

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль)/ специализация)

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему: «Оптимизация процесса получения карбида кальция»

Студент

Д. Д. Давлатова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент И. В. Цветкова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой : д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Тольятти 2019

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа \_46\_ с., \_\_6\_ рисунков, \_\_\_6\_ таблиц, использовано \_27\_ источников, \_6\_ л. графического материала.

ОКСИД КАЛЬЦИЯ, КОКС, КАРБИД КАЛЬЦИЯ, ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАВКА, ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ.

Объектом исследования является электрохимическая печь, где осуществляется плавка оксида кальция с коксом с получением карбида кальция.

Цель работы – оптимизация процесса получения карбида кальция за счет внедрения эмиссионного метода анализа исходного сырья.

Графическая часть выполнена на 5 листах и включает химические реакции процесса получения карбида кальция, схему электрохимической ванны, график «Диаграмма состояния  $\text{CaO} - \text{CaC}_2$ », таблицу материального и теплового баланса.

В теоретической части рассмотрены способы получения карбида кальция, достоинства и недостатки каждого метода, физико-химические основы процесса, эмиссионный метод анализа сырья, проведен патентный поиск.

В ходе выполнения работы предложена схема оптимизации аналитического контроля сырья путем внедрения эмиссионного метода анализа оксида кальция.

Проведены расчеты материального и энергетического балансов реактора –электрохимической ванны.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 2016 и представлена на электронном носителе.

## ABSTRACT

Final qualifying work \_46\_ p., \_\_6 drawings, \_\_6\_ tables, used \_27\_ sources, \_\_6 l. graphic material.

The object of the research is an electrochemical furnace where smelting of calcium oxide with coke is carried out to produce calcium carbide.

The aim of the work is to optimize the process of obtaining calcium carbide by introducing an emission method for analyzing the feedstock.

The graphic part is made on 5 sheets and includes chemical reactions of the process of calcium carbide production, an electrochemical scheme baths, graph “CaO - CaC<sub>2</sub> state diagram”, table of material and heat balance.

In the theoretical part, the methods for producing calcium carbide, the advantages and disadvantages of each method, the physicochemical principles of the process, the emission method for analyzing raw materials, and a patent search were conducted.

In the course of the work, a scheme was proposed for optimizing the analytical control of the raw material I by introducing an emission method for analyzing calcium oxide.

The material and energy balances of the reactor – electrochemical bath were calculated.

Graduation qualification work performed in a text editor Microsoft Word 2016 and presented on electronic media.

## Содержание

Введение.....	6
1. Теоретическая часть.....	7
1.1 Литературный обзор .....	7
1.2 Физико-химические основы процесса спекания.....	11
1.2.1 Состав известников.....	11
1.2.2 Производство ацетилена из карбида кальция. ....	15
1.3 Атомно-эмиссионная спектроскопия.....	16
1.4. Патентный поиск.....	18
2. Технологическая часть .....	22
2.1. Характеристика сырья и готовой продукции .....	22
2.2 Требования к выпускаемому карбиду кальция.....	23
2.3 Описание технологической схемы.....	25
2.4 Аналитический контроль методом эмиссионной спектроскопии.....	26
2.4.1 Интенсивность спектральных линий .....	26
2.4.2 Конструкция спектральных приборов .....	28
2.4.4 Количественный спектральный анализ .....	30
3. Расчетная часть.....	33
3.1 Материальный баланс реакционного узла .....	33
3.2 Энергетический баланс реактора .....	35

3.3 Расчёт карбидной печи .....	39
Заключение .....	42
Список используемых источников.....	43

## Введение

Карбид кальция производится путем плавления кокса и обожженной извести в электрических печах. Полученный расплав карбида кальция выпускают из печи в специальные формы – изложницы, где при охлаждении он затвердевает. Получаемый технический карбид кальция содержит до 80% химически чистого карбида кальция, остальное составляют примеси – негашеная известь, углерод, кремнекислота и другие.

Карбид кальция является сырьем для производства ацетилена. В связи с тем, что карбид кальция легко поглощает атмосферную влагу и разлагается с выделением ацетилена, который образует взрывчатую смесь с воздухом, он хранится и транспортируется в герметически закрытых бочках или банках из листа мягкой стали, снабженных герметичной крышкой и резиновая прокладка. Широко применяется в странах, не имеющих углеводородные источники, таких как Армения, Таджикистан

Карбид кальция также используется в производстве цианамиды кальция, из которого получают удобрения, карбидно-мочевинного регулятора роста растений из порошкообразного карбидного реагента Кроме того, ацетилен, полученный из карбида кальция, идет на производство винилхлорида, акрилонитрила, кислоты, этилена, хлорированного ацетилена, искусственной смолы, ацетона, стирола.

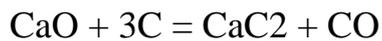
Целью данной работы – является оптимизация процесса получения карбида кальция за счет внедрения эмиссионного метода анализа исходного сырья.[1-5]

- Задачи работы: - изучить процесс получения карбида кальция;
- рассчитать материальный и энергетический баланс реактора;
  - рассчитать размеры реактора – электрохимической ванны;
  - представить метод эмиссионного анализа сырья - оксида кальция;
  - провести оптимизацию аналитического контроля сырья.

## 1. Теоретическая часть

### 1.1 Литературный обзор

Карбид кальция (карбонат кальция, ацетилид кальция) -  $\text{CaC}_2$  - чистое белое впервые был получен в 1862 году Фридрихом Вёлером путем нагрева сплава цинка и кальция с углем. В настоящее время смесь оксида кальция и кокса прокаливают в электропечах (температура 1900–1950 °С).



Полученный таким образом технический карбид кальция из-за загрязнения углем и другими красящими примесями имеет грязно-серый цвет. Он также содержит примеси фосфидов и сульфида кальция, в результате чего такой карбид кальция и полученный из него ацетилен имеют неприятный запах. Этот способ относится к производству карбида кальция, используемого преимущественно для получения ацетилена [10].

Известен также промышленный способ производства карбида кальция путем плавки электрической шихты, приготовленной из механической смеси обожженной кальциевой извести с углеродом. Однако из-за малой активной поверхности взаимодействующих компонентов процесс получения карбида кальция весьма длительный и энергоёмкий [14].

Известен также способ получения карбида кальция путём плавки смеси извести и кокса, по которому с целью интенсификации процесса в реакционной пространстве электродуговой печи через полые электроды подают углеводородное сырьё в газообразной, жидкой или твердой фазе. При взаимодействии углеводородов с накаливаемой до 2000-2500 °С поверхностью расплава последние расщепляются с выделением дополнительного количества углерода, что позволяет ускорить процесс плавки. Недостатками способа являются большая длительность процесса из-за незначительной поверхности контакта реагирующих компонентов, большие энергетические затраты, обусловленные высокотемпературным расщеплением

углеводородов  $2500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также невозможность использования побочных продуктов технологического процесса (смесь сажи, водорода, ацетилена) [15].

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ получения карбида кальция путем науглероживания окиси кальция коксовым углеродом при  $700\text{-}1500^{\circ}\text{C}$  и последующей плавкой полученной смеси до образования карбида кальция. Процесс науглероживания ведут в несколько стадий:

а) приготовление мелкодисперсной водно-битумной эмульсии:

б) смешивание окиси кальция с полученной эмульсией до образования гидроокиси кальция, пропитанной битумом, и сушка её:

в) нагрев полученной смеси в кипящем слое при  $700\text{-}1500^{\circ}\text{C}$  - до образования окиси кальция, науглероженной коксовым углеродом. Процесс плавки окиси кальция, пропитанной указанным образом углеродом, ведут в карбидных печах до образования карбида кальция.

Однако указанный способ многостадийен и сложен в аппаратурном оформлении (эмульгатор, смеситель, нагрев в кипящем слое). Кроме того, получаемый в процессе науглероживания побочный продукт реакционной газ, не может быть использован как целевой продукт, так как наряду с водородом содержит значительное количество других примесей [16].

