}$$

Откуда $(x + 5y) \cdot 81,369 = 4,88$. С учетом подстановки значения y величина x равна 0,01 моль.

Так как молярное количество компонентов равно, то их мольные доли равны 0,5.

2. Для расчета необходимого количества 10% раствора серной кислоты рассчитаем молярную массу смеси веществ

$$0,5M(\text{ZnO}) + 0,5M(\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6) = 0,5 \cdot 81,369 + 0,5 \cdot 548,896 = 315,133 \text{ г/моль}$$

Определим количество моль смеси: $100 / 315,133 = 0,317$ моль.

Количество моль серной кислоты и цинка равны при растворении. Тогда масса серной кислоты в растворе равна $0,317 \cdot 98,07 = 30,794$ г. А масса раствора с учетом его 10% концентрации 307,94 г. Объем раствора $307,94 / 1,066 = 288,87$ мл.

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Определение мольных долей цинкита и гидроцинкита	10	Округление молярных масс не считать ошибкой
Определение объема 10% раствора серной кислоты для растворения смеси минералов	10	
Всего	20	



Многопрофильная инженерная олимпиада «Звезда» «Химическая технология»

9-10 класс

Заключительный этап

2022-2023

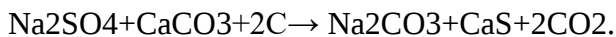
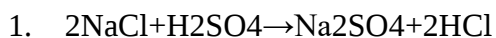
Задания, ответы и критерии оценивания

Задание 1

Фабричное производство соды (карбоната натрия) возникло в конце 18-го века и осуществлялось по методу Николя Леблана в два этапа: на первом этапе получали сульфат натрия смешиванием хлорида натрия с серной кислотой при высокой температуре (800-900°С) в специальных печах; на втором этапе сульфат натрия прокаливали в смеси с измельчённым мелом (или известняком) и углем, при этом протекала окислительно-восстановительная реакция.

1. Записать химические уравнения описанных процессов.
2. Определить количество морской воды с массовой долей хлорида натрия 3,5% и 96% раствора серной кислоты для получения 100 кг сульфата натрия. Какой объем газообразного продукта при этом выделиться (при пересчёте на н.у.)? Назовите этот продукт.
3. Определить количество известняка с содержанием примесей 3% и количество угля с содержанием углерода 91% и содержанием минеральных примесей 4,5% необходимых для спекания с 100 кг сульфата натрия при получении соды.
4. Указать на очевидные недостатки этого технологического процесса.

Решение



2. Количество 3,5% раствора хлорида натрия: $100 \cdot 2 \cdot \frac{58,443}{142,04} \cdot \frac{100}{3,5} = 82,29$ кг, где 58,443 и 142,04 – молярные массы хлорида натрия и сульфата натрия, соответственно. Количество 96% серной кислоты: $100 \cdot \frac{98,07}{142,04} \cdot \frac{100}{96} = 71,921$ кг, где 98,07 - молярная масса серной кислоты.

Объём хлороводорода при н.у.: $100 \cdot 2 \cdot \frac{22,4}{142,04} = 31,54$ м³.

3. Количество известняка: $100 \cdot \frac{140,008}{142,04} \cdot \frac{1}{0,97} = 101,618$ кг, где 140,008 - молярная масса карбоната кальция. Количество углерода: $100 \cdot 2 \cdot \frac{12,011}{142,04} \cdot \frac{1}{0,91} \cdot \frac{1}{0,955} = 19,461$ кг.

4. Процесс Леблана происходит при высоких температурах и требует больших энергозатрат.

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Химические уравнения получения соды по методу Леблана	5	Округление молярных масс не считать ошибкой
Определение количества растворов хлорида натрия, серной кислоты, объём хлороводорода на первой стадии процесса	5	
Определение количества известняка и углерода на второй стадии процесса	5	
Недостатки процесса Леблана	5	
Всего	20	

Задание 2

С 1861 по 1872 год инженер-химик и предприниматель Эрнест Гастон Сольве запатентовал более эффективный аммиачный метод производства соды, который в основе своей используется и в настоящее время.

