

Федеральное агентство по образованию
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

Факультет естественных наук и природных ресурсов
Кафедра химии и экологии

ОСНОВЫ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА

Методическое пособие

Великий Новгород
2006

Грошева Л. П. Основы материального баланса
Методическое пособие /Новгородский государственный университет.

Методическое пособие предназначено для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ» и «Химия», обучающихся технологическим расчетам и выполняющих курсовые и дипломные работы по технологии минеральных удобрений и солей.

В методическом пособии рассмотрены расчет количества и состава технических продуктов, стехиометрические расчеты, приведены уравнения материального баланса. Даны контрольные задания для выполнения.

© Новгородский государственный
университет, 2006

© Грошева Л.П., 2006

ВВЕДЕНИЕ	4
1 РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА И СОСТАВА ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ	5
2 СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.....	6
3 УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА	7
4 ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ	9
4.1 Расчет расходных коэффициентов.....	9
4.2 Составление материальных балансов необратимых химико- технологических процессов	11
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	14

ВВЕДЕНИЕ

Прежде чем приступить к конструированию какого-либо аппарата, необходимо произвести подробный теххимический расчет всего процесса производства или той его части, которая непосредственно связана с конструируемым аппаратом. В основу любого теххимического расчета положены два основных закона: 1) закон сохранения массы вещества и 2) закон сохранения энергии. На первом из этих законов базируется всякий материальный расчет.

Закон сохранения масс веществ заключается в том, что во всякой замкнутой системе масса вещества остается постоянной, независимо от того, какие изменения претерпевают вещества в этой системе. Применительно к расчету материального баланса какого-либо процесса производства этот закон принимает следующую простую формулировку: масса исходных продуктов процесса должна быть равна массе его конечных продуктов. Следовательно, когда производится материальный расчет процесса, необходимо учитывать массу каждого компонента, поступающего в данный аппарат (приход) и массу каждого компонента, уходящего из аппарата (расход). Сумма приходов компонентов должна быть равна сумме расхода, независимо от состава продукта при поступлении и выходе, т.е. независимо от того, каким изменениям они подверглись в данном аппарате.

Основная задача данного пособия — ознакомить студентов с основами расчета материального баланса.

1 РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА И СОСТАВА ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

В промышленной практике довольно часто приходится иметь дело с вычислениями количественных соотношений между компонентами начальных и конечных продуктов производства, в основе которого лежат физические процессы. При этих процессах не образуется новых компонентов, а только происходят изменения состава продуктов, которые подвергаются обработке или хранению при определенных условиях. Поэтому, составляя материальный баланс этих процессов, следует иметь в виду, что в приходной и расходной его частях участвуют одни и те же компоненты, но только в различных количественных соотношениях.

Пример 1.

Влажность 125 т каменного угля при его хранении на складе изменилась с 6.5% до 4.2%. Определить, насколько изменился вес угля.

Решение.

Вес влаги в первоначальном количестве угля равен $125 * 0.065 = 8.125$ т. Вес сухого угля $125 - 8.125 = 116.875$ т. Вес угля при содержании в нем 4.2% влаги, составит $116.875 / (1.0 - 0.042) = 122.0$ т.

Таким образом, 125 т угля за счет уменьшения влажности потеряли в весе $125 - 122 = 3$ т.

Пример 2.

На кристаллизацию поступает 10 т насыщенного водного раствора хлористого калия при 100°C . Во время кристаллизации раствор охлаждается до 20°C . Определить выход кристаллов хлористого калия, если растворимость его при 100°C составляет 56.7 г, а при 20°C – 34 г на 100 г воды.

Решение.

Обозначим вес кристаллов KCl через G. Начальная концентрация раствора хлористого калия

$$C_{\text{нач.}} = 56.7 * 100 / 56.7 + 100 = 36.2\%,$$

конечная концентрация его

$$C_{\text{кон}} = 34.0 * 100 / 34.0 + 100 = 25.4\%.$$

Приход:

Вес KCl в 10 т начального раствора при 100°C $0.362 * 10 = 3.62$ т

Расход:

Вес кристаллов хлористого калия..... G_m .