Для упрощения процесса получения карбида кальция с одновременным получением производственного водорода предложено окись кальция предварительно науглероживают при  $700\text{-}1500^{\circ}\text{C}$  углеродом углеводородов в газовой фазе при объемной скорости их подачи  $100\text{-}400 \text{ час}^{-1}$  через слой окиси кальция, нагретой до температуры процесса науглероживания. В качестве углеводородов используют такие, молекулы которых содержат 22-25% водорода. Полученный таким образом угле известковый материал плавят в карбидной печи известным способом.

Отличительными признаками способа является то, что науглероживание окиси кальция производят углеродом углеводородов в газовой фазе при объемной скорости их подачи через слой окиси кальция, нагретой до температуры процесса науглероживания,  $100-400\text{час}^{-1}$ , а в качестве углеводородов используют углеводороды с содержанием водорода в молекуле 22-25%.

Этот способ позволяет получить также второй товарный продукт водород, содержание которого в реакционном газе составляет до 92-95%. [8].

Технология получения карбида кальция по данному способу состоит в следующем. Нагретую до  $700-1500^{\circ}\text{C}$  обожженную известь (окись кальция) различного гранулометрического состава (2-5-10-...100мм) в слое, например, в реакторе, пропитывают углеводородами в газовой фазе (например, природным газом, попутными газами нефтедобычи или нефтепереработки) при объемной скорости подачи  $100-400\text{час}^{-1}$  через слой окиси кальция, нагретой до температуры процесса науглероживания при давлении ниже или немного выше атмосферного. В этих условиях происходит термическое разложения углеводородов на пироуглерод (углерод графитовой структуры) и водород, отложение образовавшегося углерода на поверхности открытых пор, имеющих в зернах окиси кальция и на поверхности этих зерен. Этим обеспечивается большая активная поверхность реагирующих компонентов. Объемная скорость подачи углеводородов  $100-400\text{час}^{-1}$  является оптимальной, поскольку при большой скорости происходит расщепление углеводородов до сажи, которая уносится отходящим реакционным газом, ухудшая его качество и увеличивая расход исходного сырья. Полученный таким образом угле известковый материал смешивают с недостающим для реакции количеством углерода, загружают в карбидную печь и плавят известным способом до получения карбида кальция. С целью увеличения содержания водорода в реакционном газе (до 96%), процесс

науглероживания ведут при 1050-1200°C и используют углеводороды в газовой фазе с содержанием водорода 22-25 мас. % их молекулы.

Пример 1. Комовую известь с исходным данным, приведенным в таблице нагревают до 1050°C в реакторе с внешним нихромовым нагревателем, при этом комовую известь приготавливают в местных известняков кл. "В".

Содержание СаО+MgO, Вес. %	Поверхность М <sup>2</sup>	Уд. Вес г/см <sup>3</sup>	Объем Пор, См <sup>3</sup> /г	Пористость %	Фракционный состав загрузки, мм
78,7	1,47	1,529	0,326	49,85	3 5 8 15
					20 20 20 40

Отношение высоты слоя к диаметру загрузки 3:1. Через нагретый слой в течение 3 ч подают углеводородный газ следующего состава, об %:

H<sub>2</sub> -66, CH<sub>4</sub>-31, CO-1,3, N-1,79 с объемной скоростью 270<sup>-1</sup> час при избыточном давлении 20-30 мм.рт.ст . Для устранения потерь углерода на его газификацию с парами воды, имеющийся в сырье, углеводороды перед подачей осушивают поглотителями. Весовое количество поданного за 3 ч углеводородного сырья составило 117 вес. % на 100 вес. % извести. Привес пироуглерода к весу извести составил 53,4 вес.%. Полученный реакционный газ содержит до 92% водорода. Науглероженную таким образом окись кальция затем плавят известным способом в карбидной печи.

Благодаря использованию углеводородов в газовой фазе для науглероживания окиси кальция в указанных условиях значительно сокращена многостадийность процесса науглероживания и упрощено его аппаратное оформление. Кроме того, в качестве побочного продукта получают реакционный газ с высокой концентрацией водорода, который

применяется в металлургической, химической и др. отраслях промышленности[9].

## **1.2 Физико-химические основы процесса спекания**

В промышленности технический карбид кальция получают восстановлением прокаленной извести с помощью угля (кокса) при 1600°C. Протекает следующая эндотермическая реакция:  $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$  - 451,5 кДж / моль. Энергия Гиббса реакции восстановления, Дж / моль, аппроксимируется следующим уравнением:

$$G_p = 466550 - 229,6$$

Процесс получения карбида энергозатратен, поэтому осуществляется в рудно-термических печах. В таких печах нагрев осуществляется за счет тепла, выделяемого при прохождении электрического тока через слой заряженной смеси, расплава, а также за счет тепла, генерируемого электрической дугой. Карбидные печи работают как дуговые печи и печи сопротивления.

Наиболее важной характеристикой технического карбида является температура плавления. На практике технический продукт получают с температурой плавления значительно ниже температуры плавления чистого соединения. Это позволяет получить его в расплавленном состоянии, что технологически более оправдано [15,16.] Чтобы получить качественный продукт, необходимо использовать оригинальные известняки высокого качества.

### **1.2.1 Состав известняков.**

В таблице 2 приведены требования к составу известняков, используемых для производства технического карбида кальция. Крупность известняка должна составлять 90...180 мм. Обжиг ведется в шахтных печах, поэтому известняки должны быть достаточно плотными и прочными (обычно не менее 15 МПа).

Шихта для получения карбида кальция состоит из негашеной извести, антрацита или кокса.

Таблица 2. Состав известняков для производства карбида кальция

Состав	Массовая доля соединений по сортам, %		
	Первый	Второй	Третий
CaO	54,5	53,5	53,0
MgO	0,8	1,0	1,2
SiO <sub>2</sub>	1,0	1,5	2,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	1,2	12,5
S	0,08	0,1	0,12

Скорость образования карбида зависит от ряда факторов:

- физико-химических свойств извести;
- углеродистого материала (плотность, реакционная способность, размер кусков, наличие примесей и т. д.);
- электрических параметров печи (температурного режима, режима сливов);
- условий эксплуатации[17]

В рудоплавильной печи происходит реакция между расплавом CaC<sub>2</sub>-CaO и твердым углеродом. Для улучшения однородности загрузки и улучшения взаимодействия реагентов сырье измельчают до определенного размера перед загрузкой в печь - известь 5 ... 50 мм, сырье, содержащее углерод, до 2 ... 30 мм. , Затем измельченный материал смешивают в определенных пропорциях. Размеры загружаемых кусков, равномерность их измельчения и качество перемешивания оказывают большое влияние на скорость и полноту взаимодействия реагентов [18].

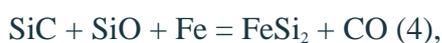
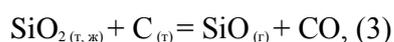
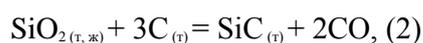
Расплавленный карбид кальция выделяется из печи при температуре 1800 ... 2000 ° С в специальных формах - кристаллизаторах. Замороженный карбид кальция измельчается и сортируется на кусочки определенных размеров. Состав карбида кальция и размеры кусков должны соответствовать ГОСТ 1460–85.

В табл. 3 показывает средний состав технического карбида кальция.

Таблица 3. Состав технического карбида кальция.

Состав	Массовая доля%
CaC <sub>2</sub>	74,6
CaO	17,3
MgO	0,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5
S	0,2
C	1,0
Fe <sub>x</sub> -Si <sub>y</sub> , Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	4,0

В состав известняка всегда входит небольшое количество оксидов железа и кремния. Поэтому в печи наряду с реакцией образования карбида кальция происходят реакции восстановления железа и кремния с образованием ферросилиция. Во время работы печи раз в 10 дней расплав накопленного ферросилиция сливается. Образование ферросилицидов представлено уравнениями 1-5.



Для получения высококачественного карбида кальция необходимо, чтобы все сырье соответствовало указанным требованиям (по составу и физическим свойствам). Температура плавления технического продукта зависит от содержания примеси в нем, особенно оксид кальция. Определение температуры плавления сплавов CaC<sub>2</sub> с CaO показало отсутствие твердых растворов в этой системе с одной эвтектикой (рис. 1). Замена чистого CaC<sub>2</sub>

техническим продуктом (8% CaO) не меняет природу диаграммы плавления, но температура плавления эвтектики на 50 ... 150 градусов ниже, чем для чистых компонентов.

