



**СБОРНИК ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**для студентов направления
"Технологические машины и оборудование"**

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

СБОРНИК ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»
для студентов направления
«Технологические машины и оборудование»

Иваново 2017

УДК 66.02

Авторский коллектив:
К.В. Граждан, В.А. Исаева, Б.Т. Кунин, Т.Р. Усачева

Сборник лабораторных работ по дисциплине «Общая химическая технология» для студентов направления «Технологические машины и оборудование» / [К.В. Граждан и др.]; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2017. – 187 с.

Приведено описание лабораторных работ по дисциплине «Общая химическая технология» с изложением теоретических основ. Представленные работы охватывают все разделы курса. Издание включает в себя как лабораторные работы, так и задачи с применением специально созданных компьютерных программ.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Технологические машины и оборудование».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент А. С. Молчанов
(Костромской государственной университет);

кандидат химических наук, доцент Д. Ф. Пырзу
(Ивановский государственный университет)

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	6
1.1. Гомогенные некаталитические процессы.....	7
1.1.1. Кинетика гомогенных процессов	8
1.1.2. Равновесие гомогенных процессов	11
1.2. Гетерогенные некаталитические процессы	18
1.2.1. Характеристика гетерогенных процессов	18
1.2.2. Гетерогенные некаталитические процессы в системе газ – твердое ...	20
1.2.3. Скорость гетерогенного процесса в системе газ – твердое.....	25
1.2.4. Лимитирующая стадия гетерогенного процесса	27
1.3. Каталитические процессы	33
1.3.1. Классификация каталитических процессов	34
1.3.2. Технологические характеристики твердых катализаторов	36
2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ.....	37
2.1. Общие сведения о химических реакторах	37
2.1.1. Классификация химических реакторов и режимов их работы.....	38
2.1.2. Моделирование процессов в химических реакторах	39
2.1.3. Общее уравнение материального баланса реакторов.....	40
2.1.4. Общее уравнение теплового баланса реакторов.....	41
2.2. Модели реакторов с идеальной структурой потоков	41
2.2.1. Реактор идеального смешения периодического действия	41
2.2.2. Реактор и каскад реакторов идеального смешения непрерывного действия.....	46
2.2.3. Реактор идеального вытеснения	55
3. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА (ХТС).....	63
3.1. Химическое производство как система	63
3.2. Связи ХТС	65
3.3. Структура химико-технологической системы	68
3.4. Модели химико-технологической системы.....	72
3.5. Этапы создания ХТС.....	78
3.5.1. Анализ ХТС	80
3.5.2. Синтез ХТС	82
4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ И СЫРЬЕВАЯ БАЗА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	93
4.1. Промышленная водоподготовка.....	93
4.1.1. Характеристика природных вод и их примесей.....	94
4.1.2. Показатели качества воды.....	96
4.1.3. Стадии водоподготовки.....	99

4.1.4. Водооборотные циклы.....	117
4.2. Сырье химической промышленности	118
4.2.1. Классификация сырьевых ресурсов	120
4.2.2. Подготовка сырья к переработке.....	122
4.3. Энергетическая база химической промышленности	134
4.3.1. Энергопотребление в химической промышленности	134
4.3.2. Классификация топливно-энергетических ресурсов.....	136
4.3.3. Топливо, его характеристика	137
4.3.4. Вторичные энергетические ресурсы	139
4.3.5. Структура внутризаводского снабжения и использования энергии..	145
4.3.6. Основные направления повышения эффективности использования топливно-энергетических ресурсов.....	145
4.3.7. Основы энерготехнологии, ее значение и сущность	147
5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	150
5.1. Определение лимитирующей стадии гетерогенного процесса обжига сульфида цинка.....	150
5.2. Реактор смешения периодического действия	156
5.3. Каскад реакторов смешения непрерывного действия	160
5.4. Реактор вытеснения.....	163
5.5. Анализ работы и управление производством азотной кислоты.....	168
5.6. Определение ионообменной способности катионообменной смолы	172
5.7. Электрокоагуляционная очистка воды	176
6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	182
6.1. Химические процессы.....	182
6.1.1. Гомогенные химические процессы	182
6.1.2. Каталитические процессы	182
6.1.3. Гетерогенные процессы.....	182
6.2. Химические реакторы	183
6.2.1. Реактор идеального смешения периодического действия	183
6.2.2. Реактор идеального смешения непрерывного действия и каскад реакторов смешения.....	183
6.2.3. Реактор идеального вытеснения	184
6.3. Химико-технологическая система.....	184
6.4. Промышленная водоподготовка	184
7. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	185

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторные работы этого сборника охватывают все разделы учебной дисциплины «Общая химическая технология». Описание каждой работы дополняется изложением теоретических основ раздела.

Раздел «Химические процессы» подробно описывает физико-химические закономерности гомогенных, гетерогенных и каталитических химических процессов. Экспериментальная часть представлена лабораторной работой по определению лимитирующей стадии гетерогенного процесса.

В разделе «Химические реакторы» приводятся основные сведения о химических реакторах и режимах их работы, даются основы моделирования процессов в реакторах. Лабораторные работы позволяют оценить работу реальных аппаратов с различной структурой потоков и способом организации процесса и сравнить их с реакторами идеального смешения и вытеснения.

Раздел «Химико-технологическая система» излагает системный подход к проектированию и управлению химическим производством. Он дополнен экспериментальными задачами по управлению производством и определению основных технологических показателей эффективности процессов получения азотной кислоты.

Раздел «Энергетическая и сырьевая база химической промышленности» описывает наиболее распространенное сырье химических производств и способы его подготовки к переработке, а также используемые на производстве виды и источники энергии, приемы энергосбережения. Дополняют раздел лабораторные работы по умягчению воды методом ионного обмена и очистке сточных вод электрокоагуляционным методом.

Настоящее издание подготовлено с учетом требований федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования для подготовки бакалавров, обучающихся по направлению «Технологические машины и оборудование».

1. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Химическая технология рассматривает совокупность физических и химических процессов, из которых складывается химико-технологический процесс получения конечного продукта.

Химический процесс – совокупность химических реакций, явлений переноса теплоты, массы и импульса, оказывающих влияние друг на друга.

Химический процесс, как правило, складывается из следующих взаимосвязанных элементарных стадий:

- подвод реагентов в зону реакции;
- химическая реакция;
- отвод продуктов из зоны реакции.

Подвод реагентов и отвод продуктов осуществляются диффузией или конвекцией. Стадия химической реакции может состоять из одной или нескольких последовательных и параллельных реакций.

При анализе производства обычно учитывают не все реакции, а только те, которые оказывают влияние на количество и качество целевого продукта.

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химические процессы классифицируют по следующим признакам:

1) механизм протекающих реакций:

- простые (одностадийные) – реакции, протекающие в одну стадию (промежуточные продукты в реакционной смеси не обнаруживаются);
- сложные (многостадийные) – параллельные, последовательные и параллельно-последовательные реакции (в реакционной смеси есть промежуточные или побочные продукты);

2) молекулярность протекающих реакций:

- мономолекулярные – реакции, в которых происходит химическое превращение одной молекулы;
- бимолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух частиц (одинаковых или различных);
- тримолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении трех частиц;

3) порядок реакции (по кинетическому уравнению реакции):

- первого порядка;
- второго;
- третьего;
- нулевого;
- дробного;

4) тепловой эффект реакции:

- экзотермические – реакции, идущие с выделением теплоты;
- эндотермические – реакции, идущие с поглощением теплоты;

5) направление протекания реакции:

- необратимые – реакции, протекающие только в направлении образования продуктов;
- обратимые – реакции, протекающие одновременно и в направлении образования продуктов, и в направлении образования исходных реагентов;

6) фазовое состояние реагентов и продуктов:

- гомофазные – процессы, в которых реагенты и продукты находятся в одной фазе;
- гетерофазные – процессы, в которых реагенты или продукты находятся в разных фазах;

7) зона протекания реакции:

- гомогенные – процессы, в которых реакция протекает в объеме одной фазы;
- гетерогенные – процессы, в которых реакция протекает на границе раздела фаз;

8) лимитирующая стадия:

- процессы, протекающие в кинетической области (лимитирующая стадия – химическая реакция);
- процессы, протекающие в диффузионной области (лимитирующая стадия – подвод реагентов или отвод продуктов);
- процессы, протекающие в переходной области (лимитирующая стадия отсутствует, скорости диффузионных стадий и химической реакции соизмеримы);

9) условия проведения процесса:

- каталитические и некаталитические процессы;
- проводимые при атмосферном давлении, под вакуумом или под давлением;

10) способ организации контакта фаз (для гетерогенных процессов):

- противоток (контактирующие фазы движутся навстречу друг другу);
- прямоток (контактирующие фазы движутся в одном направлении).

1.1. Гомогенные некаталитические процессы

Гомогенные некаталитические процессы – это процессы, протекающие в одной фазе при отсутствии поверхности раздела фаз. Гомогенными являются, как правило, гомофазные процессы – газофазные и жидкофазные.

Гомогенные химические процессы имеют ряд преимуществ перед

гетерогенными:

- более высокая скорость процесса;
- проще управление процессом;
- простота конструкции аппаратов.

Так как гомогенные системы встречаются относительно редко, то иногда перед проведением химического процесса исходные реагенты подвергаются гомогенизации (например, растворение твердых веществ или газов, перевод реагентов в другое агрегатное состояние и т.д.).

1.1.1. Кинетика гомогенных процессов

Скорость гомогенного химического процесса – это количество (в молях) прореагировавшего реагента или образовавшегося продукта в единице реакционного объема за единицу времени:

$$W_J = \pm \frac{1}{j} \frac{1}{V} \frac{dN_J}{d\tau}, \quad (1.1)$$

где W_J – скорость гомогенного химического процесса по веществу J ;
 j – стехиометрический коэффициент перед веществом J в уравнении химической реакции (вводится в уравнение для устранения различий в скоростях процесса, рассчитанных по разным веществам);

dN_J – изменение количества вещества J , моль;

$d\tau$ – время;

V – объем, в котором протекает процесс.

Если вещество J – реагент, то перед выражением ставится знак минус, если J – продукт, то знак плюс.

Если гомогенный процесс протекает без изменения объема, то изменение количества вещества в объеме соответствует изменению концентрации вещества dC_J :

$$\frac{dN_J}{V} = dC_J. \quad (1.2)$$

Тогда скорость процесса рассчитывается как изменение концентрации вещества в единицу времени:

$$W_J = \pm \frac{1}{j} \frac{dC_J}{d\tau}. \quad (1.3)$$

Гомогенный химический процесс протекает через три стадии: подвод реагентов в зону реакции, химическая реакция, отвод продуктов из зоны реакции. Так как в гомогенной системе реагенты равномерно распределены в зоне реакции, лимитирующей стадией будет являться хими-

ческая реакция. Таким образом, гомогенный химический процесс всегда протекает в кинетической области, а закономерности изменения его скорости будут совпадать с закономерностями изменения скорости химической реакции.