Сырьем для производства соды по данному методу также является хлорид натрия, который используется в виде раствора. На первой стадии (стадии абсорбции) данный раствор в колонном аппарате насыщается газообразным реагентом А. Затем на второй стадии (стадии карбонизации) полученный на абсорбционной стадии рассол насыщается газообразным реагентом В. Продуктом второй стадии является раствор двух солей С и D. Соль С выпадает в осадок. Далее она отфильтровывается, промывается и прокаливается (кальцинируется). При этом в процессе кальцинации кроме С образуется реагент В, который возвращается в процесс карбонизации. Маточный раствор после фильтрации, содержащий соль D, обрабатывается реагентом Н в результате чего образуется реагент А, используемый на стадии абсорбции. Реагент Н получается при взаимодействии Е с водой. А Е, в свою очередь образуется в результате прокаливании F. Где Е – второй продукт, образующийся в процессе получения реагента вещества В из вещества F.

1. Определить вещества А, В, С, D, Е, Н, F.
2. Записать уравнения следующих химических реакций:
 - 1) реакцию, происходящую на стадии абсорбции и карбонизации (одним уравнением);
 - 2) реакции прокаливании реагента С;
 - 3) реакцию обработки маточного раствора, содержащего D, реагентом Н;
 - 4) реакцию получения реагента Н при взаимодействии вещества Е с водой;
 - 5) уравнение получения реагента В и Е из вещества F при прокаливании.
3. Указать очевидное достоинство аммиачного метода получения соды по сравнению с методом Леблана, описанным в задаче 1.

Решение

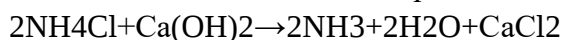
Раствор хлорида натрия в абсорбционной колонне насыщается аммиаком (метод аммиачный), а затем во второй колонне раствор насыщается углекислым газом (колонна карбонизации). При этом может происходить только реакция ионного обмена с образовавшимися карбонатами и ионами аммония:

$\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, где реагент А – аммиак, реагент В – углекислый газ, продукт С – гидрокарбонат натрия, продукт D – хлорид аммония. Гидрокарбонат натрия (С) выпадает в осадок в его пересыщенном растворе, фильтруется и кальцинируется. Уравнение кальцинации имеет вид:



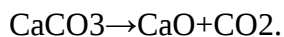
При этом образуется в соответствии с описанием вещество В – CO_2 , которое возвращается в колонну карбонизации.

Маточный раствор после фильтрации, содержащий продукт D – хлорид аммония, обрабатывается раствором основания, поскольку в этом процессе восстанавливается реагент А – аммиак. Поскольку в процессе используется углекислый газ, то можно предположить, что он получается разложением карбоната кальция, при котором образуется также оксид кальция. Тогда при взаимодействии с водой он даст $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – реагент Н:



Раствор гидроксида кальция получают при взаимодействии оксида кальция – вещества Е, с водой: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Вещество Е - оксид кальция, и вещество В - углекислый газ, получают терморазложением карбоната кальция (известняка, мела):



Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Определение веществ А, В, С, D, Е, Н	14	
Уравнения реакций	5	
Достоинства метода Сольве	1	
Всего	20	

Задание 3

1. Каково содержание СаО в извести (в %), если известняк содержал 95% СаСО₃, 1% влаги и 4% прочих не изменяющихся при обжиге примесей, при степени разложения, равной 97%?

2. При обжиге известняка образуется твёрдый продукт, состав которого характеризуется следующими данными анализа, % массовые: содержание СаО – 93, СО₂ – 2,2. Содержание карбоната кальция в исходном сырье 91%.

Определить расход известняка на одну тонну целевого продукта – оксида кальция, выход углекислого газа и степень превращения карбоната кальция.

Решение

1. Для удобства расчет ведём на 100 кг сырья для получения извести – известняка.

Продукт (известь) будет состоять из оксида кальция, примесей, которые не изменяются при отжиге, и карбоната кальция, который остался вследствие неполного разложения карбоната. Рассчитаем количество каждого компонента извести.