Как видно из рис.1, в системе имеется эвтектика с температурой плавления 2200 К для чистого карбида кальция и 2030 К – для технического продукта.

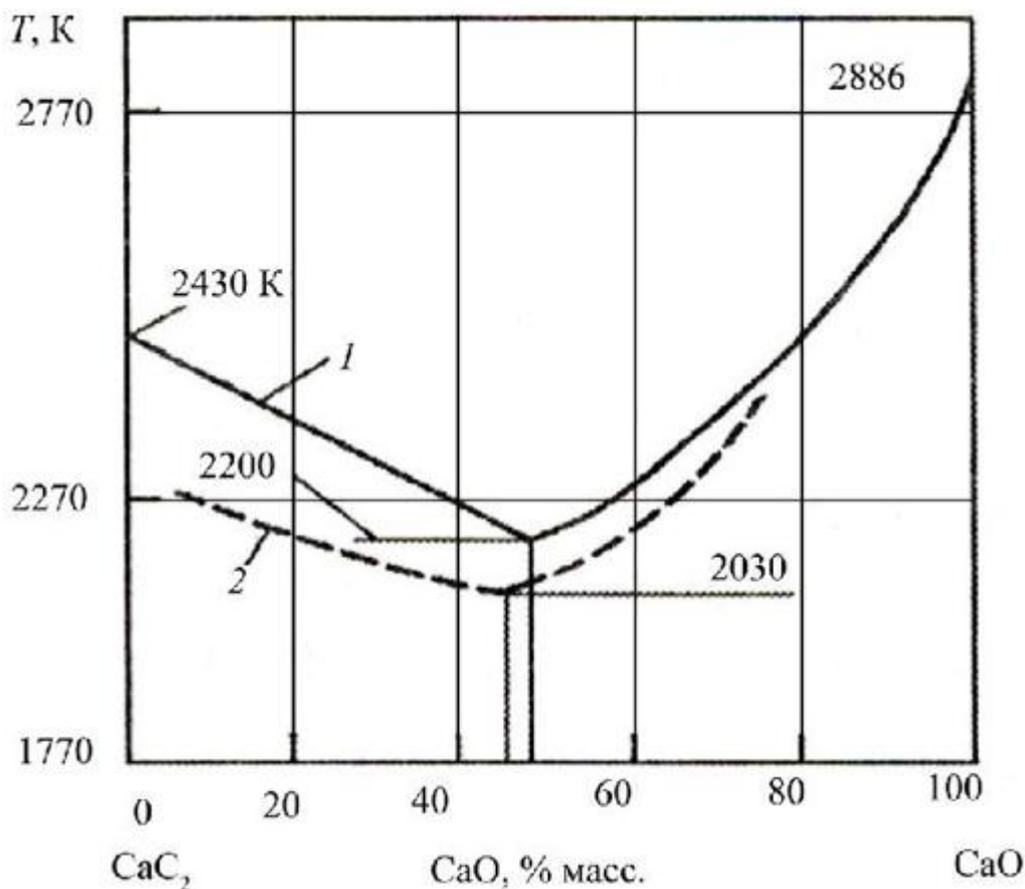


Рис.1 Диаграмма состояния CaO – CaC<sub>2</sub>

1- чистый CaC<sub>2</sub>. 2- технический CaC<sub>2</sub>.

На температуру плавления карбида кальция оказывают влияние не только содержание обожженной извести, но и других примесей, такие как оксиды алюминия и магния.

### 1.2.2 Производство ацетилена из карбида кальция.

В значительных количествах карбид кальция используется для производства ацетилена, а также для производства цианмида кальция, из которого получают удобрения и соединения цианидов. Карбид кальция с водой реагирует уже при обычной температуре, а при нагревании – с водородом, азотом, серой, фосфором, спиртом и т.д. При взаимодействии с водой даже на холоде карбид кальция разлагается с бурным выделением ацетилена и большого количества тепла:



Высокий термический эффект реакции разложения карбида создает опасность сильного перегрева. Без отвода тепла при взаимодействии стехиометрических количеств карбида кальция и воды реакцию массу нагревают до 700 ... 800 ° С. При недостаточном охлаждении в присутствии воздуха операция закалки может вызвать взрыв. По соображениям безопасности, процесс должен проводиться со значительным избытком воды. Теоретически для разложения 1 кг карбида требуется 0,56 дм<sup>3</sup> воды, на практике это количество составляет от 5 до 20 дм<sup>3</sup> на килограмм карбида.

Из 1 кг чистого карбида теоретически должно быть получено 0,406 кг (372 дм<sup>3</sup>) ацетилена. Однако действительный выход ацетилена из 1 кг технического карбида не превышает 280 дм<sup>3</sup> и зависит как от чистоты, так и от размера кусков исходного продукта. С увеличением размеров кусков карбида выход ацетилена увеличивается, однако скорость разложения карбида с увеличением размеров кусков уменьшается, т.е. увеличивается длительность его разложения.

Установлены следующие размеры (грануляция) кусков карбида кальция: 2×8; 8×15; 15×25; 25×80. Технический карбид кальция содержит до 80 % химически чистого карбида кальция, остальное составляют примеси — негашеная известь, углерод, кремнекислота и другое [19].

### 1.3 Атомно-эмиссионная спектроскопия

Атомно-эмиссионная спектроскопия имеет долгую историю. Качественные применения, основанные на цвете пламени, использовались при выплавке руд уже в 1550 году и были более полно разработаны около 1830 года с наблюдением атомных спектров, генерируемых излучением пламени и искровым излучением. Количественные применения, основанные на атомной эмиссии от электрической искры были разработаны Локером в начале 1870 года, а количественные применения, основанные на эмиссии пламени, были впервые предложены Лундегардом в 1930 году. Атомная эмиссия на основе эмиссии из плазмы была введена в 1964 году.

Для каждого элемента характерен свой индивидуальный спектр излучения, получаемый при возбуждении атомов этого элемента. Излучению свойственна определенная длина волны, а его спектр представляет собой набор спектральных линий, расшифровка которых используется для определения состава пробы и концентрации в ней определенного элемента.

Метод эмиссионной спектроскопии заключается в возбуждении атомов элементов (с помощью повышения температуры или использования эл. тока) и регистрации спектра его излучения. В случае исследования жидкой или твердой пробы ее предварительно сжигают (или испаряют).

Полученные спектры излучения могут быть использованы для качественного анализа. В данном случае спектральные линии подвергаются расшифровке. А также для количественного анализа – определения концентрации элемента в исследуемом образце путем сравнения интенсивности линий спектра с элементом сравнения.

С целью передачи количества энергии, необходимого атому для перехода в возбужденное состояние, возможно применение пламени, электрической дуги, искры, разряда (импульсного или электровакуумного).

Пламя, температура которого достигает  $3000^{\circ}\text{C}$ , применимо при анализе щелочных и щелочноземельных элементов, характеризующихся низкими потенциалами возбуждения.

Дуги постоянного и переменного тока вызывают нагрев атомов исследуемых элементов до температуры  $7000^{\circ}\text{C}$ . Такие условия подходят для анализа большинства элементов, особенно диэлектриков.

Искры высокого напряжения позволяет разогреть образец до температуры  $15000^{\circ}\text{C}$ . Такая температура применима для элементов с низким потенциалом возбуждения.

Импульсный и электровакуумные разряды могут быть применены для возбуждения атомов элементов инертных газообразных веществ.

Регистрация спектральных линий может быть осуществлена визуально – путем наблюдения видимого спектра, а также с помощью применения фотографического анализа, т.е. получения и дальнейшей расшифровки полученного спектра.

## 1.4. Патентный поиск

Таблица 2. Результаты патентного поиска.