Кинетика химических процессов определяет скорость их протекания и играет решающую роль при выборе условий химико-технологического процесса. Основными факторами, влияющими на скорость химических реакций, являются:

- температура;
- концентрации реагентов;
- давление в системе;
- наличие катализатора.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

С увеличением температуры скорость химических реакций возрастает. Влияние температуры на константу скорости выражается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.4)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, характеризующий частоту столкновений реагирующих молекул;

E – энергия активации (минимальная энергия, которой должны обладать реагенты для преодоления потенциального барьера реакции), Дж;

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К));

T – температура, К.

Также влияние температуры на скорость реакции можно оценить при помощи правила и эмпирического температурного коэффициента Вант-Гоффа: при повышении температуры на 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2–4 раза:

$$\beta_T = \frac{W_{T+10}}{W_T}. \quad (1.5)$$

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ

Характер влияния концентрации реагентов на скорость химической реакции вида $A + B \rightarrow R + S$ определяется кинетическим уравнением и порядком реакции:

$$W_A = k C_A^n C_B^m, \quad (1.6)$$

где k – константа скорости реакции;

C_A и C_B – концентрации реагентов;

n и m – порядки реакции по компонентам А и В ($n+m$ – порядок реакции).

Чем выше порядок реакции, тем сильнее концентрации реагентов влияют на скорость реакции (рис. 1.1). В случае реакции нулевого порядка концентрация реагентов не оказывает влияния на скорость реакции.

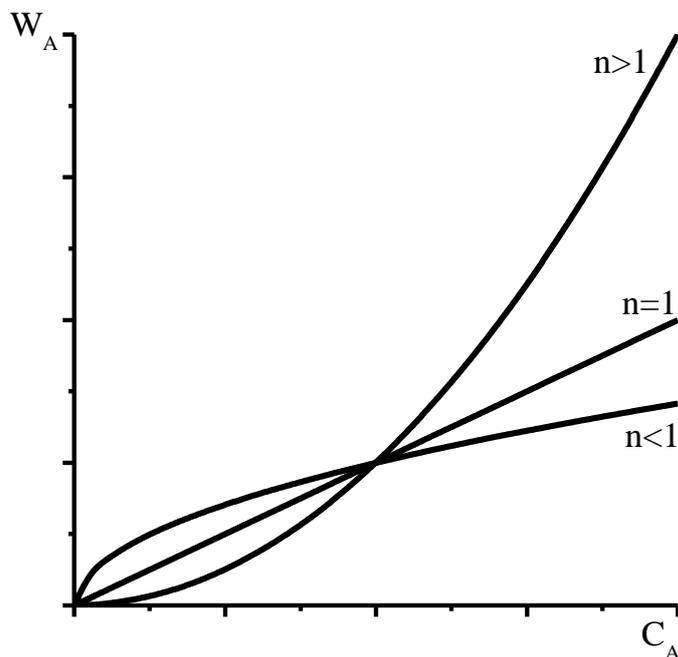


Рис. 1.1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагента А

Для обратимых реакций вида $A + B \leftrightarrow R + S$ скорость будет определяться разностью скоростей прямой и обратной реакции и в состоянии равновесия будет равна нулю:

$$W_A = k_1 C_A^n C_B^m - k_2 C_R^r C_S^s. \quad (1.7)$$

По мере протекания процесса скорость прямой реакции снижается, а обратной – возрастает.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Давление не влияет на скорость процессов, протекающих в жидкой фазе, поскольку жидкости практически несжимаемы.

Влияние давления на скорость процессов, протекающих в газовой фазе, аналогично влиянию концентрации реагентов. Для газовых реакций вида $A + B \rightarrow R + S$ скорость можно выразить через парциальные давления реагентов:

$$W_A = k' p_A^n p_B^m. \quad (1.8)$$

Парциальное давление – это давление отдельно взятого компонента газовой смеси. Парциальное давление компонента представляет собой произведение общего давления в системе на объемную (мольную) долю этого компонента в смеси.

Для обратимых реакций вида $A + B \leftrightarrow R + S$ скорость будет определяться разностью скоростей прямой и обратной реакции и в состоянии равновесия будет равна нулю.

$$W_A = k'_1 p_A^n p_B^m - k'_2 p_R^r p_S^s. \quad (1.9)$$

1.1.2. Равновесие гомогенных процессов

Химическая термодинамика показывает возможность протекания процесса, позволяет оценить предельное равновесное состояние системы и возможные пути его изменения.

Об изменении состояния равновесия судят по равновесной степени превращения реагента X_{Ap} и иногда по константе равновесия K_p .

На равновесную степень превращения реагентов оказывают влияние следующие факторы:

- температура;
- концентрации реагентов и продуктов;
- давление.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Влияние температуры на смещение химического равновесия можно качественно оценить по принципу Ле-Шателье, согласно которому система стремится скомпенсировать изменение внешних условий. Таким образом, увеличение температуры повышает равновесный выход продукта в эндотермических реакциях, а уменьшение – в экзотермических.

Количественно оценка влияния температуры на константу равновесия проводится по уравнению изобары Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1.10)$$

где K_p – константа равновесия химической реакции;

ΔH – изменение энтальпии в ходе реакции (тепловой эффект реакции);

R – универсальная газовая постоянная.

Проинтегрировав уравнение на интервале от T_1 до T_2 (где $T_2 > T_1$), получим:

$$\int_{\ln K_{p1}}^{\ln K_{p2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T^2} dT. \quad (1.11)$$

Пренебрегая зависимостью ΔH от температуры (допустимо на сравнительно небольшом интервале температур), имеем:

$$\ln K_{p2} = \ln K_{p1} + \frac{\Delta H}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2} . \quad (1.12)$$

Значит, в случае эндотермической реакции ($\Delta H > 0$):

$$\ln K_{p2} = \ln K_{p1} + \text{const} . \quad (1.13)$$

Тогда $K_{p2} > K_{p1}$ и $X_{Ap2} > X_{Ap1}$ – равновесная степень превращения увеличивается с ростом температуры (рис. 1.2).

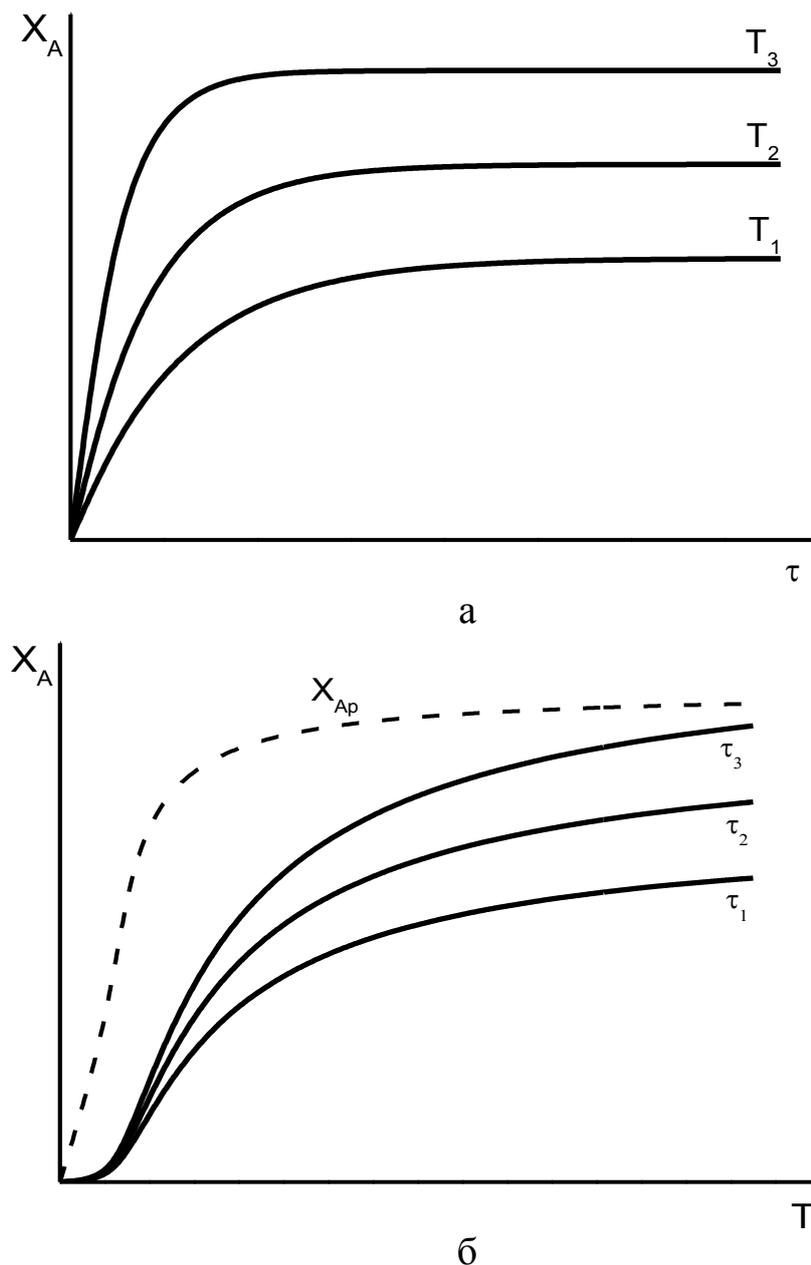


Рис. 1.2. Изменение степени превращения реагента в обратимой эндотермической реакции: а – по времени при разных начальных температурах ($T_1 < T_2 < T_3$); б – в зависимости от температуры при различном времени проведения процесса ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$)

Таким образом, рост температуры при проведении обратимой эндотермической реакции способствует увеличению степени превращения сырья и выхода продукта. Однако использование высоких температур вносит ряд ограничений:

1) уменьшение прироста степени превращения с увеличением температуры. В таких случаях затраты на повышение температуры могут превышать выгоду от повышения степени превращения;

2) при высоких температурах могут протекать побочные процессы;

3) при высоких температурах появляются затруднения с выбором конструкционных материалов, повышается коррозионная активность среды;

4) реагенты или продукты реакции могут быть неустойчивы к высоким температурам.

В случае экзотермической реакции ($\Delta H < 0$):

$$\ln K_{p2} = \ln K_{p1} - const . \quad (1.14)$$

Тогда $K_{p2} < K_{p1}$ и $X_{Ap2} < X_{Ap1}$ – равновесная степень превращения уменьшается с ростом температуры (рис. 1.3, 1.4).