С учетом того, что молярная масса оксида кальция 56 кг/кмоль, а карбоната кальция 100 кг/кмоль, масса оксида кальция, полученного из 100 кг сырья, содержащего 95% СаСО₃ с учетом степени разложения 97 % составит: $100 \cdot 0,95 \cdot 0,97 \cdot 56 / 100 = 51,604$ кг.

Масса карбоната кальция в составе извести равна $100 \cdot 0,95 \cdot 0,03 = 2,85$ кг.

Масса примесей, не изменяющихся при обжиге равна $100 \cdot 0,04 = 4$ кг.

Масса всей извести $51,604 + 2,85 + 4 = 58,454$ кг.

Содержание оксида кальция в извести: $51,604 / 58,454 = 0,883$ или 88,3%.

2. Для определения расходного коэффициента – массы известняка, необходимой для получения одной тонны извести, необходимо определить количество карбоната кальция, превратившееся в оксид кальция –

$$1000 \cdot 0,93 \cdot (M_{\text{CaCO}_3} / M_{\text{CaO}}) = 1000 \cdot 0,93 \cdot 100 / 56 = 1660,714 \text{ кг},$$

а также количество карбоната кальция, оставшееся неразложившимся:

$$1000 \cdot 0,022 \cdot \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} = 1000 \cdot 0,022 \cdot \frac{100}{44} = 50 \text{ кг}.$$

Тогда общее количество карбоната кальция составит 1710,714 кг. А количество известняка с учетом его состава, необходимое для получения одной тонны извести (расходный коэффициент), равно

$$1710,714 / 0,91 = 1879,906 \approx 1880 \text{ кг}.$$

Степень превращения карбоната кальция в процессе получения извести равно отношению превращенного карбоната к его исходному содержанию:

$$1660,714 / 1710,714 = 0,97 \text{ или } 97\%.$$

Выход углекислого газа в молях равен количеству молей образовавшегося оксида кальция. Тогда объем выделившегося газа равен

$$1000 \cdot 0,93 \cdot \frac{22,4}{M_{CaO}} = 1000 \cdot 0,93 \cdot \frac{22,4}{56} = 372 \text{ мЗ.}$$

Критерии оценивания

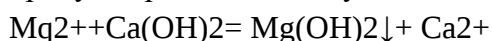
Часть задания	Количество баллов	Примечание
Определение содержания оксида кальция в извести	5	Округление молярных масс не считать ошибкой
Определение расхода известняка на тонну продукта	5	
Определение степени превращения карбоната кальция	5	
Определение объёма углекислого газа	5	
Всего	20	

Задача 4

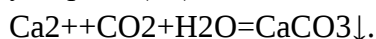
Сырьевой рассол хлорида натрия для получения соды содержит примеси ионов кальция и магния. Предложите способ очистки рассола от этих ионов. Какие вещества можно предложить в качестве сырья для этого процесса? Предложите варианты использования соединений магния и кальция как вторичных продуктов. Запишите уравнения химических реакций, протекающих при этом. Покажите последовательность процессов, реализующих предложенный способ, с помощью блок-схемы.

Решение

Катионы магния и кальция удаляют в виде нерастворимых соединений, затем отфильтровывают. Для удаления ионов магния рассол хлорида натрия обрабатывают гидроксидом кальция, который получают из оксида кальция, образующегося как вторичный продукт при выделении углекислого газа.



После отделения осадка гидроксида магния через маточный раствор барботируют оксид углерода (IV):



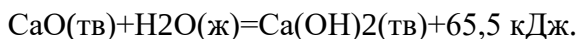
Затем карбонат кальция отфильтровывают, высушивают и возвращают в производство оксида углерода (IV).

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Способ очистки рассола (с химическими уравнениями)	10	Принять к рассмотрению все грамотные варианты. При отсутствии химических уравнений оценку снизить на 6 баллов. При отсутствии блок-схем оценку снизить на 1 балл.
Варианты использования соединений магния и кальция	10	
Всего	20	

Задача 5

Термохимическое уравнение гашения извести имеет вид



Какое количество тепла выделится при гашении 100 кг извести?