Вес маточного раствора..... $(10 - G_m)$

Вес KCl в маточном растворе при 20°C $0.254 * (10 - G_m)$

Отсюда имеем $3.62 = G + 0.254 * (10 - G_m)$

Решая это уравнение, получим

$G = 1.45$ т.

Пример 3.

Свежедобытый торф имел состав (в %): влага...85.2, кокс...5.2, летучие...8.8, зола...0.8. Подсчитать состав торфа после сушки.

Решение.

В 100 кг свежедобытого торфа содержалось $8.8 + 5.2 + 0.8 = 14.8$ кг летучих, кокса и золы. Отсюда состав безводного торфа следующий (в %):

Летучие... $8.8 / 14.8 = 59.5$

Кокс... $5.2 * 100 / 14.8 = 35.1$

Зола... $0.8 * 100 / 14.8 = 5.4$

В пересчете на воздушно-сухой торф (с 10% влаги) это составит:

Летучие... $(100 - 10) * 0.595 = 53.5$ кг или 53.5%

Кокс... $(100 - 10) * 0.351 = 31.6$ кг или 31.6%

Зола... $(100 - 10) * 0.054 = 4.9$ кг или 4.9%

Влага... 10 кг или 10% . всего 100 кг или 100%

2 СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Расчеты технологических процессов, в результате которых происходит химическое изменение вещества, основаны на стехиометрических законах: *законе постоянства состава и законе кратных отношений*, которые выражают собой взаимное отношение атомов и молекул при их химическом взаимодействии друг с другом.

Согласно *закону постоянства состава*, любое вещество, какими бы способами его не получали, имеет вполне определенный состав.

Закон кратных отношений состоит в том, что при образовании какого-либо простого или сложного вещества элементы в молекулу последнего входят в количествах, равных или кратных их атомному весу. Если же отнести этот закон к объемам, вступающих в реакцию веществ, то он примет следующую формулировку: если вещества вступают в химическую реакцию в газообразном состоянии, то они при одинаковых условиях (Р и Т) могут соединяться только в объемах, которые соотносятся между собой как целые числа.

Пример 3.

Химический анализ природного известняка показал следующее. Из навески известняка 1.0312 г путем ее растворения, последующего осаждения иона Ca^{+2} щавелевокислым аммонием и прокаливанием осадка CaC_2O_4 получено 0.5384 г CaO , а из навески 0.3220 г путем разложения кислотой получено $68.5 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$ (приведенных к нормальным условиям). Подсчитать содержание углекислого кальция и магния в известняке, если весь кальций в нем находится только в виде CaCO_3 , а угольная кислота – в виде карбонатов кальция и магния.

Решение.

Мол. в. CaO равен 56.08, CO_2 – 44, CaCO_3 – 100.1, MgCO_3 – 84.32. Мол. объем CO_2 равен 22.26 л/моль ($22260 \text{ см}^3/\text{моль}$). По данным анализа из 100 г природного известняка получено:

$$0.5384 * 100/1.0312 * 56.08 = 0.931 \text{ мол CaO};$$

$$68.5 * 100/0.3220 * 22260 = 0.956 \text{ мол CO}_2.$$

Отсюда следует, что в 100 г известняка содержится 0.931 мол, или $0.931 * 100.1 = 93.2$ г CaCO_3 . На это количество CaCO_3 выделится при разложении 0.931 мол CO_2 . Остальные $(0.956 - 0.931) = 0.025$ моль CO_2 связаны в известняке в виде MgCO_3 . Следовательно, в 100 г известняка содержится $0.025 * 24.32 = 2.1$ г MgCO_3 .

Таким образом, природный известняк содержит: 93.2% CaCO_3 , 2.1% MgCO_3 и 4.7% пустой породы.