С увеличением температуры скорость реакции увеличивается, вследствие чего наблюдается рост величины степени превращения X_A . Вместе с тем, происходит снижение равновесной степени превращения, что приводит к появлению максимума на зависимости степени превращения от температуры. Для получения наибольшего выхода продукта процесс выгодно проводить в области максимальных значений X_A . Линия, соединяющая максимумы на зависимостях X_A от температуры, называется линией оптимальных температур – ЛОТ (рис. 1.4).

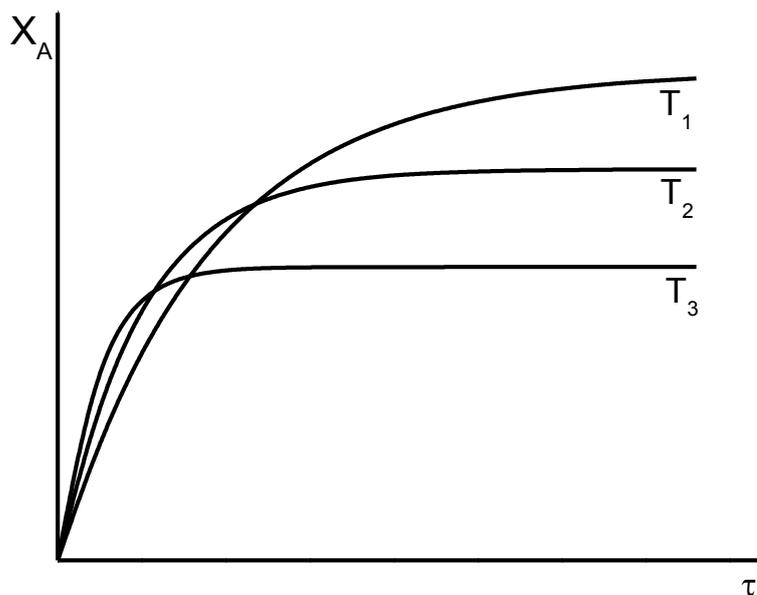
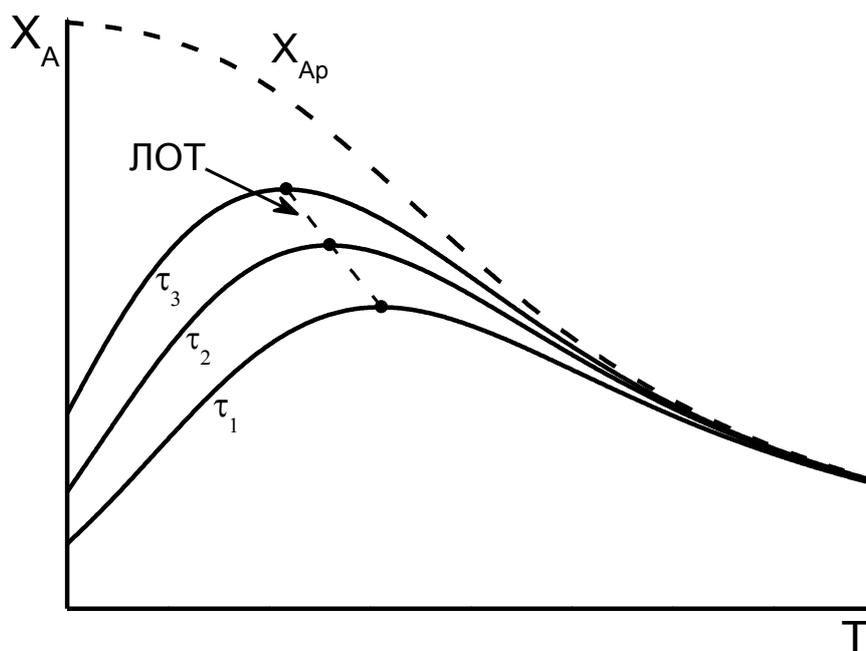


Рис. 1.3. Изменение степени превращения реагента в обратимой экзотермической реакции по времени при разных начальных температурах ($T_1 < T_2 < T_3$)



б

Рис. 1.4. Изменение степени превращения реагента в обратимой экзотермической реакции в зависимости от температуры при различном времени проведения процесса ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$)

С увеличением времени проведения процесса степень превращения увеличивается, и ЛОТ сдвигается в сторону более низких температур.

В условиях реального химического процесса невозможно строго придерживаться одной температуры, соответствующей ЛОТ. Поэтому определяют допустимые отклонения от ЛОТ и проводят процесс в этой области (чаще всего $\pm 10\%$).

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Влияние давления на смещение химического равновесия в газовой фазе можно качественно оценить по принципу Ле-Шателье, согласно которому система стремится скомпенсировать изменение внешних условий. Таким образом, рост давления увеличивает равновесный выход продукта для реакций, идущих с уменьшением объема, а снижение давления – для реакций, идущих с увеличением объема.

Количественно оценка влияния давления на константу равновесия проводится по уравнению:

$$\left(\frac{d \ln K_n}{dp} \right)_T = - \frac{\Delta \nu}{p} = - \frac{\Delta V}{RT}, \quad (1.15)$$

где K_n – константа равновесия химической реакции, выраженная через мольные (объемные) доли;

$\Delta \nu$ – изменение числа моль газообразных веществ в ходе реакции;

ΔV – изменение объема в ходе реакции;

R – универсальная газовая постоянная.

Если реакция протекает с уменьшением объема, то $\Delta V < 0$ и $(d \ln K_n / dp) > 0$ – увеличение давления приводит к росту константы равновесия (рис. 1.5).

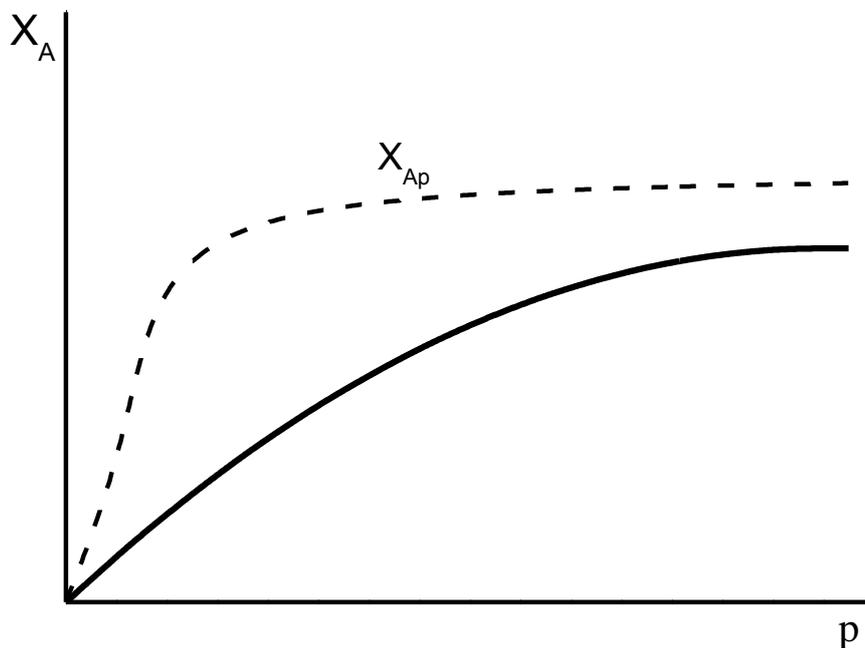


Рис. 1.5. Изменение степени превращения реагента в зависимости от давления для обратимой реакции, идущей с уменьшением объема

Таким образом, рост давления при проведении обратимой реакции, идущей с уменьшением объема, способствует увеличению степени превращения сырья и выхода продукта. Однако использование высоких давлений вносит ряд ограничений:

- 1) уменьшение прироста степени превращения с увеличением давления. В таких случаях затраты на повышение давления могут превышать выгоду от повышения степени превращения;
- 2) высокие затраты на создание давления;
- 3) при высоких давлениях появляются затруднения с выбором конструкционных материалов, повышается коррозионная активность среды;
- 4) при высоких давлениях возможно протекание побочных реакций.

Если реакция протекает с увеличением объема, то $\Delta V > 0$ и $(d \ln K_n / dp) < 0$ – увеличение давления приводит к снижению константы равновесия (рис. 1.6).

С увеличением давления скорость реакции увеличивается, вследствие чего наблюдается рост величины степени превращения X_A . Вместе с тем, происходит снижение равновесной степени превращения, что приводит к появлению максимума на зависимости степени превращения от давления. Для получения наибольшего выхода продукта, процесс выгодно

проводить в области максимальных значений X_A .

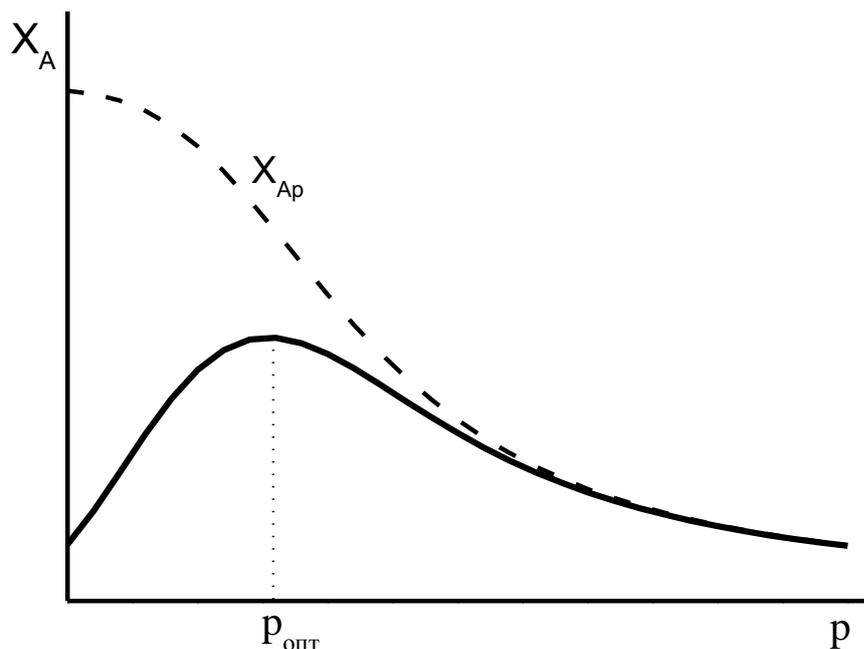


Рис. 1.6. Изменение степени превращения реагента в зависимости от давления для обратимой реакции, идущей с увеличением объема

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ

Концентрации реагирующих веществ не оказывают влияния на константу равновесия реакции, но могут изменять равновесную степень превращения реагента и выход продукта.

Рассмотрим влияние начальной концентрации исходного реагента A на равновесие обратимой реакции $aA \leftrightarrow rR$.