Сколько воды потребуется для растворения гидроксида кальция при 100° С, если его растворимость при этой температуре равна 0,185 г/100г воды?

Решение

1. Количество тепла, которое выделяется при протекании реакции пропорционально количеству моль прореагировавшего оксида кальция. Принимаем, что известь на 100% состоит из оксида кальция (ввиду отсутствия данных о примесях в извести). Тогда количество теплоты равно

$$\frac{100}{56} \cdot 1000 \cdot 65,5 = \mathbf{116964,286 \text{ кДж.}}$$

2. Необходимое количество воды для растворения гидроксида кальция при 100°С равно

$$\frac{100 \cdot 1000 \cdot 100}{0,185 \cdot 1000} = 54054,054 \text{ кг.}$$

Принимая плотность воды 1 кг/л определим её объём: 54054,054 л или 54,054 м³.

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Определение количества выделившейся теплоты	10	Округление молярных масс не считать ошибкой
Определение количества воды для растворения	10	
Всего	20	



Многопрофильная инженерная олимпиада «Звезда» «Химическая технология»

11 класс

Заключительный этап

2022-2023

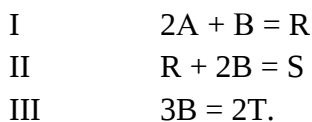
Задания, ответы и критерии оценивания

Задача 1

Промышленные реакторы могут работать в периодическом и непрерывном режиме. В первом случае происходит загрузка химического сырья в реактор, затем проводится химический процесс, по окончании которого продукты реакции выгружаются из реактора. В случае непрерывного (проточного) режима реакционная смесь непрерывно подается на вход реактора, а реакционная масса, содержащая продукты реакции, непрерывно отводится из реактора.

Производительностью химического процесса называется количество химического вещества, произведённое в единицу времени.

В проточном реакторе протекает сложный химический процесс, состоящий из следующих трёх элементарных стадий:



Начальные концентрации компонентов реакции на входе в реактор, кмоль/м³: $c_{A,0} = 0,3$; $c_{B,0} = 0,2$; $c_{R,0} = c_{S,0} = c_{T,0} = 0$. Известные концентрации компонентов реакции на выходе из реактора, кмоль/м³: $c_B = 0,016$ $c_S = 0,011$ $c_{T,0} = 0,03$. Объёмный расход реакционной смеси равен $3,4 \cdot 10^{-2}$ м³/с.

Определить концентрации компонентов A и R на выходе из реактора, а также часовую производительность по целевому продукту R.

Решение

Для решения задачи используем закон эквивалентов и балансовые уравнения по компонентам реакции.

Согласно следствия из закона эквивалентов для каждой элементарной реакции получим:

$$\text{I} \quad \frac{|\Delta C_A^I|}{2} = \frac{|\Delta C_B^I|}{1} = \frac{|\Delta C_R^I|}{1}, \quad (1)$$

где $|\Delta C_A^I| = C_{A,0} - C_A = |\Delta C_A|$ – количество реагента A, израсходованное в реакции I и во всём химическом процессе в целом (т.к. в других стадиях процесса реагент A не участвует); $|\Delta C_B^I|$ – количество реагента B, израсходованное в реакции I; $|\Delta C_R^I| = C_R^I - C_{R,0} = C_R^I - 0 = C_R^I$ – количество компонента R, которое образовалось в первой реакции;

$$\text{II} \quad \frac{|\Delta C_R^{II}|}{1} = \frac{|\Delta C_B^{II}|}{2} = \frac{|\Delta C_S^{II}|}{1}, \quad (2)$$

где $|\Delta C_R^{II}| = C_R^I - C_R$ – количество компонента R, пошедшее на реакцию II; $|\Delta C_B^{II}|$ – количество компонента B, пошедшее на реакцию II; $|\Delta C_S^{II}| = C_S^{II} - C_{S,0} = C_S^{II} - 0 = C_S$ – количество компонента S, которое образовалось в реакции II и в химическом процессе в целом (т.к. в дальнейшем S не расходуется на другие элементарные реакции);

$$\text{III} \quad \frac{|\Delta C_B^{III}|}{3} = \frac{|\Delta C_T^{III}|}{2}, \quad (3)$$

где $|\Delta C_B^{III}|$ — количество компонента В, пошедшее на реакцию III; $|\Delta C_T^{III}| = C_T^{III} - C_{T,0} = C_T^{III} - 0 = C_T$ — количество компонента Т, которое образовалось в реакции III, и в химическом процессе в целом (т.к. Т в дальнейшем не расходуется).