1. Страна публикации, регистрационный номер, вид документа; 2. Номер заявки.	Классификационный индекс	1. Дата подачи заявки; 2. Дата регистрации; 3. Дата публикации патента.	Страна публикации; Заявитель (патентообладатель).	Авторы	Название изобретения; Цель и сущность изобретения
RU 2491529 C1 2011150639/05	G01N1/40(2006.01) G01N27/62(2006.01)	1. 30.12.2009 2. 30.12.2009 3. 02.12.2010	Нуктек Компани Лимитед	- ПЭН Хуа - ЛИНЬ Цзинь - ХЭ Вэнь - ЧЖАН Янтянь ВАН Яосин - ЦЗЯО Пэн - ЛИ Хуэй - ЧЖАН Чжунся	Способ анализа для детектора микропримесей, предлагаемый в настоящем изобретении, может также включать стадию непрерывного накопления, обработки и анализа пробы. Иначе говоря, проба непрерывно накапливается, обрабатывается и анализируется при непрерывной подаче пробы в десорбционную камеру и непрерывном выпуске газа, захватывающего пробу
RU 2293706 C2 20044123519/15	C01B31/32(2006.01) F23G5/027(2006.01) B09B3/00(2006.01)	1. 26.07.2004 2. 26.07.2004 3. 27.01.2006	ООО ГИПРОХИ М- ТЕХНОЛОГ (RU)	-Реутович Леонид Никифорович - Арлиевский Михаил Павлович - Аверьянова Надежда	Способ получения карбида кальция Способ получения карбида кальция путем плавления в электротермической печи извести и углеродистого восстановителя, в качестве которого используют продукты пиролиза твердых бытовых отходов, отличающийся тем, что берут продукты пиролиза с содержанием летучих 4-10мас.% и зольностью не выше 6 мас.% и плавление ведут в режиме печи сопротивления при удельной плотности тока на электроде 1,5-2,0 А/см <sup>2</sup> с использованием полых электродов.

				Александр вна	
RU 2516541	C01F11/00		Научно-производственная «Примор-Карбида» (ООО «приморкарбид»)	Жуков Анатолий Васильевич Жукова Юлия Анатольевна Звонарев Михаил Иванович Хисматулина Анна Михайловна	Изобретение может быть использовано в химической промышленности. Установка для получения карбида кальция включает реактор с корпусом в виде герметичной цилиндрической вертикальной емкости, верхний торец которой снабжен соосным с ней загрузочным каналом (3). Донная часть (2) корпуса выполнена конической и снабжена выпускным патрубком (12). Верхний торец загрузочного канала (3) снабжен герметичной крышкой, на которой установлен плазмотрон (18), формирующий плазменный шнур (21), ориентированный вниз в зазор между кромками (22) пересыпных полок (7). Полость загрузочного канала (3) сообщена с источником диоксида углерода (6) и источником сырьевой смеси (4), который сообщен с источником угля (15) и известняка (16). Источник угля (15) посредством дополнительного канала подачи угля (29) сообщен с загрузочным каналом (3). Ниже нижней кромки загрузочного канала (3) соосно с корпусом реактора и вдоль него на разной высоте установлены верхняя (10) и нижняя (11) электромагнитные катушки. Верхняя (10) электромагнитная катушка закреплена на поверхности поворотной платформы (13) и снабжена приводом (14) ее поворота относительно основания (27), а нижняя (11) электромагнитная катушка установлена вблизи донной части (2) корпуса реактора. Пространство верхней части (1) корпуса реактора сообщено

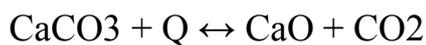
					газоотводящими каналами (23, 24) с газоразделительным блоком (25), выходы которого газопроводами подачи диоксида углерода и оксида углерода сообщены соответственно с источником диоксида углерода (6) и реактором синтеза углекислоты (26).
RU 2373178	C01B31/20 C01B31/32 C04B2/02 C07C11/24 C07C17/10 C07C29/03 C07C29/04 C07C31/08 C07C31/20 C07C45/26 C07C49/08		Жуков Анатолий Васильевич Звонарев Михаил Иванович	Жуков Анатолий Васильевич Жукова Юлия Анатолевн а Звонарев Михаил Иванович	Способ переработки углекарбонатного минерального сырья Изобретение относится к способу переработки углекарбонатного минерального сырья, включающему обжиг известняка в реакторе с получением окиси кальция, производство карбида кальция реакцией части окиси кальция, полученной при обжиге известняка, с углеродом, контактирование части объема полученного карбида кальция с водой с получением ацетилена и едкого кальция, контактирование газообразных отходов процесса обжига известняка с водой для получения угольной кислоты, при этом для обжига известняка используют тепло, получаемое сжиганием части объема ацетилена, получаемого из части объема карбида кальция. При этом, по крайней мере, часть полученного ацетилена используют для синтеза этанола и/или дихлорэтана, и/или этиленгликоля, и/или ацетона, при этом в процессе синтеза этанола и/или дихлорэтана ацетилен вводят в реакцию с водородом в присутствии палладия в качестве катализатора, после чего, по меньшей мере, часть синтезированного материала $C_2H_4$ вводят в реакцию с парами воды с получением этанола и/или в реакцию с хлором с получением дихлорэтана, кроме того, по меньшей мере, часть

					<p>полученного ацетилена подвергают гидролизу с получением этиленгликоля, кроме того, при синтезе ацетона часть полученного ацетилена вводят в реакцию с парами воды, причем водород, получаемый при этом, используют в упомянутых процессах синтеза этанола и/или дихлорэтана и/или сжигают в процессе обжига, при этом диоксид углерода, получаемый при синтезе ацетона, используют в процессе получения угольной кислоты. Изобретение направлено на расширение спектра получаемых товарных продуктов и исключение появления техногенных отходов. 3 з.п. ф-лы, 1 ил.</p>
--	--	--	--	--	--

## 2. Технологическая часть

### 2.1. Характеристика сырья и готовой продукции

Исходным сырьем для производства карбида кальция является негашеная известь, антрацит или кокс. Чтобы получить высококачественный карбид кальция, необходимо, чтобы все сырье соответствовало заданным требованиям по составу и физическим свойствам. Содержание примесей в сырье строго ограничено. Известь негашеная (CaO), необходимая для производства карбида кальция, получается термическим разложением (обжигом) измельченного и отсортированного известняка (CaCO<sub>3</sub>). При температуре 1100-1200 °С известняк разлагается до оксида кальция, то есть негашеной извести и диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), в соответствии со схемой:



Теоретически на декарбонизацию 1 кг CaCO<sub>3</sub> расходуется 1790 кДж. В пересчете на 1 кг получаемого при этом CaO затраты равны 3190 кДж. Основным оборудованием в производстве негашеной извести является печь обжига. В настоящее время наибольшее распространение получили два вида печей – шахтные и вращающиеся (роторные). Во вращающейся печи процесс обжига продолжается порядка шести часов; в шахтной печи кальцинация занимает около 24-36 часов. В производстве негашеной извести для получения карбида кальция используют только чистые известняки мелкокристаллического равномерно зернистого строения следующего состава (в %)[9].:

CaCO<sub>3</sub>.....> 96

MgO.....< 0,6

SiO<sub>2</sub>.....< 2,0

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....< 1,0

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....< 0,05

S.....< 0,35

### Физические свойства

- Бесцветные тетрагональные кристаллы.
- Плотность: 2,2 (+20 °С, г/см<sup>3</sup>).

### Химические свойства

При взаимодействии с водой карбид кальция гидролизуется с образованием ацетилена и гидроксида кальция (гашеная известь):



Вышеуказанная реакция является экзотермической.

Карбид кальция  $\text{CaC}_2$  является кристаллическим твердым веществом. Химически чистый карбид кальция образует бесцветные кристаллы двух модификаций с плотностью 2,155 г / см<sup>3</sup>. Тетрагональная модификация устойчива в интервале 25 ... 400 ° С, кубическая выше 470 ° С [ 9]. Чистый карбид кальция плавится при 2430 К, хорошо проводит электричество. Его можно получить из элементов при 900 ... 1050 ° С в атмосфере аргона.

Технический карбид кальция содержит значительное количество примесей, переносимых из сырья, и поэтому имеет темно-серый цвет и плотность 2,7 г / см<sup>3</sup> или более.

## 2.2 Требования к выпускаемому карбиду кальция

Технический карбид кальция применяемый для получения ацетилена выпускается трех сортов. Строго регламентируются содержание фосфористого водорода,  $(\text{PH}_3)$ , сульфидной серы и ферросплава. Данные представлены в таблице 1

Таблица 1 – Технические требования на  $\text{CaC}_2$ [20].

