

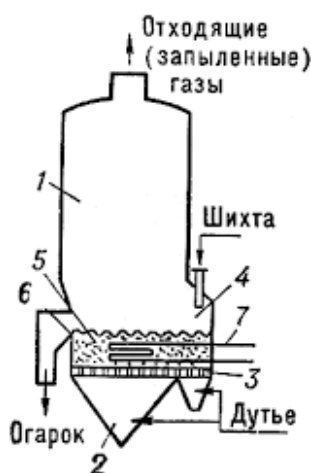


Задания, ответы и критерии оценивания

Задание 1

Промышленный процесс производства цветных металлов из концентратов сульфидных руд включает в себя обжиг указанных концентратов в печах кипящего слоя<sup>1</sup> 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.

<sup>1</sup>**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 ГРЭС<sup>1</sup>



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 1000кг 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

1. 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.
2. 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	<b>15,83</b>
Кислород	4,793	0,1187	<b>11,87</b>
Азот	29,192	0,7230	<b>72,30</b>
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:

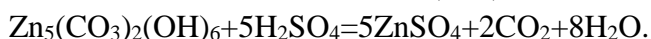
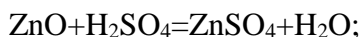
сфалерит (цинковая обманка)	ZnS
цинкит	ZnO
ганит	ZnO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
гидроцинкит	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>
виллемит	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>

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·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$65,37/(65,37+4·15,999+2·26,082)$	0,360
гидроцинкит	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	$65,37·5/(65,37·5+12·15,999+2·12,011+6·1,006)$	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% олеума<sup>2</sup> 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 м<sup>3</sup> необходимо для приготовления требуемого раствора?

<sup>2</sup>Олеум (от лат. Oleum - масло) — раствор серного ангидрида SO<sub>3</sub> в серной кислоте H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## Решение

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

$$x \cdot (1 - 0,2) \cdot \frac{2M(H)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} + \left[ 0,12 \cdot \frac{2M(H)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} + 0,82 \cdot \frac{2M(H)}{M(\text{H}_2\text{O})} \right] \cdot 100 = [x + 100] \cdot \left[ 0,96 \cdot \frac{2M(H)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} + 0,04 \cdot \frac{2M(H)}{M(\text{H}_2\text{O})} \right];$$

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

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:  $970/1,83=530,05$  л. Для такого количес

тва раствора достаточно одного реактора с объемом 1 м<sup>3</sup>.

### 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.

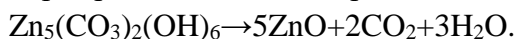
### Решение

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	