Выражение для константы равновесия данной реакции будет выглядеть следующим образом:

$$K_C = \frac{C_{Rp}^r}{C_{Ap}^a}, \quad (1.16)$$

где C_{Ap} , C_{Rp} – равновесные концентрации реагента A и продукта R .

Равновесные концентрации веществ связаны с их начальной концентрацией следующими соотношениями:

$$C_{Ap} = C_{Ao} (1 - X_{Ap}), \quad (1.17)$$

$$C_{Rp} = \frac{r}{a} C_{Ao} X_{Ap}. \quad (1.18)$$

Получаем выражение для константы равновесия:

$$K_C = \frac{\left(\frac{r}{a} C_{Ao} X_{Ap}\right)^r}{\left(C_{Ao} (1 - X_{Ap})\right)^a} = \frac{r^r C_{Ao}^r X_{Ap}^r}{a^r C_{Ao}^a (1 - X_{Ap})^a} = \frac{r^r X_{Ap}^r}{a^r C_{Ao}^{a-r} (1 - X_{Ap})^a} \quad (1.19)$$

Перенеся равновесную степень превращения в одну сторону, а начальную концентрацию реагентов в другую, получим уравнение связи равновесной степени превращения с константой равновесия и начальной концентрацией:

$$\frac{X_{Ap}^r}{(1 - X_{Ap})^a} = K_C C_{Ao}^{a-r} \frac{a^r}{r^r} \quad (1.20)$$

Если $a > r$, то $a - r > 0$, и правая часть уравнения (1.20) увеличивается с ростом начальной концентрации реагента, что означает и увеличение равновесной степени превращения реагента А.

Если $a < r$, то $a - r < 0$, и правая часть уравнения (1.20) уменьшается с ростом начальной концентрации реагента, что означает и снижение равновесной степени превращения реагента А.

Если $a = r$, то $a - r = 0$, и правая часть уравнения (1.20) не зависит от начальной концентрации реагента, а значит, не зависит и равновесная степень превращения реагента А.

Графики зависимости X_{Ap} от C_{Ao} для различных соотношений стехиометрических коэффициентов a и r приведены на рис. 1.7.

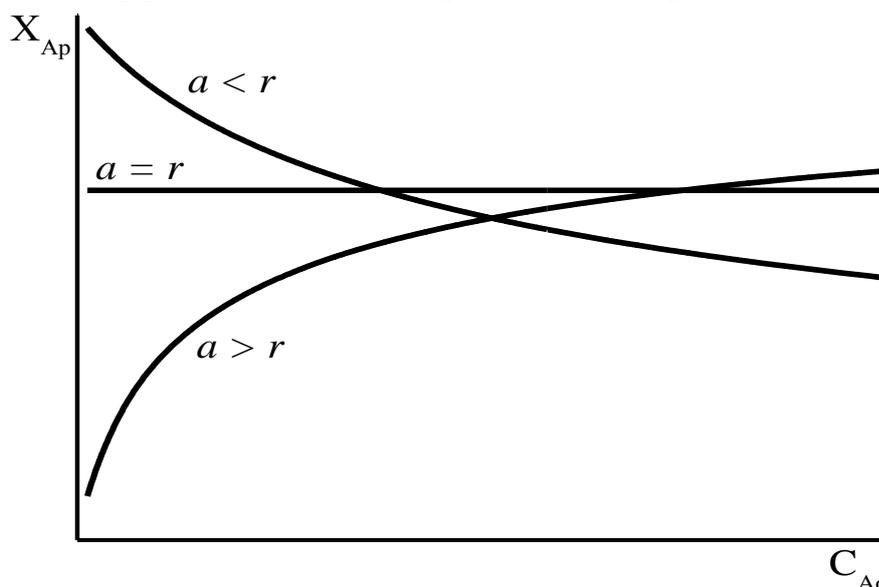


Рис. 1.7. Зависимость равновесной степени превращения реагента от его начальной концентрации при различных коэффициентах a и r

Введение в систему инертных примесей влияет на равновесную сте-

пень превращения реагента так же, как и уменьшение начальной концентрации.

1.2. Гетерогенные некаталитические процессы

1.2.1. Характеристика гетерогенных процессов

Большинство химических реакций, используемых в химико-технологических процессах, протекают с участием веществ, находящихся в разных фазах. Такие процессы называются гетерогенными. По виду участвующих в процессе фаз различают следующие гетерогенные системы:

а) газ – твердое (к этому типу процессов относятся адсорбция и десорбция газов, обжиг руд, окисление металлов, восстановление твердых оксидов, горение твердых топлив);

б) жидкость – твердое (адсорбция, растворение, выщелачивание, экстракция, кристаллизация);

в) газ – жидкость (абсорбция, конденсация, перегонка жидких смесей, дистилляция и ректификация);

г) жидкость – жидкость (несмешивающиеся жидкости – жидкостная экстракция);

д) твердое – твердое (спекание, процессы получения цемента и керамики, высокотемпературный синтез неорганических материалов);

е) многофазные системы: газ – жидкость – твердое.

Характерной чертой гетерогенного процесса является его многостадийность, то есть наряду с одной или несколькими стадиями химических реакций протекают диффузионные стадии, связанные с подводом реагентов в зону реакции и отводом продуктов в результате диффузии.

В общем случае скорости отдельных стадий, составляющих гетерогенный процесс, могут существенно различаться и по-разному зависеть от изменения параметров технологического режима.

Если сложный процесс состоит из параллельных стадий, то его скорость равна сумме скоростей этих стадий.

Если гетерогенный процесс состоит из нескольких последовательных стадий, то взаимосвязь между скоростями отдельных стадий и общей скоростью гетерогенного процесса различна для нестационарного и стационарного режимов протекания этого процесса.

Скорости последовательных стадий в нестационарном режиме различаются между собой, а скорость процесса в целом равна скорости самой медленной стадии.

В стационарном режиме скорости отдельных последовательных стадий подстраиваются под скорость самой затрудненной стадии. Они равны между собой и равны скорости гетерогенного процесса.

Под скоростью гетерогенного химического процесса понимают

количество в молях N_J одного из реагентов или продуктов реакции, которое прореагировало или образовалось в единицу времени на единице поверхности раздела фаз.

Скорость гетерогенного процесса по веществу J определяется уравнением:

$$W_J = \pm \frac{1}{j} \frac{1}{S} \frac{dN_J}{d\tau}, \quad (1.21)$$

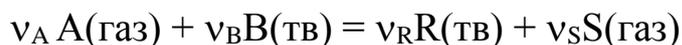
где j – стехиометрический коэффициент у вещества J, по которому рассчитывается скорость процесса;

S – реакционная поверхность;

τ – время протекания процесса.

Скорость гетерогенного процесса должна быть положительна, поэтому в уравнении (1.21) ставится знак минус, если J является реагентом, или знак плюс, если J – продукт. Скорость процесса, рассчитанная по приведенному уравнению, иногда называют удельной скоростью, так как она не зависит от размеров общей поверхности раздела фаз.

Скорость химической стадии (реакции) гетерогенного процесса $W_{гJ}$ определяется так же, как и скорость гетерогенного химического процесса, и рассчитывается по уравнению (1.21). Согласно закону действующих масс, скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Тогда скорость химической реакции по реагенту A $W_{гA}$ для реакции типа:



можно выразить как

$$W_{гA} = - \frac{1}{v_A} \frac{1}{S} \frac{dN_{гA}}{d\tau} = k C_A^n C_B^m, \quad (1.22)$$

где k – константа скорости реакции;

C_A, C_B – молярные концентрации реагентов A и B;

(n+m) – порядок реакции.

Скорость химической реакции зависит от концентрации реагентов и от температуры, которая оказывает влияние на константу скорости. Согласно уравнению Аррениуса,

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}}. \quad (1.23)$$

Скорость диффузионных стадий гетерогенного процесса $W_{дJ}$ определяется как количество вещества J, перенесенное в единицу времени через

единицу поверхности раздела фаз. Согласно первому закону Фика, количество вещества А (N_{dA}), перенесенного вследствие диффузии в единицу времени через поверхность S , перпендикулярную направлению переноса вдоль оси Z , пропорционально градиенту концентрации этого вещества в данный момент времени τ :

$$W_{dA} = -\frac{1}{v_A S} \frac{dN_{dA}}{d\tau} = D \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_\tau. \quad (1.24)$$

Коэффициент пропорциональности D называется коэффициентом молекулярной диффузии. Его определяют по опытным данным, а также по эмпирическим зависимостям.

Коэффициент D является функцией молекулярных свойств вещества, которое диффундирует, и вещества, в котором происходит диффузия. Коэффициент молекулярной диффузии слабо возрастает с ростом температуры.

Заменив в уравнении (1.24) градиент концентрации на отношение конечных приращений, получим

$$W_{dA} = D \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_\tau \approx D \frac{\Delta C_A}{\Delta Z}, \quad (1.25)$$

где ΔC_A – изменение концентрации на расстоянии $\Delta Z = \delta$, толщины слоя, через который происходит диффузия.

$$\text{Тогда } W_{dA} = \beta \Delta C_A, \quad (1.26)$$

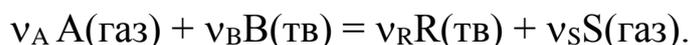
где β – коэффициент массоотдачи.

$$\beta = \frac{D}{\Delta Z} = \frac{D}{\delta}. \quad (1.27)$$

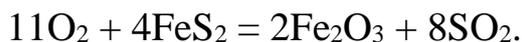
Скорость диффузионных стадий зависит от перепада концентраций в диффузионном слое, коэффициента молекулярной диффузии и толщины диффузионного слоя.

1.2.2. Гетерогенные некаталитические процессы в системе газ – твердое

Гетерогенные процессы в системе газ – твердое вещество – распространенный вид промышленных химико-технологических процессов. Наиболее общим случаем является гетерогенная реакция, в которой и среди реагентов, и среди продуктов есть и газообразные и твердые вещества:



К такому типу реакций относится, например, процесс обжига железного колчедана:



Возможны также реакции, в которых отсутствует или газообразный продукт:



например, $\text{O}_2 + 2\text{Zn} = 2\text{ZnO}$, или твердый продукт:



например, $\text{O}_2 + \text{C} = \text{CO}_2$,

или газообразный реагент:



например, $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Существует ряд кинетических моделей, несколько упрощающих природу гетерогенных процессов, но позволяющих описать их с помощью сравнительно простых уравнений. Наиболее распространенными среди них являются модель с фронтальным перемещением зоны реакции (модель с непрореагировавшим ядром) и квазигомогенная модель.

Квазигомогенная модель предполагает, что гетерогенный процесс протекает одновременно во всем объеме твердой частицы. Это возможно, если газообразный реагент может свободно проникнуть внутрь твердой фазы. Для этого частица твердого вещества должна быть пронизана большим числом пор, а химическая реакция, протекающая на поверхности этих пор, достаточно медленной.