Показатель	Норма для сорта		
	Высшего	Первого	второго
Литраж, дм <sup>3</sup> /кг, не менее, для кусков (мм) 50/80	295	285	275

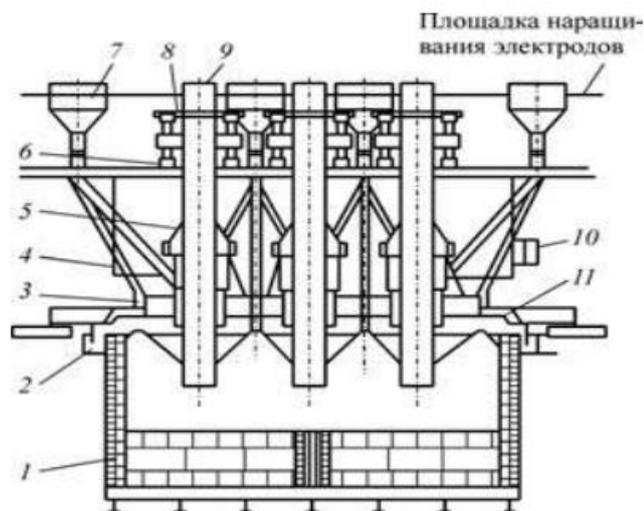
25/80	290	285	265
25/50	285	280	260
2/25	–	260	240
Объемная доля фосфористого водорода (PH <sub>3</sub> ) в ацетилене, %, не более	0.07	0.08	0.08
Массовая доля сульфидной серы, %, не более	0,5	1,2	1,2
Массовая доля свободного углерода, %, не более	1	Не нормируется	
Массовая доля оксида кальция (CaO), %, не более	17	Не нормируется	
Массовая доля ферросплава, %, не более	1	1	1

### 2.3 Описание технологической схемы

Процесс получения карбида кальция проводят в мощных руднотермических печах непрерывного действия прямого нагрева[26]

Печи для производства карбида кальция подразделяются по конструктивным особенностям: – по форме ванны: круглые, прямоугольные и круглые со скошенной передней стенкой; – по состоянию колошника: открытые, частично укрытые и закрытые; – по типу электродов: печи с круглыми электродами и печи с плоскими электродами; – по расположению электродов: печи с линейным расположением электродов и печи с расположением электродов по углам треугольника.

Для примера, на рис. 2 представлена конструктивная схема закрытой прямоугольной печи. Основными узлами любого типа карбидной печи являются: ванна, электроды, электрододержатель, механизм перепуска электродов, короткая сеть, тракт шихтоподачи, узлы слива расплавов, зонт. Закрытые карбидные печи имеют, кроме того, дополнительный узел – укрытие с соответствующими элементами [22].



- 1 – ванна; 2 – затвор сухой; 3 – сальник сухой; 4 – зонг;  
 5 – электрододержатель; 6 – механизм перемещения электродов;  
 7 – тракт шихтоподачи; 8 – механизм перепуска; 9 – электроды;  
 10 – короткая сеть; 11 – укрытие

Источник: Обзор научно-технической литературы

Рис. 2. Закрытая карбидная печь с прямоугольной ванной

## 2.4 Аналитический контроль методом эмиссионной спектроскопии

### 2.4.1 Интенсивность спектральных линий

Интенсивность спектральной линии  $I_{kr}$  можно определить с помощью следующей формулы:

$$I_{kr} = N_k \cdot A_{kr} \cdot h \cdot \nu_{kr},$$

где  $N_k$  – число атомов в возбужденном состоянии  $k$ ;  $A_{kr}$  – вероятность перехода из возбужденного состояния  $k$  в более низкое состояние  $r$ ;  $\nu_{kr}$  – частота, соответствующая этому переходу;  $h$  – постоянная Планка.

С учетом уравнения Больцмана:

$$I_{kr} = N_k \cdot A_{kr} \cdot \frac{g_k}{g_0} \cdot h \cdot \nu_{kr} \cdot \exp \left( -\frac{E_k}{kT} \right) = \alpha' N$$

где  $\frac{g_k}{g_0}$  – отношение статистических весов возбужденного и нормального состояний;  $E_k$  – энергия возбуждения  $k$ -го уровня;  $k$  – постоянная Больцмана;  $\alpha$  – коэффициент.

В условиях стабильной работы источника возбуждения и постоянного расхода вещества в плазму, возникает такое состояние системы, которое характеризуется пропорциональностью содержания элемента в плазме и концентрации элемента в анализируемой пробе. Данное состояние описывается уравнением:

$$N = \alpha'' c$$

где  $c$  – концентрация вещества в пробе;  $\alpha''$  – коэффициент пропорциональности.

Тогда:

$$I_{kr} = \alpha' \alpha'' c = ac$$

Коэффициент  $a$  зависит от параметров разряда, условий поступления вещества в плазму и констант, характеризующих возбуждение и последующие переходы.

Однако, квант света может быть поглощен невозбужденным атомом, и не будет зафиксирован приемником излучения. Такой процесс называется самопоглощением. С увеличением концентрации вещества самопоглощение возрастает.

Самопоглощение описывается следующим уравнением:

$$I = ac^b$$

где  $b$  – коэффициент самопоглощения.

При логарифмировании получаем:

$$\lg I = \lg a + b \lg c$$

Линейная зависимость  $\lg I$  от  $\lg c$  очень удобна для построения градуировочного графика. Данное уравнение является основой количественного спектрального анализа.

## **2.4.2 Конструкция спектральных приборов**

Современные приборы для спектроскопического анализа отличаются разнообразием своей конструкции. Отличия они в основном диспергирующим элементом, а также способом регистрации спектра.

В приборах для визуального спектрального анализа – различных стилоскопах и стилометрах – диспергирующим элементом являются стеклянные призмы, приемником света служит глаз наблюдателя.

### **2.4.3 Качественный анализ**

Качественный анализ в эмиссионной спектроскопии основывается на способности атома за счет действия внешних сил изучать индивидуальный линейный спектр, нехарактерный для атомов других химических элементов.

Целью качественного анализа является определение элемента по линиям его излучения в спектре исследуемого образца. Отнесение линии к определенному элементу осуществляется по длине волны и интенсивности линии. Задачу усложняет наличие в спектре большого количества линий, часть из которых относится к аналитическим или последним линиям.

Для исключения этих линий из спектра прибегают к снижению концентрации определяемого элемента в исследуемой пробе, т.к. снижение содержания приводит к уменьшению интенсивности, а также исчезновению некоторых линий. В результате такой операции в спектре остаются последние линии, по которым можно с высокой вероятностью определить элемент.

Для осуществления расшифровки полученного в результате эксперимента спектра и идентификации длины волны анализируемой линии спектра применяют методику сравнения. Данный метод заключается в

исследовании спектра анализируемой пробы вкуже со спектром сравнения, который характеризуется известными длинами волн отдельных линий.

Одним из самых распространенных спектров сравнения является спектр железа, который обладает характерными группами линий в широком диапазоне длин волн.

Примером такого метода является фото спектра железа и исследуемого образца, представленное на рис. 4.

Для определения длины волны заданной линии  $\lambda_x$  измеряют расстояние  $a_1$  от этой линии до ближайшей к ней линии спектра железа, длина волны которой  $\lambda_1$  точно известна, и расстояние  $a_2$  от линии  $\lambda_x$  до другой линии с известной длиной волны  $\lambda_2$ . В небольшом спектральном интервале дисперсия прибора остается постоянной, поэтому можно записать пропорцию:

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_x}{a_1} = \frac{\lambda_x - \lambda_2}{a_2}$$

Отсюда можно выразить длину волны неизвестной линии:

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \frac{a_1}{a_1 + a_2}$$

Для наиболее точного определения расстояния между линиями используются микроскопы, или спектропроекторы, или компараторы. При этом стараются сфотографировать спектр исследуемого образца рядом с спектром подозреваемых элементов (рис.5).