3 УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА

Материальный баланс любого технологического процесса или части его составляется на основании закона сохранения веса (массы) вещества:

$$\Sigma G_{\text{исх}} = \Sigma G_{\text{кон}}, \quad (3.1)$$

где $\Sigma G_{\text{исх}}$ – сумма весов (масс) исходных продуктов процесса; $\Sigma G_{\text{кон}}$ – сумма весов (масс) конечных продуктов процесса в тех же единицах измерения.

Таким образом, если в какой-либо аппарат или технологический узел поступает G_A кг продукта А, G_B кг продукта В и т.д., а в результате переработки их получается G_C кг продукта С, G_D кг продукта Д и т.д., а также если в конечных продуктах остается часть начальных продуктов А (G_A кг), В (G_B кг) и т.д., то при этом должно сохраниться равенство

$$G_A + G_B + \dots = G_A' + G_B' + G_C + G_D + \dots + \Delta G, \quad (3.1a)$$

где ΔG – производственные потери продукта.

Определение массы вводимых компонентов и полученных продуктов производится отдельно для твердой, жидкой и газообразных фаз согласно уравнению

$$G_r + G_{\text{ж}} + G_{\text{т}} = G_r' + G_{\text{ж}}' + G_{\text{т}}' \quad (3.1б)$$

В процессе не всегда присутствуют все фазы, в одной фазе может содержаться несколько веществ, что приводит к упрощению или усложнению уравнения (3.1).

При составлении полного баланса обычно решают систему уравнений (3.1) с несколькими неизвестными. При этом могут быть использованы соответствующие формулы для определения равновесного и фактического выхода продукта, скорости процесса и т. д.

Теоретический материальный баланс рассчитывается на основе стехиометрического уравнения реакции и молекулярной массы компонентов.

Практический материальный баланс учитывает состав исходного сырья и готовой продукции, избыток одного из компонентов сырья, степень превращения, потери сырья и готового продукта и т. п.

Из данных материального баланса можно найти расход сырья и вспомогательных материалов на заданную мощность аппарата, цеха, себестоимость продукта, выходы продукта, объем реакционной зоны, число реакторов, производственные потери.

На основе материального баланса составляют тепловой баланс, позволяющий определить потребность в топливе, величину теплообменных поверхностей, расход теплоты или хладагентов.

Результаты этих подсчетов обычно сводят в таблицу материального баланса.

Типовая таблица материального баланса

Приход		Расход	
Статья прихода	Количество, кг	Статья расхода	Количество, кг
Продукт А	G_A	Продукт А	G_A
Продукт В	G_B	(остаток)	
		Продукт В	G_B
		(остаток)	
		Продукт С	G_C
		Продукт Д	G_D
		Производственные потери	ΔG
Итого	G	Итого	G

Расчеты выполняю обычно в единицах массы (кг, т), можно расчет вести в молях. Только для газовых реакций, идущих без изменения объема, в некоторых случаях возможно ограничиться составлением баланса в m^3 . Материальный баланс составляется (в зависимости от условий и задания) на единицу (1 кг, 1 кмоль и т. п.) или на 100 единиц (100 кг) или на 1000 единиц (1000 кг) массы основного сырья или продукта. Очень часто баланс составляется на массовый поток в единицу времени (кг/сек), а иногда на поток, поступающий в аппарат в целом.

Расходные коэффициенты – величины, характеризующие расход различных видов сырья, воды, топлива, электроэнергии, пара на единицу вырабатываемой продукции. При конструировании аппаратов и определении параметров технологического режима задаются также условия, при которых рационально сочетаются высокая интенсивность и производительность процесса с высоким качеством продукции и возможно более низкой себестоимостью.