Более распространенной моделью является модель с фронтальным перемещением зоны реакции. Согласно этой модели химическая реакция сначала протекает на внешней поверхности твердой частицы, и до тех пор, пока внешний слой твердого реагента полностью не прореагирует, более глубокие слои в реакцию не вступают. Постепенно зона химической реакции продвигается внутрь, оставляя за собой твердые продукты реакции и инертные примеси твердого реагента. В произвольный момент времени твердая частица представляет собой внутреннее ядро, окруженное внешней оболочкой. Ядро состоит из непрореагировавшего реагента. Поэтому эту модель называют иногда моделью с непрореагировавшим ядром. Окружающая ядро оболочка, называемая золой, состоит из твердого продукта и инертных веществ.

Рассмотрим одиночную твердую частицу с неизменяющимися во времени внешними размерами, обдуваемую потоком газообразного реагента А (рис. 1.8).

Гетерогенный процесс, описываемый моделью с фронтальным перемещением зоны реакции, можно разделить на пять основных стадий:

- 1 – внешняя диффузия;
- 2 – внутренняя диффузия;
- 3 – химическая реакция на поверхности непрореагировавшего ядра;
- 4 – обратная внутренняя диффузия газообразных продуктов реакции через слой твердых продуктов;
- 5 – обратная внешняя диффузия газообразных продуктов через пограничную газовую пленку в ядро газового потока.

В зависимости от типа реакции некоторые стадии будут отсутствовать.

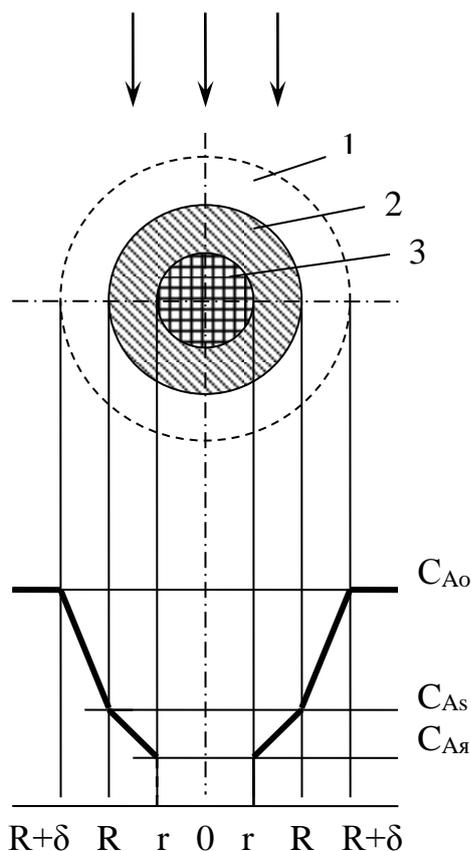


Рис. 1.8. Профиль изменения концентрации газообразного реагента при взаимодействии с твердой частицей (модель с фронтальным перемещением зоны реакции):

1 – пограничная газовая пленка с концентрацией реагента А ниже, чем в газовом потоке;

2 – слой твердых продуктов реакции и инертных примесей (слой золы);

3 – ядро непрореагировавшего реагента В

Внешняя диффузия. Стадия внешней диффузии – подвод газообразного реагента А к поверхности твердой частицы радиусом R через слой газа l (рис. 1.7) толщиной δ , обедненный этим компонентом. За пределами пограничной газовой пленки l концентрация газообразного реагента постоянна и равна C_{A0} – концентрации реагента А в ядре газового потока, а внутри пленки C_A уменьшается от C_{A0} до концентрации на поверхности твердой частицы C_{As} .

Вещество А переносится из ядра газового потока к поверхности частицы через пограничную газовую пленку как вследствие молекулярной диффузии, так и вследствие движения с газовой средой в направлении, совпадающем с направлением потока, т. е. вследствие конвективного пе-

реноса. Суммарный перенос вещества вследствие молекулярной диффузии и конвективного переноса называется конвективной диффузией.

Скорость конвективной диффузии, то есть стадии внешней диффузии W_{kA} определяется по уравнению:

$$W_{kA} = -\frac{1}{aS} \frac{dN_{kA}}{d\tau} = \beta(C_{Ao} - C_{As}), \quad (1.28)$$

где W_{kA} – скорость конвективной диффузии, т. е. количество газообразного реагента А (N_{kA}), перенесенное вследствие конвективной диффузии через единицу поверхности в единицу времени;

β – коэффициент массоотдачи.

Принимают, что у поверхности твердой частицы существует неподвижный диффузионный подслой толщиной δ_1 , внутри которого перенос вещества осуществляется исключительно вследствие молекулярной диффузии. Тогда скорость стадии внешней диффузии через реальную газовую пленку толщиной δ можно приравнять к скорости молекулярной диффузии через диффузионный подслой толщиной δ_1 . В соответствии с уравнением (1.27):

$$\beta = \frac{D}{\delta}. \quad (1.29)$$

Повысить скорость стадии внешней диффузии можно, увеличивая либо движущую силу, которая равна разности концентраций C_{Ao} и C_{As} , либо коэффициент массоотдачи. Для увеличения β нужно уменьшить толщину газовой пленки δ или, если это возможно, повысить коэффициент молекулярной диффузии.

Коэффициент молекулярной диффузии определяется в основном молекулярной природой веществ, участвующих в процессе диффузии. Он слабо зависит от температуры. Поэтому повышение температуры не является способом интенсификации диффузии.

Значительно больший эффект увеличения β достигается при уменьшении толщины газовой пленки δ . Уменьшить толщину газовой пленки можно увеличением линейной скорости газового потока, обтекающего твердую частицу, приводящим к срыву пленки, либо проведением процесса при интенсивном перемешивании частиц твердой фазы, например, применяя аппараты с псевдооживленным слоем твердой фазы.

Внутренняя диффузия. Стадия внутренней диффузии – проникновение газообразного реагента через поры слоя твердых продуктов реакции (слоя золы) к поверхности ядра твердого реагента, на которой осуществляется химическое взаимодействие. Эта стадия имеет место, если в ре-

зультате протекания гетерогенной химической реакции образуются твердые продукты или твердый реагент содержит инертные примеси.

Скорость стадии внутренней диффузии определяется по уравнению:

$$W_{dA} = -\frac{1}{aS} \frac{dN_{dA}}{d\tau} = D_{\text{эф}} \frac{dC_A}{dr}, \quad (1.30)$$

где $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии, учитывающий пористость твердого вещества, извилистость пор и т. д.

Так как слой твердых продуктов реакции оказывает определенное сопротивление переносу реагента А из пограничной газовой пленки к поверхности ядра, то концентрация этого реагента по мере движения к поверхности ядра будет уменьшаться от C_{As} на внешней поверхности твердой частицы до C_{Aj} на поверхности ядра (рис. 1.7).

Если толщина слоя золы невелика, можно условно считать, что

$$\frac{dC_A}{dr} \approx \frac{\Delta C_A}{\Delta r} = \frac{C_{As} - C_{Aj}}{R - r}, \quad (1.31)$$

где R – внешний радиус твердой частицы, постоянная величина в случае с неизменяющимися внешними размерами;

r – радиус ядра, уменьшающийся по мере протекания процесса.

Тогда скорость стадии внутренней диффузии можно представить в виде уравнения:

$$W_{dA} = -\frac{1}{aS} \frac{dN_{dA}}{d\tau} = \frac{D_{\text{эф}}}{\Delta r} (C_{As} - C_{Aj}) = \beta' (C_{As} - C_{Aj}). \quad (1.32)$$

Уравнение (1.32) по своей структуре аналогично уравнению скорости стадии внешней диффузии (1.28): произведение разности концентраций на коэффициент массоотдачи $\beta' = D_{\text{эф}}/\Delta r$.

Повысить скорость внутренидиффузионной стадии возможно или увеличением движущей силы, которая равна разности концентраций C_{As} и C_{Aj} , путем увеличения концентрации C_{Ao} в ядре газового потока, или в основном увеличением коэффициента массоотдачи β' .

Существенно повысить коэффициент диффузии достаточно сложно. Поэтому для повышения β' уменьшают толщину слоя твердых продуктов реакции, равную $(R - r)$. Максимальная толщина этого слоя равна R (при $r = 0$) – внешнему радиусу твердой частицы. Уменьшение размеров твердой частицы автоматически приводит к уменьшению толщины слоя твердых продуктов, т. е. к увеличению коэффициента массоотдачи β' .

Таким образом, измельчение твердых частиц является способом интенсификации стадии внутренней диффузии. Интенсивное перемешивание

твердых частиц с целью удаления слоя золы, например в аппарате с псевдооживленным слоем твердой фазы, также приводит к увеличению β' .

Поверхностная химическая реакция. Главной стадией гетерогенного химического процесса является поверхностная реакция, в результате которой и происходят все те изменения, которые составляют природу гетерогенного процесса.

Скорость поверхностной реакции может быть описана законами химической кинетики:

$$W_{rA} = -\frac{1}{aS} \frac{dN_{rA}}{d\tau} = k_S C_{Aя}^n, \quad (1.33)$$

где k_S – константа скорости поверхностной химической реакции;
 n – порядок реакции.

Скорость химической стадии может быть, как и в случае предыдущих стадий, увеличена либо возрастанием концентрации газообразного реагента $C_{Aя}$, для чего нужно повышать концентрацию C_{Ao} в потоке, обтекающей частицу, либо же главным образом вследствие роста константы скорости химической реакции k_S .

Так как в соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости химической реакции с ростом температуры увеличивается по экспоненциальной зависимости, то основной способ интенсификации стадии химической реакции – повышение температуры.

1.2.3. Скорость гетерогенного процесса в системе газ – твердое

Уравнения (1.28, 1.32, 1.33) позволяют рассчитать скорости отдельных стадий гетерогенного процесса. Однако эти стадии протекают не изолированно, а во взаимодействии друг с другом. Поэтому для расчета скорости гетерогенного процесса нужно иметь уравнение, которое учитывает особенности всех стадий.