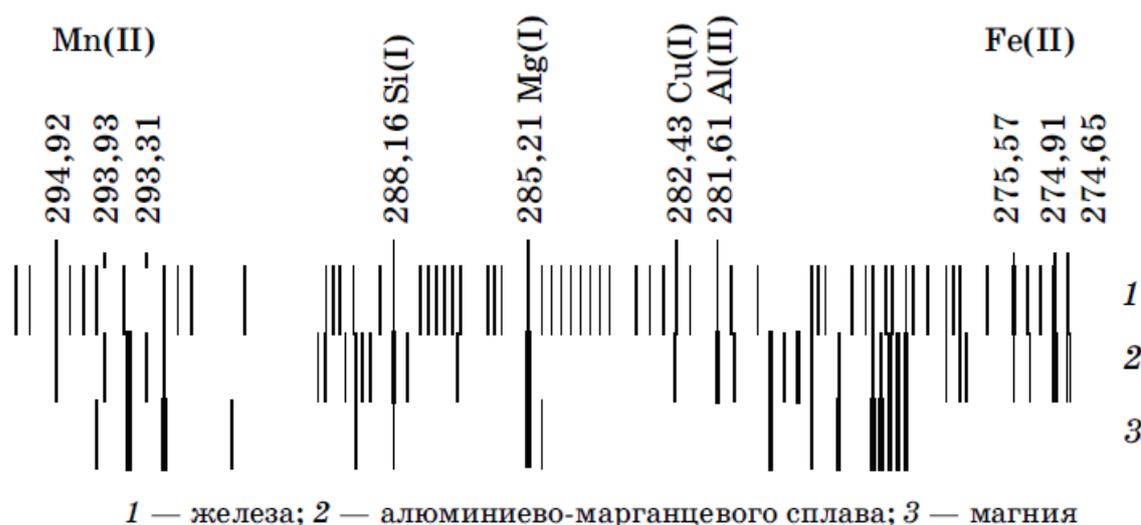


Рисунок 5 – Участки спектров

Наиболее частой проблемой, возникающей в процесса расшифровки спектра является явление наложения спектральных линий друг на друга, протекающее из-за малой степени дисперсии спектральных прибора.

Качественный анализ помогает выявить в анализируемом образце присутствие 80 различных элементов. При этом содержание элементов в пробе должно соответствовать следующему диапазону: от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}\%$ .

Следует отметить, что отсутствие линии какого-либо элемента в спектре означает лишь, что его концентрация в пробе меньше предела обнаружения.

#### 2.4.4 Количественный спектральный анализ

Количественный спектральный анализ использует в своей основе отношение интенсивности спектральной линии определяемого элемента к интенсивности линии другого элемента в этом же спектре. Как уже говорилось выше, значение интенсивности находится в прямой зависимости с концентрацией элемента в пробе.

Линия спектра, относящаяся к анализируемому элементу, известная как аналитическая линия, обозначается  $I_a$ . Часто данную линию называют линией

примеси -  $I_{\text{пр}}$ . Линия спектра другого элемента используется в качестве линии сравнения.

При этом выбор элемента для сравнения осуществляется таким образом, чтобы на интенсивность линии влияла только концентрация данного элемента. Зачастую для проведения анализа в исследуемый образец вводят элемент, выступающий в роли стандарта, для получения линии сравнения.

Линия спектра элемента сравнения обозначается  $I_c$ . В случае, когда она принадлежит основе -  $I_{\text{осн}}$ .

Соотношение интенсивностей можно записать следующим образом (при условии неизменности числа возбужденных атомов исследуемого элемента ( $N_{\text{пр}}$ ) и элемента сравнения ( $N_{\text{осн}}$ ):

$$\frac{I_{\text{пр}}}{I_{\text{осн}}} = \frac{N_{\text{пр}} A_i g_i g'_0 h \nu_{\text{пр}}}{N_{\text{осн}} A_k g_0 g_k h \nu_{\text{осн}}} \exp\left(-\frac{E_i - E_k}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right).$$

где  $A$  – произведение множителей, независящих от температуры.

Из представленного выражения следует, что относительная интенсивность линии спектра находится в определенной зависимости от температуры даже при условии постоянного количественного содержания элементов в плазме.

Влияние температуры на относительную линию спектра тем ниже, чем меньше значение  $\Delta E$ .

Основным требованиям и к выбранной паре линий являются:

$$\Delta E \leq \text{эВ};$$

$$\lambda_{\text{пр}} - \lambda_{\text{осн}} \leq 10 \text{ нм}$$

$$0,1 \leq I_{\text{пр}}/I_{\text{осн}} \leq 10$$

В случае удовлетворения данных условий двумя линиями, такая пара обозначается как гомологическая. Ее особенность – низкая чувствительность к условиям проведения анализа – возбуждения и регистрации спектра.

Последовательность выполнения операций при спектральном анализе:

1) Задание режима источнику возбуждения, в качестве которого могут быть использованы пламя, искра, дуга и др. В процессе протекает атомизация исследуемого образца и возбуждение атомов элементов в газообразном состоянии.

2) Свет, полученный в результате возбуждения атомов, минуя щель, направляется на диспергирующий элемент, в качестве которого могут быть использованы призма или дифракционная решетка, и разделяется на отдельные спектральные компоненты. Линии соответствующие данным спектрам попадают на фотопластинку (фотоэлемент) или фиксируются визуально.

3) Интенсивность спектральных линий в случае использования фотопластинки может быть оценена по ее почернению; при использовании фотоэлемента – по силе тока; либо визуально.

4) По спектрам эталонов определяют градуировочную характеристику и рассчитывают содержание определяемого компонента.

### 3. Расчетная часть

#### 3.1 Материальный баланс реакционного узла

Исходные данные для расчёта:



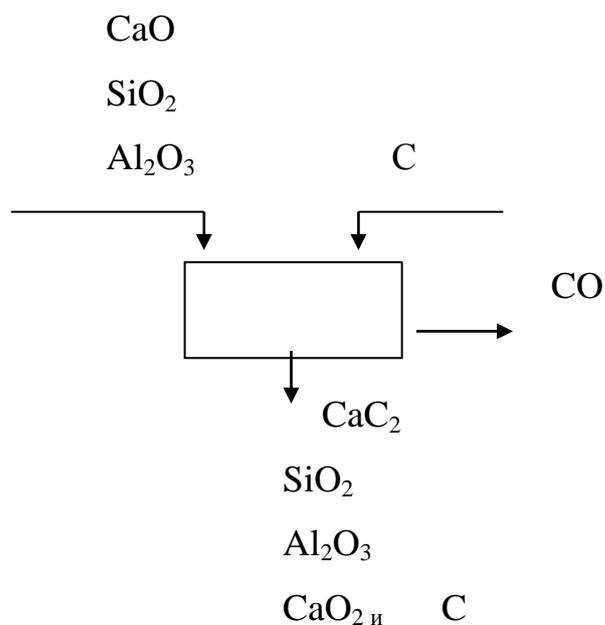
CaO содержит:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 8\%$ ;  $\text{SiO}_2 - 2\%$

Конверсия CaO – 86%.

Кокс не содержит примесей и подается с коэффициентом избытка 1,1.

Температура реагентов на выходе  $25^\circ\text{C}$ . Температура в зоне реакции электропечи  $2000^\circ\text{C}$ . Расчет вести на 150т. породы, содержащей CaO.

Схема материальных потоков



Материальный баланс процесса[6].