Уравнения (1,2,3) перепишем следующим образом:

$$I \quad \frac{|\Delta C_A^I|}{2} = \frac{|\Delta C_B^I|}{1} = C_R^I \quad (4)$$

$$II \quad \frac{|\Delta C_R^{II}|}{1} = \frac{|\Delta C_B^{II}|}{2} = C_S, \quad (5)$$

$$III \quad \frac{|\Delta C_B^{III}|}{3} = \frac{C_T}{2} \quad (6)$$

Поскольку реагент В расходуется на три параллельных реакции, то можно, используя равенства 5,6, общий расход реагента В выразить уравнением

$$|\Delta C_B| = C_{B,0} - C_B = |\Delta C_B^I| + |\Delta C_B^{II}| + |\Delta C_B^{III}| = |\Delta C_B^I| + 2C_S + \frac{3}{2}C_T. \quad (7)$$

Тогда, используя равенство (4) и (7) можно записать

$$C_R^I = |\Delta C_B^I| = C_{B,0} - C_B - 2C_S - \frac{3}{2}C_T = 0,2 - 0,016 - 2 \cdot 0,011 - 1,5 \cdot 0,03 = 0,117 \text{ кмоль/м}^3.$$

С помощью балансового уравнения по компоненту А и равенства (4) определим концентрацию вещества А на выходе из проточного реактора

$$C_A = C_{A,0} - |\Delta C_A| = C_{A,0} - 2|\Delta C_B^I| = 0,3 - 2 \cdot 0,117 = 0,066 \text{ кмоль/м}^3.$$

Концентрацию продукта R на выходе из реактора определим из балансового уравнения с учётом равенства (5)

$$C_R = C_R^I - |\Delta C_R^{II}| = C_R^I - C_S = 0,117 - 0,011 = 0,006 \text{ кмоль/м}^3.$$

Производительность процесса по продукту R определим по уравнению

$$P_R = C_R \cdot v = 0,006 \cdot 3,4 \cdot 10^{-2} \cdot 3600 = 7,344 \text{ кмоль/ч.}$$

Ответ: на выходе из реактора концентрация А равна 0,066 кмоль/м³; концентрация R равна 0,006 кмоль/м³; производительность по продукту R равна 7,344 кмоль/ч.

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Определение концентрации реагентов А и R на выходе из реактора	15	
Определение производительности по реагенту R	5	
Всего	20	

Задание 2

В реакторе протекает газофазная реакция $2A \rightarrow R$. Получить расчетные уравнения для определения молярного равновесного состава реакционной смеси по известным значениям константы равновесия K_p , общего давления в реакторе Р и начального количества реагента А в системе, выраженного в молях, nA,0.

Решение

Запишем выражение для константы равновесия рассматриваемого процесса в соответствии с законом действующих масс:

$$K_p = \frac{p_{R,e}}{p_{A,e}^2}, \quad (1)$$

где $p_{A,e}, p_{R,e}$ – равновесные парциальные давления компонентов А и R в реакционной смеси, соответственно, для которых выражение через общее давление имеет вид

$$p_{A,e} = P \cdot N_{A,e}; \quad p_{R,e} = P \cdot N_{R,e}, \quad (2)$$

где $N_{A,e}, N_{R,e}$ – равновесные мольные доли компонентов А и R в реакционной смеси, соответственно, а P – общее давление в реакторе.