Если гетерогенный процесс протекает в стационарных условиях, т. е. $W_{kA} = W_{dA} = W_{rA} = W_A$, а поверхностная химическая реакция имеет первый порядок, то скорость гетерогенного процесса можно выразить по аналогии с законом действующих масс как произведение некоторой константы скорости K на концентрацию газообразного реагента в газовом потоке C_{Ao} :

$$W_A = K C_{Ao}. \quad (1.34)$$

Преобразуем уравнения (1.28, 1.32, 1.33) таким образом, чтобы в их правых частях остались только концентрации реагентов:

$$W_{kA} \frac{1}{\beta} = (C_{Ao} - C_{As}),$$

$$W_{dA} \frac{1}{\beta'} = (C_{As} - C_{Aя}),$$

$$W_{rA} \frac{1}{k_s} = C_{Aя}.$$

Почленно сложим левые, а затем правые части преобразованных уравнений и с учетом равенства скоростей всех стадий получим:

$$W_A \left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k_s} \right) = C_{Ao}. \quad (1.35)$$

Из уравнения (1.35) выразим скорость гетерогенного процесса

$$W_A = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k_s}} C_{Ao} = KC_{Ao}. \quad (1.36)$$

В знаменателе дроби уравнения (1.36) стоит сумма величин, обратных коэффициентам интенсивности отдельных стадий, называемых сопротивлениями отдельных стадий гетерогенного процесса.

Возможны ситуации, когда сопротивление одной из стадий существенно превышает сопротивление других стадий, т. е. одна стадия затруднена по сравнению с другими. Тогда константа скорости гетерогенного процесса с достаточно хорошим приближением будет равна коэффициенту интенсивности данной стадии.

Если $1/\beta \gg 1/\beta'$ и $1/\beta \gg 1/k_s$, то $K \approx \beta$, а

$$W_A = KC_{Ao} \approx \beta C_{Ao}, \quad (1.37)$$

т. е. скорость процесса определяется скоростью стадии внешней диффузии ($W_A \approx W_{kA}$).

Уравнение (1.37) может быть получено и из уравнения скорости конвективной диффузии (1.28) при $C_{As} = 0$. Действительно, если сопротивление со стороны внешней диффузии существенно превышает сопротивление со стороны внутренней диффузии, а поверхностная химическая реакция протекает с высокой скоростью, то практически наблюдаемая концентрация C_{As} реагента А на поверхности твердой частицы будет равна нулю, так как все молекулы реагента А, преодолев значительное внешне-диффузионное сопротивление и далее уже не встречая сопротивления, пройдут через слой твердых продуктов и практически мгновенно вступят в реакцию. Таким образом, на этой стадии происходит максимальное изменение концентрации газообразного реагента.

Если $1/\beta' \gg 1/\beta$ и $1/\beta' \gg 1/k_s$, то $K \approx \beta'$, а

$$W_A = KC_{A0} \approx \beta' C_{A0}, \quad (1.38)$$

т.е. скорость процесса определяется скоростью стадии внутренней диффузии ($W_A \approx W_{dA}$).

Если $1/k_s \gg 1/\beta'$ и $1/k_s \gg 1/\beta$, то $K \approx k_s$, а

$$W_A = KC_{A0} \approx k_s C_{A0}, \quad (1.39)$$

т. е. скорость процесса определяется скоростью поверхностной химической реакции ($W_A \approx W_{rA}$).

Уравнения (1.38, 1.39) можно также получить из уравнений (1.32, 1.33), основываясь на вышеприведенных рассуждениях.

На рис. 1.9 представлен профиль изменения концентрации газообразного реагента А, когда скорость гетерогенного процесса определяется стадией внешней диффузии (а), стадией внутренней диффузии (б) и стадией химической реакции (в).

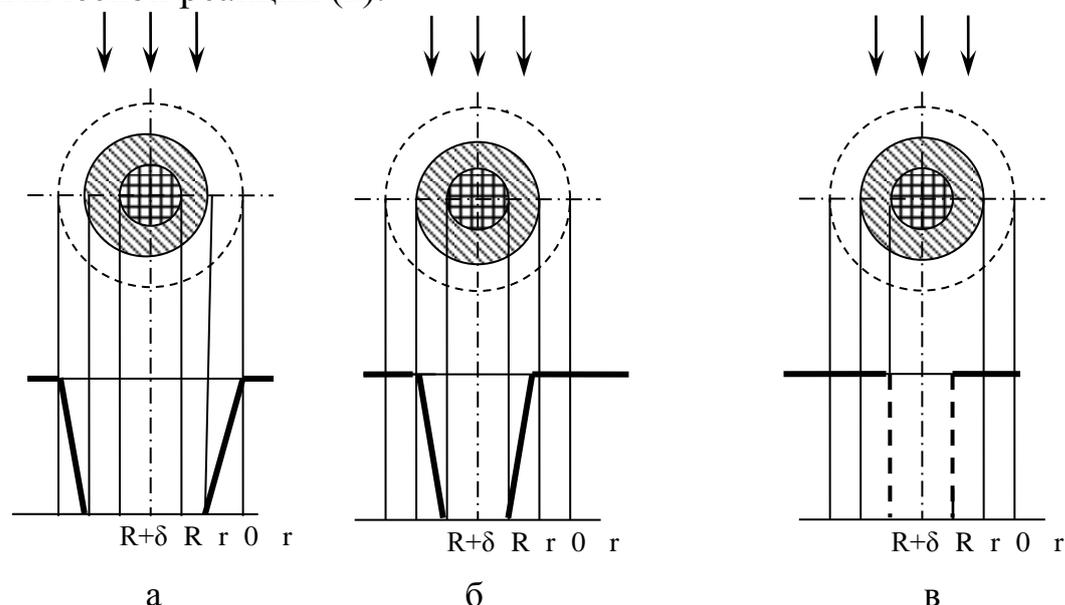


Рис. 1.9. Профиль изменения концентрации газообразного реагента А при лимитировании гетерогенного процесса внешней (а), внутренней (б) диффузиями и химической реакцией (в)

1.2.4. Лимитирующая стадия гетерогенного процесса

Конечный результат любого химико-технологического процесса — это образование продукта в результате химического превращения. Поэтому скорость гетерогенного процесса в любом случае не может быть выше скорости химической реакции. Как бы быстро не осуществлялся перенос вещества от одной фазы к другой, сам по себе этот перенос еще не приводит к образованию продукта.

Однако скорость гетерогенного процесса не может быть больше и

скорости диффузионного переноса вещества, так как он предшествует химической реакции.

При анализе гетерогенных процессов выделяют две крайние, принципиально различающиеся ситуации.

В первом случае может оказаться, что *скорость химической реакции велика и превышает скорость диффузионных стадий*. Тогда для увеличения производительности и интенсификации процесса нужно стремиться к устранению тормозящего влияния диффузионных стадий. Этот случай соответствует *диффузионной области* протекания гетерогенного процесса.

Другая ситуация характеризуется тем, что *скорость химической реакции при данном режиме проведения процесса мала по сравнению со скоростью диффузионных стадий*. Интенсификация гетерогенного процесса в этом случае может быть достигнута при таком изменении технологического режима, которое приведет к интенсификации химической стадии. Такие гетерогенные процессы принято называть процессами, протекающими в *кинетической области*.

Если скорости всех стадий соизмеримы между собой, то гетерогенный процесс протекает в *переходной области*.

Область протекания процесса определяет лимитирующая стадия.

Лимитирующая стадия – это наиболее медленная стадия гетерогенного процесса, характеризующаяся максимальной движущей силой и минимальным коэффициентом интенсивности.

Второй признак лимитирующей стадии – минимальная интенсивность, характеризуемая величиной коэффициента интенсивности стадии, – применять можно только в том случае, если у всех стадий движущая сила одного порядка по концентрации. В рассматриваемом процессе движущие силы реакции и массопереноса – первого порядка по концентрации. Невозможно, например, сравнить по величине такие параметры, как коэффициент массообмена β и константу скорости реакции второго порядка k , имеющие разные размерности: $[м/с]$ для β и $[м^3/(моль \cdot с)]$ для k .

Можно встретить определение лимитирующей стадии как самой медленной стадии. Это определение кажется естественным. Но в стационарном режиме скорости всех стадий равны.

Лимитирующую стадию называют также определяющей стадией, то есть, если какая-то стадия процесса – лимитирующая, то закономерности изменения скорости гетерогенного процесса и этой стадии совпадают. Например, если процесс протекает в кинетической области, то скорость гетерогенного процесса зависит от температуры, так же как и скорость реакции. Гетерогенный процесс, протекающий в диффузионной области, описывается законами массопереноса.

СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ

Расчет реакторов для проведения гетерогенных процессов в системе газ – твердое вещество удобно вести, если известна лимитирующая стадия процесса. Ясны и способы управления таким процессом. Поэтому важно определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса.

Если известны коэффициенты массоотдачи β и β' и константа скорости k_s , то, сравнивая их числовые значения, можно определить, есть ли в данных условиях проведения гетерогенного процесса лимитирующая стадия, и если она есть, то какая именно. Лимитирующая стадия, как указывалось, обладает максимальным сопротивлением, то есть минимальной интенсивностью. Например, если лимитирует внешняя диффузия, то $1/\beta \gg 1/\beta'$ и $1/\beta \gg 1/k_s$ или $\beta \ll \beta'$ и $\beta \ll k_s$.

Если же коэффициенты интенсивности разных стадий – величины одного порядка, то лимитирующей стадии нет, и тогда говорят, что гетерогенный процесс протекает в переходной области.

Однако чаще всего точные значения коэффициентов β , β' и k_s неизвестны, расчетные формулы, позволяющие их определить, отсутствуют или справедливы лишь для узкого интервала изменения параметров процесса. В связи с этим наиболее пригодны экспериментальные методы определения лимитирующей стадии. Эти методы можно условно разбить на две группы.

I группа. *Методы, основанные на изучении влияния различных внешних факторов на скорость гетерогенного процесса.* Лимитирующую стадию можно экспериментально определить, изучая зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры T , линейной скорости газового потока U и степени измельчения $1/R$.

Если гетерогенный процесс в некотором диапазоне изменения параметров его проведения (T , U , размеры частиц) лимитируется химической реакцией, то скорость его определяется в основном константой скорости поверхностного химического взаимодействия. Константа скорости k_s экспоненциально увеличивается с ростом температуры, в то время как коэффициенты массоотдачи на диффузионных стадиях β и β' зависят от температуры лишь очень слабо ($\sim T^{1/2}$). Следовательно, если при постоянстве линейной скорости потока U и размера частиц R с увеличением температуры наблюдается резкий рост скорости процесса, то он протекает в кинетической области.

Кинетическая область характерна для сравнительно низких температур проведения процесса. Если рассмотреть зависимость от температуры скорости гетерогенного процесса в широком (несколько сотен градусов) интервале температур (рис. 1.10), можно выделить три характерных участка:

– участок сильной зависимости от температуры, характер которой приближается к экспоненциальной. Очевидно, что в этом температурном интервале процесс лимитируется химической реакцией (кинетическая область I);

– участок очень слабой зависимости от температуры. Процесс лимитируется либо внешней, либо внутренней диффузией (диффузионная область III);

– переходный участок между кинетической и диффузионной областями, характеризующийся соизмеримым сопротивлением со стороны всех стадий (переходная область II).