1) содержание отдельных компонентов в перерабатываемой породе

$$m_{\text{Ca}} = 149900 \text{ кг}$$

$$m_{\text{SiO}_2} = 20 \text{ кг}$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 80 \text{ кг}$$

$$n_{\text{CaO}} = 2676.8 \text{ кмоль}$$

$$n_{\text{SiO}_2} = 0.33 \text{ кмоль}$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.78\text{кмоль}$$

теоретически необходимое количество углерода определяется на основании уравнения химической реакции

$$\text{на } 56 \text{ кг CaO} - 3 \cdot 12 \text{ кг углерода}$$

$$149900 \text{ кг CaO} - m_{\text{C}}$$

$$m_{\text{C}}=149900 \cdot 36/56=96364.3\text{кг}$$

количество углерода необходимое с учетом коэффициента избытка 1,1

$$96364,3 \cdot 1,1=10600,8\text{кг}$$

$$m_{\text{C}}=106000.8\text{кг}$$

$$n_{\text{C}}=8833.4\text{кмоль}$$

количество восстановленного CaO

$$149900 \cdot 0,86=128914\text{кг}$$

$$m_{\text{CaO}}=149900-128914=20986\text{кг}$$

количество оставшегося CaO

$$149900-128914=20986\text{кг}$$

$$m_{\text{CaO}}=20986\text{кг}$$

$$n_{\text{CaO}}=20986/56=374.8\text{кмоль}$$

количество углерода, затраченного на восстановление

$$\text{на } 56\text{кгCaO} - 36\text{кгC}$$

$$\text{на } 128914 - m_{\text{C}}$$

$$m_{\text{C}}=82873,3\text{кг}$$

оставшийся углерод C

$$106000,8 - 82873,3=23127,5\text{кг}$$

$$m_{\text{C}}=23127.5\text{кг}$$

$$n_{\text{C}}=1927.3\text{кмоль}$$

количество образовавшегося CaC<sub>2</sub>

$$\text{из } 56 \text{ кг CaO} - 64 \text{ кг CaC}_2$$

$$\text{из } 128914\text{кг CaO} - m_{\text{CaC}_2}$$

$$m_{\text{CaC}_2}=147330.3\text{кг}$$

$$n_{CaC_2}=2303 \text{ кмоль}$$

количество образовавшегося СО

из 56 кг СаО - 28СО

из 128914 кг СаО -  $m_{CO}$

$$m_{CO}=64457 \text{ кг}$$

$$n_{CO}=2302 \text{ кмоль}$$

$$V_{CO}=2302 \cdot 22.4 = 51564.8$$

полученные расчетные данные сводятся в таблицу материального баланса

Таблица 4. Материальный баланс .

Приход			Расход		
Вещество	Кг	Кмоль	Вещество	Кг	Кмоль
СаО	149900	2676.8	СаО	20986	374.8
SiO <sub>2</sub>	20	0,33	SiO <sub>2</sub>	20	0,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	0,78	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	0,78
С	101396.7	8833.4	С	23127.5	1927.3
			CaC <sub>2</sub>	147330.3	2303
			СО	64457	2303
ИТОГО	262908.01		ИТОГО	262908.01	

Количественный состав продуктов

Количество твердой фазы 191543.8 кг

Карбид кальция содержит:

СаО- 90%

SiO<sub>2</sub>-2%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8%

### 3.2 Энергетический баланс реактора

Справочные данные .

- Удельная теплоёмкость при постоянном давлении (в Дж/г·К):  
0,92 (+20—325 °С).

- Стандартная энтальпия образования  $\Delta_f H$  (298 К, кДж/моль):  $-62,8$  (Т).
- Стандартная энергия Гиббса образования  $\Delta_f G$  (298 К, кДж/моль):  $-67,8$  (Т).
- Стандартная энтропия образования  $S$  (298 К, Дж/моль·К):  $70,3$  (Т).
- Стандартная молярная теплоёмкость  $C_p$  (298 К, Дж/моль·К):  $62,34$  (Т).
- Энтальпия плавления  $\Delta H_{пл}$  (кДж/моль):  $32,2$

Расчет теплового эффекта реакции при стандартных условиях[24].

теплоты образования веществ

$$\Delta H_{обр. CaO} = -635,1 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{обр. CaC_2} = -62,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{обр. CO} = -110,5 \text{ кДж/моль}$$

тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции при стандартных условиях ( $25^\circ\text{C}$ )

$$\Delta H_{298} = -62,7 - 110,5 + 635,1 = 461,9 \text{ кДж/моль}$$

Реакция эндотермическая тепловой эффект реакции, приходящийся на  $13,82$  кмоль  $CaC_2$

$$461,9 * 1000 * 2302 = 1063293800 \text{ кДж}$$

$$\sum \Delta H_{2293} = 1063293800 \text{ кДж}$$

Физическое тепло реагентов

теплоемкости реагентов при  $25^\circ\text{C}$

$$C_{CaO} = 42,80 \text{ Дж/моль*град}$$

$$C_{SiO_2} = 44,48 \text{ Дж/моль*град}$$

$$C_{Al_2O_3} = 79,00 \text{ Дж/моль*град}$$

$$C_C = 8,53 \text{ Дж/моль*град}$$

физическое тепло реагентов

$$Q_{\Phi} = n \cdot c \cdot t$$

$$Q_{\Phi CaO} = 2676,8 \cdot 42,80 \cdot 25 = 2864176 \text{ кДж}$$

$$Q_{\Phi SiO_2} = 0,33 \cdot 44,48 \cdot 25 = 366,96 \text{ кДж}$$

$$Q_{\Phi Al_2O_3} = 0,78 \cdot 79,00 \cdot 25 = 1540,5 \text{ кДж}$$

$$Q_{\Phi C} = 8449,8 \cdot 8,53 \cdot 25 = 1801919,9 \text{ кДж}$$

Общее количество физического тепла реагентов составляет 4668003,4кДж.

Физическое тепло продуктов

теплоемкости продуктов при 2000<sup>0</sup>С

$$C_{CaO} = 42,801 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{SiO_2} = 44,481 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_{Al_2O_3} = 79,010 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$C_C = 8,531 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

физическое тепло продуктов

$$Q_{\Phi} = n \cdot c \cdot t$$

$$Q_{\Phi CaO} = 374,8 \cdot 42,80 \cdot 2000 = 32082880 \text{ кДж}$$

$$Q_{\Phi SiO_2} = 0,33 \cdot 44,481 \cdot 2000 = 29357,46 \text{ кДж}$$

$$Q_{\Phi Al_2O_3} = 0,78 \cdot 79,010 \cdot 2000 = 123255,60 \text{ кДж}$$

$$Q_{\Phi C} = 1927,3 \cdot 8,531 \cdot 2000 = 32883592,9 \text{ кДж}$$

$$Q_{\Phi CaC_2} = 2302 \cdot 62,342 \cdot 2000 = 287022568 \text{ кДж}$$

$$Q_{\Phi CO} = 2302 \cdot 33,800 \cdot 2000 = 155615200 \text{ кДж}$$

$$\text{ИТОГО} = 3090756853,66 \text{ кДж}$$

Тепловой баланс процесса

Полученные расчетные данные представляются в таблице 5

Таблица 5 -Тепловой баланс

Статьи прихода тепла	кДж	Статьи расхода тепла	кДж
Q <sub>ф</sub> реагентов	4668003,4	∑ΔH <sub>2293</sub>	1063293800
		Q <sub>ф</sub> продуктов	3090756853,66
		ИТОГО	4154050653,66

Расход электроэнергии

недостающее количество энергии

$$4154050653,66 - 4668003,4 = 4149382650,3 \text{ кДж}$$

расход электроэнергии (без учета потерь)

$$3,6 \cdot 10^3 \text{ кДж} - 1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$$

$$4149382650,3 \text{ кДж} - x$$

$$x = 1152606291750 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$$

Изменение свободной энергии системы

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

значение энтропии реагентов и продуктов

$$S_{CaC_2} = 70,3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$S_{CaO} = 39,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$S_C = 5,74 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

$$S_{CO} = 197,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

изменение энтропии реакции

$$\Delta S = 70,3 + 197,4 - 39,7 - 3 \cdot 5,74 = 210,78 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$$

изменение энергии Гиббса системы

$$\Delta G = 92380,0 - (2273 \cdot 210,78) = -386722,94 \text{ кДж/кмоль}$$

При 2000<sup>0</sup>С реакция не вызывает затруднений

При стандартных условиях (20 - 25<sup>0</sup>С)

$$\Delta G = 461900 - (298 \cdot 210,78) = 399087,56 \text{ кДж/кмоль}$$

значение энергии Гиббса положительно

### 3.3 Расчёт карбидной печи

Определение геометрических размеров ванны печи[27].