Равновесные мольные доли компонентов выразим через равновесную степень превращения вещества А $x_{A,e} = \frac{n_{A,0} - n_{A,e}}{n_{A,0}}$:

$$N_{A,e} = \frac{n_{A,e}}{n_{A,e} + n_{R,e}} \quad N_{R,e} = \frac{n_{R,e}}{n_{A,e} + n_{R,e}}. \quad (3)$$

Равновесное количество моль компонентов А и R выразим через равновесную степень превращения исходного вещества А:

$$n_{A,e} = n_{A,0}(1 - x_{A,e}); \quad n_{R,e} = \frac{1}{2} n_{A,0} x_{A,e}. \quad (4)$$

Подставляя выражения (4) в уравнения (3) и, далее, уравнения (3) в уравнения (2), а затем (2) в выражение для константы равновесия (1), с учетом преобразований получим:

$$K_p = \frac{1}{P} \cdot \frac{\frac{1}{2} n_{A,0} x_{A,e} \left(\frac{1}{2} n_{A,0} x_{A,e} + n_{A,0} (1 - x_{A,e}) \right)}{n_{A,0}^2 (1 - x_{A,e})^2} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\frac{1}{2} x_{A,e} \left(1 - \frac{1}{2} x_{A,e} \right)}{(1 - x_{A,e})^2}. \quad (5)$$

Обозначая произведение $K_p \cdot P = m$ получим квадратное уравнение вида

$$\left(m + \frac{1}{4} \right) x_{A,e}^2 - \left(2m + \frac{1}{2} \right) x_{A,e} + m = 0, \quad (6)$$

Решение которого имеет вид

$$x_{A,e} = \frac{\left(2m + \frac{1}{2} \right) - \sqrt{3m + \frac{1}{4}}}{2m + \frac{1}{2}}. \quad (7)$$

или, с учетом выражения для величины m

$$x_{A,e} = \frac{\left(2K_p P + \frac{1}{2} \right) - \sqrt{3K_p P + \frac{1}{4}}}{2K_p P + \frac{1}{2}}. \quad (8)$$

Тогда количества веществ А и R в равновесной реакционной смеси можно рассчитать по следующим уравнениям:

$$n_{A,e} = n_{A,0} \left(1 - \frac{\left(2K_p P + \frac{1}{2} \right) - \sqrt{3K_p P + \frac{1}{4}}}{2K_p P + \frac{1}{2}} \right),$$

$$n_{R,e} = \frac{1}{2} n_{A,0} \frac{\left(2K_p P + \frac{1}{2} \right) - \sqrt{3K_p P + \frac{1}{4}}}{2K_p P + \frac{1}{2}}.$$

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Получение выражения для расчета равновесной степени превращения по известным значениям константы равновесия и давлению в газовой системе	15	
Получение выражения для равновесных концентраций А и R	5	
Всего	20	

Задание 3

Одним из важных критериев технологической эффективности сложного химического процесса, протекающего в реакторе, является селективность (избирательность). В частности, при протекании параллельных реакций в качестве критерия эффективности используют дифференциальную селективность, показывающую отношение скорости расходования реагента в целевой реакции, к скорости общего расходования данного реагента на весь процесс:

$$\varphi = \frac{w_{A,\text{цел}}}{w_A}.$$

Две параллельные реакции – целевая и побочная, характеризуются следующими кинетическими уравнениями:

$$w_{A,\text{цел}} = k_1 c_A^{0,5} c_B^{1,75}, w_{A,\text{поб}} = k_2 c_A^{1,5} c_B^{0,75}.$$

Проанализировать зависимость дифференциальной селективности от концентрации реагентов А и В. Какие рекомендации можно дать по выбору концентрационного режима процесса?