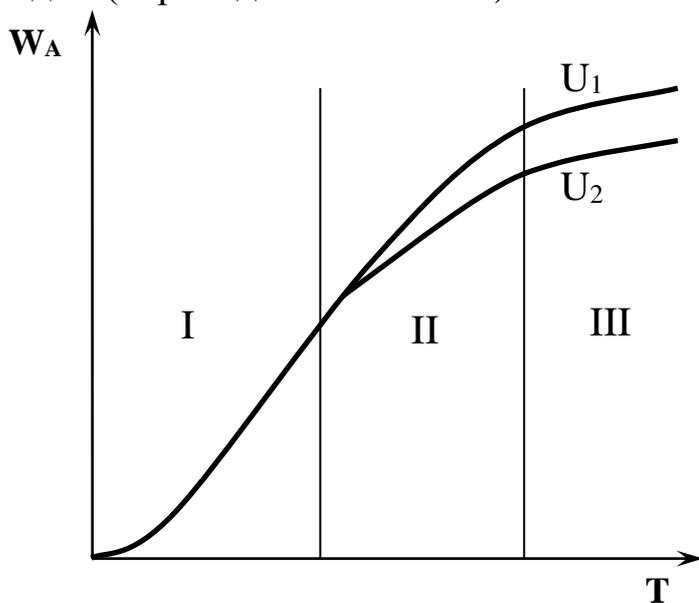


Рис. 1.10. Зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры при постоянном размере частиц R и различных постоянных значениях линейной скорости газа U ($U_1 > U_2$): I – кинетическая область; II – переходная область; III – диффузионная область

Если при изучении влияния температуры на скорость гетерогенного процесса окажется, что интересующий нас температурный интервал совпадает с диффузионной областью, нужно решить, какая диффузионная стадия (внешняя или внутренняя диффузия) является лимитирующей.

Скорость конвективной диффузии (внешней) очень сильно зависит от гидродинамической обстановки. Следовательно, увеличение линейной скорости газового потока относительно твердых частиц при неизменных R и T приведет к резкому возрастанию скорости процесса, если он лимитируется внешней диффузией. На рис. 1.9 показана зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры при различных значениях линейной скорости газового потока U .

Скорость внутренней диффузии должна резко увеличиться в случае

измельчения твердой фазы (так как $\beta' = D/(R - r)$). Если изучение влияния температуры и линейной скорости потока не позволило определить лимитирующую стадию, а измельчение твердого материала вызвало существенный рост скорости гетерогенного процесса, то это значит, что он лимитируется диффузией в поры твердого вещества (протекает во внутреннедиффузионной области).

Зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры можно охарактеризовать температурным коэффициентом скорости β_T , который показывает, во сколько раз возрастет скорость процесса при увеличении температуры на 10 °С. Значение β_T рассчитывается по формуле:

$$\frac{(W_A)_{T_2}}{(W_A)_{T_1}} = (\beta_T)^m, \quad (1.40)$$

$$m = \frac{T_2 - T_1}{10}, \quad (1.41)$$

где $(W_A)_{T_2}$ и $(W_A)_{T_1}$ – скорость процесса при температурах T_2 и T_1 соответственно, причем $T_2 > T_1$.

Зная величину β_T , можно сделать вывод, в какой области, кинетической или диффузионной, протекает процесс. Если β_T находится в пределах 2–4, то есть соответствует температурному коэффициенту скорости химической реакции, то процесс протекает в кинетической области. При $\beta_T = 1,4$ –2 принято считать, что процесс идет в переходной области, а значение β_T до 1,4 характерно для диффузионных процессов.

II группа. *Методы, основанные на сравнении экспериментальных и теоретических зависимостей $X_B(\tau)$.* Эта группа методов основана на сравнении экспериментально полученной кинетической зависимости степени превращения твердого реагента от времени пребывания в реакторе $X_B(\tau)$ и теоретических зависимостей $X_B(\tau)$ для разных областей протекания гетерогенного процесса.

Теоретические зависимости $X_B(\tau)$ имеют вид:
для внешнедиффузионной области:

$$X_B = \tau / \tau_k, \quad (1.42)$$

для кинетической области

$$X_B = 1 - (1 - \tau / \tau_k)^3, \quad (1.43)$$

а для внутреннедиффузионной области зависимость $X_B(\tau)$ определяется функцией, заданной в неявном виде:

$$1 - \tau / \tau_k = 3(1 - X_B)^{2/3} - 2(1 - X_B), \quad (1.44)$$

где τ_k – время полного превращения твердой частицы ($X_B = 1$).

На рис. 1.11 представлен общий вид теоретических зависимостей $X_B(\tau)$ для разных областей протекания гетерогенного процесса. Линии 1, 2, 3 отвечают уравнениям соответственно (1.42, 1.43, 1.44). К сожалению, разница в положениях линий 2 и 3, соответствующих внутренидиффузионной и кинетической областям, мала и сопоставима с ошибками эксперимента.

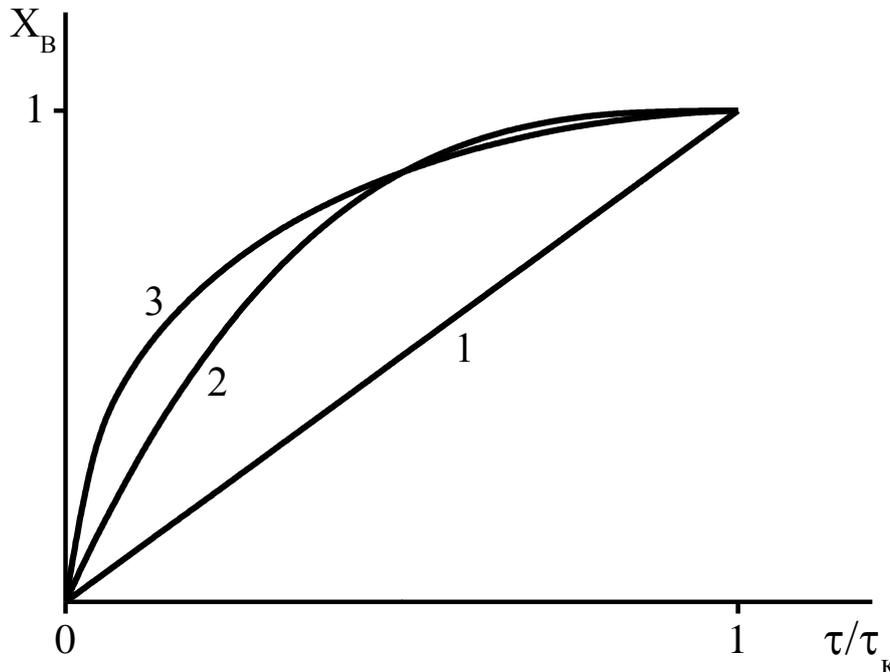


Рис. 1.11. Зависимость степени превращения твердого компонента (X_B) от относительного времени превращения (τ/τ_k) во внешнедиффузионной (1), кинетической (2) и внутренидиффузионной (3) областях

Еще один метод обработки экспериментальных зависимостей $X_B(\tau)$ и сопоставления их с теоретическими уравнениями состоит в том, что на основе опытных данных о величинах X_B в разные моменты времени τ рассчитывают время полного превращения твердой частицы по уравнениям:

$$\tau_k = \tau / X_B(\tau) \quad (1.45)$$

(в предположении, что лимитирует внешняя диффузия);

$$\tau_k = \tau / (1 - 3[1 - X_B(\tau)]^{2/3} + 2[1 - X_B(\tau)]) \quad (1.46)$$

(в предположении, что лимитирует внутренняя диффузия);

$$\tau_k = \tau / (1 - [1 - X_B(\tau)]^{1/3}) \quad (1.47)$$

(в предположении, что лимитирует химическая реакция).

По своему физическому смыслу для данных условий осуществления гетерогенного процесса τ_k – константа, не зависящая от действительного времени пребывания частиц в реакторе τ .

Поэтому если лимитирующая стадия существует, то обработка экспериментальных данных по одному из вышеприведенных уравнений (1.45, 1.46, 1.47) должна показать, что τ_k остается постоянным при любых τ .

1.3. Каталитические процессы

Каталитические процессы – это процессы, протекающие с участием катализатора.

Катализатор – это вещество, которое вступает в промежуточное взаимодействие с реагентами, изменяет тем самым механизм реакции и увеличивает ее скорость. Сам катализатор при этом не расходуется и восстанавливает свой состав при образовании молекулы продукта.

Ускоряющее действие катализатора основано на понижении энергии активации реакции.

Механизм реакции $A + B \rightarrow R$ без катализатора представляется схемой:



где AB^* – активированный комплекс.

Схема протекания каталитического процесса в этом случае выглядит следующим образом:



Энергия, затрачиваемая на образование активированного комплекса (энергия активации) для некаталитического процесса всегда выше, чем для каталитического.

При протекании обратимых реакций катализатор уменьшает энергию активации и прямой и обратной реакции, вследствие чего он не влияет на состояние равновесия обратимой реакции, а лишь ускоряет его достижение.

Преимущества каталитических процессов:

- более высокая скорость процесса;
- возможность использования более низких температур и давлений;
- возможность проведения процессов, не реализуемых на практике без применения катализатора (например, синтез аммиака);
- более высокая селективность получения целевого продукта.

Для ускорения реакций, протекающих по радикально-цепному механизму, в реакционную смесь добавляют **инициаторы**. Инициаторы – это вещества, способные зарожать цепные радикальные процессы в результате образования свободных радикалов. В отличие от катализаторов, инициаторы расходуются в процессе протекания реакции.

Для уменьшения скорости химических реакций применяют **ингибиторы**. Ингибиторы – это вещества, замедляющие или предотвращающие течение различных химических реакций. Сущность ингибирования заключается в том, что ингибитор образует с реагентами, промежуточными соединениями или катализатором достаточно устойчивые соединения, обладающие низкой реакционной способностью. В случае, если соединение образуется с катализатором, ингибитор называют каталитическим ядом.

1.3.1. Классификация каталитических процессов

Каталитические процессы классифицируют, как правило, следующим образом:

- 1) гомогенный катализ;
- 2) гетерогенный катализ;
- 3) микрогетерогенный катализ;
- 4) автокатализ.

Гомогенный катализ

При гомогенном катализе химическая реакция протекает в объеме фазы, а реагенты и катализатор находятся в одной фазе – газовой или жидкой.

Катализаторами в растворах обычно служат кислоты (кислотный катализ), основания, ионы металлов.

Газофазный катализ встречается относительно редко, например, реакция окисления метана в формальдегид кислородом воздуха в присутствии оксидов азота.

В гомогенно-каталитических процессах скорость реакции зависит не только от концентрации реагирующих веществ, но и от концентрации катализатора:

$$W_A = kC_A^n C_B^m C_{kat}^i. \quad (1.48)$$

Основной недостаток гомогенного катализа – трудности, связанные с отделением катализатора от реакционной смеси после проведения процесса, что приводит к потерям катализатора и загрязнению продукта.