Основные геометрические размеры ванны печи (рисунок 18) можно выразить через диаметр электрода  $d$  и относительные размеры (рис. 1):

$$b' = \frac{b}{d}$$

$$f' = \frac{f}{d}$$

$$L' = L/d$$

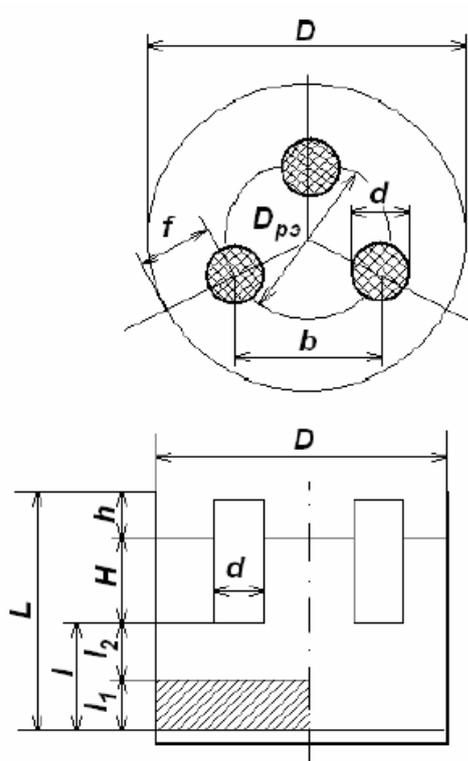


Рисунок 3 – Основные геометрические размеры ванны печи

Диаметр электрода можно определить из следующего уравнения:

$$I_{\text{эл}} = C_2 \cdot d^m$$

Величины  $C_2$  и  $m$  для получения карбида кальция:

$$C_2 = 38.6 \text{ кА};$$

$$m = 1.88$$

Тогда:

$$114,13 = 38.6 \cdot d^{1.88}$$

$$d = 1,8 \text{ м}$$

Относительные размеры «образцовой печи»:

$$b' = \frac{3500}{1500} = 2,33$$

$$f' = \frac{2100}{1500} = 1,2$$

$$L' = \frac{2850}{1500} = 1,9$$

При  $d_{\text{э}}=1,8$  м:

$$b = 1800 \cdot 2.33 = 4200 \text{ мм}$$

$$f = 1800 \cdot 1.2 = 2160 \text{ мм}$$

$$L = 1800 \cdot 1.9 = 3420 \text{ мм}$$

Диаметр распада электродов:

$$D_{\text{рэ}} = 2 \cdot \frac{b}{3}$$

$$D_{\text{рэ}} = 2 \cdot \frac{4200}{3} = 4850 \text{ мм}$$

Внутренний диаметр ванны:

$$D_{\text{в}} = 2 \cdot \frac{b}{3} + f$$

$$D_{\text{в}} = 2 \cdot \frac{4200}{3} + 2160 = 7010 \text{ мм}$$

Высота шахты складывается из расстояния от торца электрода до подины  $l$ , высоты слоя шихты, в которую погружен электрод  $H$ , и расстояния от поверхности колошника до кромки кожуха  $h$ :

$$L = l + H + h$$

Величины  $l$  и  $h$  для ряда печей и процессов изменяются в следующих пределах:  $l=600-900$  мм и  $h=100-200$  мм.

Глубина погружения электродов в шихту ( $H$ ) оказывает существенное влияние на работу печи. От нее зависит скорость схода шихты, фильтрация печных газов (содержащих пары восстановленного окисла и пыль), а также механическое давление столба шихты на поверхность подэлектродного пространства.

Оценочные подсчеты фильтрации позволили получить зависимость между величиной  $H$ , линейной скоростью схода шихты ( $v_{сх}$ ) и коэффициентом  $C_3$ , зависящим от запыленности газа и характера процесса:

$$H = (0.613 \cdot C_3 \cdot \vartheta_{ис})^{2/3}$$
$$H = (0.613 \cdot 160/H \cdot 8.5 \cdot 10^{-3})^{2/3}$$
$$H^{5/3} = 0.856$$
$$H = 0.910$$

Тогда:

$$L = l + 0,910 + h$$
$$L = 700 + 910 + 200 = 1810 \text{ м}$$

Таким образом, выбираем печь типа РКЗ-33, номинальная мощность которой составляет 33 МВА.

Диаметр электрода:  $d = 1,8$  м

Диаметра распада электрода:  $D_{рэ} = 4,85$

Внутренний диаметр ванны:  $D_v = 8,8$  м

Глубина ванны:  $L = 3$  м.

## Заключение

В данной выпускной квалификационной работе проведён тщательный литературный обзор и описаны физико-химические основы производство карбида кальция;

Приведены характеристика сырья и продуктов реакции;

Рассчитан материальный и энергетический балансы реакционного узла;

Предложен способ определения микропримесей в исходном сырье влияющим на качество карбида кальция.

Проведен расчет карбидной печь и размеров ванны для выплавки карбида кальция.

Актуальность выпускной квалификационной работы обусловлена необходимостью увеличения выпуска наиболее качественного карбида кальция.

## Список используемых источников

1. Химическая технология. Выполнение и защита бакалаврской работы: электронное учебно-методическое пособие / сост. И. В. Цветкова, О. С. Авдякова. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2018. – 1 оптический диск.
2. ГОСТ 2.105-95. ЕСКД. Общие требования к текстовым документам. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 36 с.
3. ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления. – Москва: Стандартинформ, 2010. – 47 с.
4. ГОСТ 2.104-2006 ЕСКД. Основные надписи. – М.: Стандартинформ, 2007. – 14 с.
5. ГОСТ 2.701-2008. Схемы. Виды и типы. Общие требования к выполнению. – М.: Стандартинформ, 2009 – 13 с.
6. Материальный баланс химико-технологической системы: Методич. пособие / Сост.: В. С. Бесков, В. И. Ванчурин и др. – РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. – 64 с.
7. Бесков, С. Д. Технохимические расчеты / С. Д. Бесков. – Москва: изд. «Высшая школа», 1966. – 520 с.
8. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб. / Под ред. А. А. Радвеля и А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
9. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007. – 1142 с.
10. Патент 2293706 РФ, С 01 В31/32(2007.02), В09В3/00(2007.02). Способ получения карбида кальция / Л.Н.Реутович, М.П.Арлиевский Н.А.Аверьянова; патентообладатели: ООО ГИПРОХИМ-ТЕХНОЛОГ. - №\_2293706/02; заявл.: 26.07.2004; опубл.:2007.02.20.

11. Патент 2373178РФ, С 07 В31/20,С01В31/32. Способ переработки углекarbonатного минерального сырья; патентообладатели: А.В.Жуков - № 2373178; заявл.: 12.01.1976; опубл.: 04.03.1980.
12. Т.М.Шевченко., А.В.Тихомирова. химическая технология неорганических веществ, 2012
13. Патент 2516541РФ, С01F11/00.Установка для получения карбида кальция ; патентообладатели: А.В.Жуков , А.М.Хисматулина,№ 2516541;заявл.:16.08.2012; опубл.:20.05.2014
14. Кутепов, А.М. Общая химическая технология: учеб. для вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – 3-е изд., перераб.– М.: Академкнига, 2005.- 528 с.
15. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии/ А.Г. Касаткин. 13-е изд.– М.: Альянс, 2006. – 750 с.
16. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. пособие для вузов / А. А. Захарова [и др.] ; под ред. А.А. Захаровой. - М. : Академия, 2006. – 522
17. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию / под ред. Ю.И.Дытнерского. – М. : Химия, 1991. – 496с.
18. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Ч.1,2./ Ю.П. Дытнерский. – М.: Химия, 1995.– 730 с.
19. ГОСТ 1460-56 – Карбид кальция
20. INFOMINE Research Group - ЭБС [Электронный источник] [www.infomine.ru](http://www.infomine.ru)
21. Богданов С.П. Расчет руднотермических печей. Методические указания, СПГТУ ,С-Петербург,2011г.
22. Анурьев, В.И. Справочник конструктора – машиностроителя/ В.И. Анурьев. - М: Машиностроение, 1980. – 557 с.

23. Справочник химика-энергетика : В 3 т. Т.3 - 2-е изд.; перераб. и доп. / под общ. ред. С.М. Гурвича. - М.: Энергия, 1972. - 215 с.
24. Варгафтик, В.Д. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов/ В.Д. Варгафтик. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
25. Braude E.A., Linstead R.P., Wooldridge K.R. J. Chem. Soc. 1956, 3070.
26. Liu K.-C., Shelton V. R., Howe R. K. J. Org. Chem. 1980, 45, 3916.
27. Багданов.С.П. Расчёт руднотермических печей Санкт-Петербург -2011г