Решение

Для анализа составим выражение для дифференциальной селективности с учетом того, что кинетическое уравнение для общего расходования реагента А в процессе имеет вид $w_A = k_1 c_A^{0,5} c_B^{1,75} + k_2 c_A^{1,5} c_B^{0,75}$:

$$\varphi = \frac{k_1 c_A^{0,5} c_B^{1,75}}{k_1 c_A^{0,5} c_B^{1,75} + k_2 c_A^{1,5} c_B^{0,75}}. \quad (1)$$

Для удобства анализа выражения (1) числитель и знаменатель разделим на $k_1 c_A^{0,5} c_B^{1,75}$ и, соответственно, получим:

$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{k_2 c_A}{k_1 c_B}}. \quad (2)$$

Уравнение (2) показывает, что с увеличением концентрации реагента А значение величины φ уменьшается. И наоборот, с увеличением концентрации реагента В значение величины φ повышается. Следовательно, для повышения селективности и обеспечения высокой скорости процесса необходимо увеличивать концентрацию реагента В. При повышении концентрации реагента А с увеличением скорости процесса селективность будет понижаться. Поэтому концентрацию реагента А в данном процессе не следует повышать.

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Указано как увеличение (уменьшение) концентрации веществ А и В изменит селективность процесса	15	
Сформулированы рекомендации по возможному увеличению (уменьшению) концентраций веществ А и В	5	
Всего	20	

Задача 4

В проточном реакторе, работающем в гидродинамическом режиме идеального смешения, проводят обратимую реакцию первого порядка $A \leftrightarrow R$.

Математическая модель реактора идеального смешения имеет вид

$$\frac{V}{v} = \bar{\tau} = \frac{c_{A,0} \cdot x_A}{w_A(x_A)},$$

где V – объем реактора идеального смешения, м³; v – объёмный расход реакционной смеси, проходящей через проточный реактор, м³/с; $\bar{\tau}$ – среднее время пребывания элементарного объема (порции) проточной реакционной смеси в пределах реактора; $c_{A,0}$ – концентрация реагента A на входе в реактор; x_A – степень превращения реагента A (доля превращенного реагента по отношению к его исходному количеству $c_{A,0}$); w_A – скорость реакции по компоненту A (кинетическое уравнение).

Определить необходимый объем реактора для достижения степени превращения, равной 75% от равновесной, если объёмный расход равен 0,01 м³/ч, константа скорости прямой реакции $k_1 = 0,18$ ч⁻¹, $k_2 = 0,24$ ч⁻¹.

Решение

Составим кинетическое уравнение обратимой реакции первого порядка, представляя данную реакцию как двустадийную (первая стадия $A \rightarrow R$; вторая стадия $R \rightarrow A$): $w_A = k_1 c_A - k_2 c_R$. Выражая концентрации компонентов реакции через степень превращения реагента A , получим

$$w_A = k_1 c_{A,0} (1 - x_A) - k_2 c_{A,0} x_A = c_{A,0} [k_1 - (k_1 + k_2) x_A].$$

Объем реактора с учетом полученного кинетического уравнения и его подстановки в математическую модель реактора можно рассчитать по уравнению

$$V = \frac{v \cdot c_{A,0} \cdot x_A}{c_{A,0} [k_1 - (k_1 + k_2) x_A]} = \frac{v \cdot x_A}{k_1 - (k_1 + k_2) x_A}.$$

Достижимую степень превращения можно рассчитать по уравнению

$$x_A = 0,75 \cdot x_{A,e},$$

где $x_{A,e}$ – равновесная степень превращения. Равновесную степень превращения находим, используя выражение для константы равновесия реакции, записанное согласно закону действующих масс:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{R,e}}{c_{A,e}} = \frac{c_{A,0} x_{A,e}}{c_{A,0} (1 - x_{A,e})}.$$

Тогда по известным константам скорости искомая величина равновесной степени превращения находится следующим образом

$$x_{A,e} = \frac{K}{1+K} = \frac{k_1/k_2}{1+k_1/k_2} = \frac{0,18/0,24}{1+0,18/0,24} = 0,429.$$

Достижимая степень превращения равна $x_A = 0,75 \cdot 0,429 = 0,322$.