Себестоимостью называется денежное выражение затрат данного предприятия на изготовления и сбыт продукции. Для составления калькуляции себестоимости, т. е. расчета затрат на единицу продукции – определяют статьи расхода и в том числе расходные коэффициенты по сырью, материалам, топливу, энергии и с учетом цен на них рассчитывают калькуляцию. На практике обычно, чем меньше расходные коэффициенты, тем экономичнее процесс и соответственно тем меньше себестоимость продукции. Особенно большое значение имеют расходные коэффициенты по сырью, поскольку для

большинства химических производств 60–70% себестоимости приходится на эту статью.

Для расчета расходных коэффициентов необходимо знать все стадии технологического процесса, в результате осуществления которых происходит превращение исходного сырья в готовый продукт.

Теоретические расходные коэффициенты A_T учитывают стехиометрические соотношения, по которым происходит превращение исходных веществ в целевой продукт. Практические расходные коэффициенты $A_{пр}$, кроме этого, учитывают производственные потери на всех стадиях процесса, а также побочные реакции, если они имеют место.

Расходные коэффициенты для одного и того же продукта зависят от состава исходных материалов и могут значительно отличаться друг от друга.

4 ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ

4.1 Расчет расходных коэффициентов

Пример 1.

Определить теоретические расходные коэффициенты для следующих железных руд в процессе выплавки чугуна, содержащего 92% Fe, при условии, что руды не содержат пустой породы и примесей:

	М
Шпатовый железняк $FeCO_3$	115.8
Лимонит $2 Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	373
Гетит $2 Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$	355
Красный железняк Fe_2O_3	159.7
Магнитный железняк Fe_3O_4	231.5

М – молекулярная масса.

Решение.

$FeCO_3$

Из 1 кмоль $FeCO_3$ можно получить 1 кмоль Fe или из 115.8 кг $FeCO_3$ – 55.9 кг Fe. Отсюда для получения 1 т чугуна с содержанием Fe= 92% (масс) необходимо

$$1 * 0.92 * 115.8 / 4 * 55.9 = 1.9 \text{ т}$$

Аналогично находим значения теоретических расходных коэффициентов для других руд:

$2 Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$

$$1 * 0.92 * 355 / 4 * 55.9 = 1.45 \text{ т}$$

$2 Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$

$$1 * 0.92 * 159.7 / 2 * 55.9 = 1.33 \text{ т}$$

Fe_3O_4

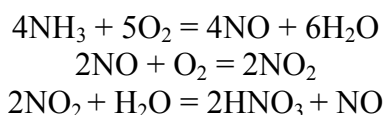
$$1 * 0.92 * 231.5 / 3 * 55.9 = 1.28 \text{ т.}$$

Пример 2.

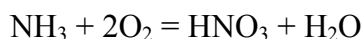
Определить количество аммиака, требуемое для производства 100000 т в год азотной кислоты и расход воздуха на окисление аммиака ($\text{м}^3/\text{ч}$), если цех работает 355 дней в году, выход оксида азотах $x_1 = 0.97$, степень абсорбции $x_2 = 0.92$, а содержание аммиака в сухой аммиачно-воздушной смеси – 7.13%.

Решение.

Окисление аммиака является первой стадией получения азотной кислоты из аммиака. По этому методу аммиака окисляется кислородом воздуха в присутствии платинового катализатора при $800-900^{\circ}\text{C}$ до оксидов азота. Затем, полученный оксид азота окисляется до диоксида азота, а последний поглощается водой с образованием азотной кислоты. Схематично процесс можно изобразить следующим уравнением



Для материальных расчетов можно в первом приближении записать суммарное уравнение этих трех стадий в виде



Мол. масса NH_3 – 17, HNO_3 – 63.

Необходимое количество аммиака для получения 100000 т HNO_3 с учетом степени окисления и степени абсорбции составит

$$100000 * 17/63 * 0.97 * 0.92 = 30300 \text{ т}$$

Расход аммиака составит

$$1000 * 30300/355 * 24 = 3560 \text{ кг/ч}$$

Объем аммиака составит

$$3560 * 22.4/17 = 4680 \text{ м}^3$$

Расход воздуха ($\text{м}^3/\text{ч}$), требуемый для окисления (в составе аммиачно-воздушной смеси) будет равен

$$4680 \cdot (100 - 11.5)/11.5 = 36000 \text{ м}^3$$

где 11.5 – содержание аммиака в смеси (%об.), т. е.

$$(7.13/17) * 100 / ((7.13/17) + (92.87/29)) = 11.5$$

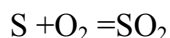
4.2 Составление материальных балансов необратимых химико-технологических процессов

Пример 3.