Необходимый объем реактора равен

$$V = \frac{v \cdot x_A}{k_1 - (k_1 + k_2) x_A} = \frac{0,01 \cdot 0,322}{0,18 - (0,18 + 0,24) \cdot 0,322} = 0,072 \text{ м}^3.$$

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Правильно составлено кинетическое уравнение как функция степени превращения	8	Вариант, когда в качестве единственной переменной выбирается одна из двух концентраций, а вторая концентрация выражается через первую, так же считаем правильным
Правильно рассчитана степень превращения	8	
Выполнен правильный расчет по математической модели реактора	4	
Всего	20	

Задача 5

В проточном реакторе, работающем в гидродинамическом режиме идеального вытеснения, проводят реакцию $A + 2B \rightarrow R + 2S$. Кинетическое уравнение, описывающее данную реакцию, имеет вид $w_A = k \cdot c_A^{0,25} \cdot c_B^{0,75}$.

Математическая модель реактора идеального вытеснения представляется уравнением

$$\bar{\tau} = \frac{V}{v} = c_A \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{w_A(x_A)},$$

где V – объем реактора идеального смешения, м³; v – объёмный расход реакционной смеси, проходящей через проточный реактор, м³/с; $\bar{\tau}$ – среднее время пребывания элементарного объёма (порции) проточной реакционной смеси в пределах реактора; $c_{A,0}$ – концентрация реагента А на входе в реактор; x_A – степень превращения реагента А (доля превращенного реагента по отношению к его исходному количеству $c_{A,0}$); w_A – скорость реакции по компоненту А (кинетическое уравнение).

Определить производительность реактора по продукту R, если среднее время пребывания элемента потока в реакторе $\bar{\tau}$ равно 0,5 ч, концентрации компонентов А и В на входе в реактор соответственно равны 1 и 2 моль/л, константа скорости реакции равна 1 ч⁻¹, объём реактора равен 1 м³.

Решение

Производительность реактора по компоненту R рассчитаем по уравнению

$$\Pi_R = c_R \cdot v.$$

Выразим концентрации реагентов в кинетическом уравнении через степень превращения реагента А:

$$w_A = k c_{A,0}^{0,25} (1 - x_A)^{0,25} c_{B,0}^{0,75} (1 - x_B)^{0,75}.$$

С учетом того, что $x_B = \frac{c_{A,0}/c_{B,0}}{1/2} \cdot x_A$ кинетическое уравнение запишется

$$w_A = k c_{A,0}^{0,25} (1 - x_A)^{0,25} c_{B,0}^{0,75} \left(1 - \frac{c_{A,0}/c_{B,0}}{1/2} \cdot x_A\right)^{0,75}.$$

Поскольку исходные концентрации реагентов взяты в стехиометрическом соотношении ($c_{A,0}/c_{B,0} = 1/2$), то $x_A = x_B$ и тогда кинетическое уравнение можно переписать в следующем виде

$$w_A = k c_{A,0}^{0,25} c_{B,0}^{0,75} (1 - x_A).$$

Подставив это уравнение в математическую модель реактора получим

$$\bar{\tau} = \frac{V}{v} = c_A \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k c_{A,0}^{0,25} c_{B,0}^{0,75} (1-x_A)} = \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{c_A}{c_B}\right)^{0,75} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)} = -\frac{1}{k} \cdot \left(\frac{c_A}{c_B}\right)^{0,75} \ln(1-x_A).$$

Подставляя данные получим уравнение

$$\frac{-0,5 \cdot 1}{(1/2)^{0,75}} = \ln(1-x_A) \quad \text{или} \quad -0,5^{0,25} = \ln(1-x_A).$$

Откуда находим, что $x_A = 0,57$. Тогда $c_R = c_{A,0} x_A = 1 \cdot 0,57 = 0,57$ кмоль/м³.

Объёмный расход равен $v = V/\bar{\tau} = 1/0,5 = 2$ м³/ч. А производительность по продукту R равна $\Pi_R = c_R \cdot v = 0,57 \cdot 2 = 1,14$ кмоль/ч.

Критерии оценивания

Часть задания	Количество баллов	Примечание
Правильно составлено кинетическое уравнение как функция степени превращения	8	Вариант, когда в качестве единственной переменной выбирается одна из двух концентраций, а вторая концентрация выражается через первую, так же считаем правильным
Выполнен правильный расчет по математической модели реактора	8	
Правильно определена производительность реактора	4	
Всего	20	