Составит материальный баланс печи для сжигания серы производительностью 60 т/сутки. Степень окисления серы 0.95 (остальная сера возгоняется и сгорает вне печи). Коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1.5$. Расчет следует вести на производительность печи по сжигаемой сере в кг/ч.

Решение.

Процесс горения серы описывается уравнением реакции



производительность печи

$$60/24 = 2.5 \text{ т/ч} = 2500 \text{ кг/ч серы}$$

Количество окисленной до SO_2 серы

$$2500 * 0.95 = 2375 \text{ кг}$$

Осталось в виде паров неокисленной серы

$$2500 - 2375 = 125 \text{ кг}$$

Израсходовано кислорода на окисление

$$V_{O_2} = 2375 * 22.4/32 = 1670 \text{ м}^3$$

С учетом коэффициента избытка α

$$1670 * 1.5 = 2500 \text{ м}^3 \text{ или } 2500 * 32/22.4 = 3560 \text{ кг } O_2$$

С кислородом поступает азота

$$V_{N_2} = 2500 * 79/21 = 9450 \text{ м}^3 \text{ или } 9450 * 28/22.4 = 11800 \text{ кг}$$

Образовалось в результате реакции диоксида серы

$$2375 * 64/32 = 4750 \text{ кг}$$

или

$$V_{SO_2} = (4750/64) * 22.4 = 1675 \text{ м}^3$$

Осталось неизрасходованного кислорода

$$1670 * 0.5 = 835 \text{ м}^3 \text{ или } (835/22.4) * 32 = 1185 \text{ кг}$$

Полученные данные сводим в таблицу

Материальный баланс печи для сжигания серы

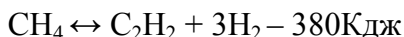
Приход			Расход		
Исходное вещество	кг	м ³	продукт	кг	м ³
S	2500		S	125	
O ₂	3560	2500	SO ₂	4750	1670
N ₂	11800	9450	O ₂	1185	835
			N ₂	11800	9450
Итого:	17860	11950	Итого:	17860	11955

Пример 4.

При электрокрекинге природного газа, содержащего 98%(об) CH₄ и 2%(об) N₂, в газе, выходящем из аппарата содержится 15% ацетилена. Рассчитать материальный баланс процесса на 1000м³ исходного природного газа без учета побочных реакций.

Решение.

Получение ацетилена из газообразных углеводородов осуществляется при 1200-1600⁰С:



Процесс происходит в электродуговых печах при 1600⁰С и линейной скорости газа 1000 м/с.

В 1000 м³ природного газа содержится: CH₄ – 980 м³, N₂ – 20 м³. Процесс идет с изменением объема; при полном превращении метана в ацетилен и в продукционной смеси должно содержаться 25% ацетилена. Так как по условию в продуктах реакции содержится 15% ацетилена, значит имеет место неполное разложение метана.

Обозначим количество превращенного метана (м³) через x. Тогда состав смеси, выходящей из печи, можно представить следующим образом:

CH ₄	980 – x
C ₂ H ₂	x/2
H ₂	3/2x
N ₂	20
Итого:	(1000 + x) м ³

По условию количество ацетилена в газе, выходящем из печи, составляет 15%, т. е.

x/2.....	15%
(1000 + x).....	100%

Решая уравнение, получим

$$(x/2) * 100 / (1000 + x) = 15, \text{ т.е. } x = 450 \text{ м}^3 \text{ и состав газа после крекинга}$$

будет следующим:

C ₂ H ₂	x/2 = 215 м ³ ;	CH ₄	980 – x 550 м ³ ;
H ₂	3/2x = 645 м ³ ;	N ₂	20 м ³

Результаты расчетов сведены в таблицу

Материальный баланс печи крекинга (на 1000 м³ природного газа)

Приход				Расход			
Исходное вещество	м ³	кг	% (об)	продукт	м ³	кг	% (об)
CH ₄	980	695	98	C ₂ H ₂	215	248	15.0
N ₂	20	25	2	CH ₄	550	388	38.5
				H ₂	645	58	45
				N ₂	20	25	1.5
Итого:	1000	720	100	Итого:	1430	719	100

Пример 5.

На кристаллизацию поступает 5000 кг 96%-го раствора (плава) аммиачной селитры. Готовый продукт (аммиачная селитра) содержит 99.8% NH₄NO₃. Составить материальный баланс процесса кристаллизации.

Решение.

Количество безводной селитры NH₄NO₃ в первоначальном растворе

$$5000 * 0.96 = 4800 \text{ кг};$$

Количество влаги в этом продукте

$$5000 - 4800 = 200 \text{ кг};$$

Количество готового продукта, полученного после кристаллизации

$$4800 * 0.998 = 4810 \text{ кг}$$

Количество влаги в готовом продукте

$$4810 - 4800 = 10 \text{ кг};$$

Количество влаги, удаленной в виде паров во время кристаллизации

$$200 - 100 = 190 \text{ кг}$$

Результаты подсчетов сводим в таблицу

Материальный баланс процесса кристаллизации аммиачной селитры

Приход		Расход	
Статья прихода	Количество, кг	Статья расхода	Количество, кг
Раствор селитры (плав). В нем: а) NH ₄ NO ₃ 4800кг б) влаги 200 кг	5000	Готовый продукт (селитра). В нем: а) NH ₄ NO ₃ 4800кг б) влаги 10 кг Пары воды из раствора селитры	4810 190
Итого:	5000	Итого:	5000

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ**Задание №1.**

Аккумуляторную кислоту, содержащую 92.5% H_2SO_4 , нужно разбавить водой до содержания в ней 28.5% H_2SO_4 . Сколько нужно взять воды на 100кг разбавляемой кислоты?

Задание № 2.

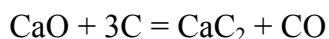
Сколько нужно взять купоросного масла концентрации 96% H_2SO_4 и серной кислоты концентрации 64% H_2SO_4 , чтобы получить 2800 кг 92-процентной кислоты?

Задание №3.

Определить расходные коэффициенты в производстве карбида кальция (технического), имеющего по анализу следующий состав: CaC_2 –78%, С –3%, прочие примеси – 4%.

Расчет следует вести на 1 т технического продукта.

Карбид кальция получается согласно уравнения:



Известь содержит 96.5% CaO . Содержание в коксе: золы –4%, летучих – 4%, влаги – 3%.

Задание №4.

Рассчитать расходный коэффициент для природного газа, содержащего 97% (об) метана, в производстве уксусной кислоты (на 1 т) из ацетальдегида. Выход ацетилена из метана составляет 15% от теоретически возможного, ацетальдегида из ацетилена –60%, а уксусной кислоты из ацетальдегида 90% (масс).

Задание №5.

Составить материальный баланс отделения окисления аммиака на 1 т азотной кислоты. Степень окисления аммиака до оксида азота 0.97 и до азота 0.03; оксида азота до диоксида азота –1.0 и степень абсорбции 0.92. Содержание аммиака в сухой аммиачно-воздушной смеси 7.13%. Воздух насыщен парами вода при 30⁰С. Относительная влажность 80%.

Задание №6.

На упаривание поступает 9200 кг/ч 56-процентного раствора аммиачной селитры. После упаривания из выпарного аппарата выводится 5350 кг/ч раствора с концентрацией 96% NH_4NO_3 . Составить материальный баланс процесса упаривания.