Гетерогенный катализ

Наибольшее распространение в промышленности получили гетерогенно-каталитические процессы. При гетерогенном катализе реакция протекает, как правило, на поверхности твердого катализатора.

Существуют различные теории о механизме гетерогенного катализа. В настоящее время наиболее распространена теория активных центров. Согласно этой теории, активной в каталитическом отношении является не вся поверхность катализатора, а отдельные активные центры, взаимодействующие с реагентами.

Твердые катализаторы готовят и применяют обычно в виде пористых зерен, гранул, таблеток. При этом внутренняя поверхность стенок пор в сотни и тысячи раз больше внешней поверхности частицы.

Гетерогенно-каталитический процесс проходит через следующие стадии:

- внешняя диффузия реагентов из объема фазы к поверхности частицы катализатора;
- внутренняя диффузия реагентов в поры катализатора;
- адсорбция реагентов на поверхности катализатора (хемосорбция);
- химическая реакция образования продуктов, связанных с катализатором;
- десорбция продуктов реакции;
- обратная внутренняя диффузия продуктов из пор катализатора;
- обратная внешняя диффузия от поверхности частицы катализатора в объем фазы.

Микрогетерогенный катализ

Микрогетерогенный катализ – каталитический процесс, в котором катализатором являются коллоидные частицы или крупные органические молекулы. Такие процессы обычно протекают в жидкой фазе.

При микрогетерогенном катализе катализатор находится с реагентами в одной фазе, но реакция протекает только на его активных центрах.

Частным случаем микрогетерогенного катализа является ферментативный катализ. Ферменты – это белковые вещества, синтезирующиеся в живых организмах и обладающие высокой каталитической активностью и избирательностью.

Автокаталитические процессы

Автокатализ – каталитический процесс, в которой катализатором является один из промежуточных или конечных продуктов реакции.

Для автокатализа характерна низкая скорость процесса в начальный момент времени и быстрое нарастание скорости по мере накопления продуктов реакции.

Для автокаталитической реакции вида $A \rightarrow R + D$, катализируемой продуктом R , кинетическое уравнение может быть записано следующим образом:

$$W_A = kC_A^n C_R^m . \quad (1.49)$$

Изменение степени превращения реагента по времени для автокаталитического процесса изображено на рис. 1.12.

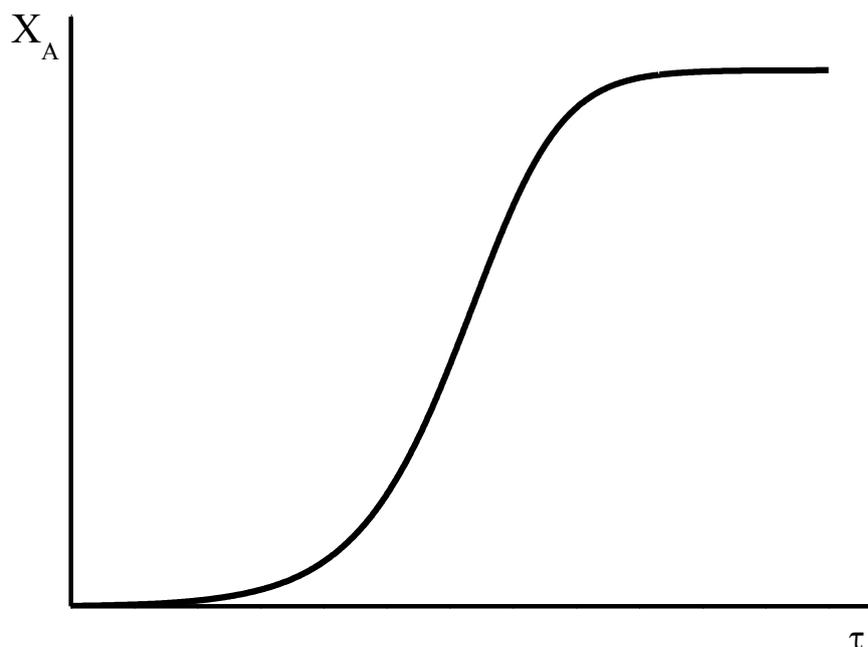


Рис. 1.12. Зависимость степени превращения реагента от времени проведения автокаталитического процесса

Для кинетической кривой автокаталитической реакции характерны участки (рис. 1.12):

- период индукции, когда реакция протекает очень медленно;
- восходящая ветвь, соответствующая увеличению скорости реакции;
- точка перегиба в момент времени, когда скорость реакции достигает максимального значения;
- ветвь, соответствующая уменьшению скорости реакции.

На производстве от периода индукции избавляются, проводя процесс в непрерывном режиме, добавляя в начале процесса небольшое количество катализатора или возвращая в процесс часть конечной реакционной массы (полный рецикл).

1.3.2. Технологические характеристики твердых катализаторов

Твердые катализаторы – это, как правило, высокопористые вещества с развитой внутренней поверхностью, характеризующиеся определенной пористой и кристаллической структурой и обладающие определенными технологическими характеристиками:

1. **Активность катализатора** – мера ускоряющего действия катализатора по отношению к данной реакции. Определяется как отношение скоростей каталитической и некаталитической реакций:

$$A = \frac{W_{кат}}{W_{некат}} \quad (1.50)$$

Если при введении катализатора порядок реакции не меняется, то

активность можно рассчитать как отношение констант скоростей:

$$A = \frac{k_{кат}}{k_{некат}} \quad (1.51)$$

2. Температура зажигания катализатора – минимальная температура, при которой катализатор начинает проявлять активность (реакция начинает протекать с необходимой скоростью).

Чем ниже температура зажигания катализатора, тем выгоднее использовать его для данной реакции.

3. Термическая устойчивость катализатора – максимальная температура работы катализатора. Выше предельной температуры происходит разрушение кристаллической структуры катализатора и исчезновение его активности.

4. Селективность катализатора – это способность катализатора ускорять целевую реакцию при наличии нескольких побочных. Количественно селективность катализатора можно оценить как селективность процесса – интегральную или дифференциальную.

5. Отравляемость катализатора – это способность катализатора снижать свою активность под действием химических веществ. Такие вещества называют каталитическими ядами.

Каталитические яды блокируют активные центры катализатора, вступая с ним в химические реакции (обратимо или необратимо). С целью удлинения срока службы катализатора предусматривают тщательную очистку реагирующих веществ от примесей, являющихся каталитическими ядами. В ряде случаев катализатор отравляется побочными продуктами реакции.

6. Промотирование катализатора – это процесс повышения активности катализатора под действием химических веществ. Такие вещества называют активаторами или промоторами.

Активаторы могут вступать с катализатором в химическое взаимодействие, образуя на поверхности продукты, обладающие более высокой каталитической активностью. Также они могут увеличивать дисперсность или стабилизировать пористую и кристаллическую структуру катализатора.

2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

2.1. Общие сведения о химических реакторах

Химический реактор – это аппарат для осуществления химического процесса с целью получения готового продукта. Он является основным элементом аппаратного оформления химического производства.

Современный химический реактор должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) достигать высоких показателей по производительности и интенсивности работы;
- 2) создавать и поддерживать необходимые условия проведения процесса;
- 3) обеспечивать устойчивость и стабильность режимов, высокую надежность функционирования;
- 4) обладать простотой конструкции, подготовки к эксплуатации и ремонту;
- 5) иметь низкие энергетические затраты;
- 6) иметь малую стоимость аппарата и материалоемкость;
- 7) соответствовать требованиям техники безопасности, промышленной экологии и эстетики.

2.1.1. Классификация химических реакторов и режимов их работы

Все химические реакторы можно классифицировать по следующим признакам:

В зависимости от гидродинамической обстановки, наблюдаемой в реакторе, различают реакторы смешения и вытеснения.

По способу организации процесса реакторы подразделяются на непрерывнодействующие, периодически действующие, а также полунепрерывного или полупериодического действия.

В реакторах непрерывного действия, которые называют проточными, происходит непрерывная подача исходных веществ и удаление продуктов реакции. Все стадии процесса (загрузка реагентов, химическая реакция и выгрузка реакционной смеси) происходят одновременно. Реакторы непрерывного действия получили широкое распространение в крупнотоннажных производствах.

В реакторах периодического действия реакционная смесь загружается в реактор, затем происходит химическая реакция, а затем – выгрузка реакционной смеси. В отличие от проточных реакторов, стадии процесса в периодическом реакторе происходят последовательно, а не одновременно.

В реакторах полунепрерывного действия реагенты могут загружаться периодически, а выгрузка продукта происходит непрерывно (например, печь обжига известняка); или реагенты поступают непрерывно, а продукты выводятся периодически.

По конструкции реакторы условно разделяют, исходя из соотношения диаметра и высоты:

- 1) емкостные аппараты имеют соотношение $D / H = 1/1...2$;
- 2) колонные аппараты $1/2...9$;

3) трубчатые аппараты 1/9... и т.д.

По характеру изменения параметров процесса во времени реакторы работают либо в стационарном, либо в нестационарном режиме.

Стационарным называется режим, при котором протекание химической реакции в произвольно выбранной точке аппарата в любой момент времени характеризуется постоянными значениями параметров процесса (концентрациями реагентов и продуктов, скорости, температуры и т. д.) во времени.

Режим называется нестационарным, если в произвольно выбранной точке происходят изменения параметров химического процесса во времени.

По тепловому режиму работы реакторы делятся на изотермические, адиабатические, политермические и автотермические.

Изотермические реакторы имеют одинаковую и постоянную температуру во всем пространстве реактора. Для этого вся теплота, выделяемая или поглощаемая в ходе процесса, отводится от реактора или подводится к нему.

Адиабатические реакторы работают без теплообмена с окружающей средой, поэтому вся теплота, выделяемая или поглощаемая в процессе химической реакции, идет на нагрев или охлаждение реакционной смеси.

В политермических реакторах существует частичный теплообмен, поэтому данный режим можно назвать промежуточным между изотермическим и адиабатическим.

В автотермических реакторах поддержание необходимой температуры процесса осуществляется только за счет выделяющейся теплоты химической реакции без использования дополнительных источников энергии.

По способу организации теплообмена различают реакторы с теплообменом в реакционной зоне и вне реакционной зоны.

По фазовому составу реакционной смеси различают реакторы для проведения гомогенных жидкофазных и газофазных реакций, а также аппараты для проведения различных гетерогенных и гетерогенно-каталитических процессов.

2.1.2. Моделирование процессов в химических реакторах

Моделирование – это метод изучения различных объектов, при котором исследования проводят на модели, а результаты количественно распространяют на оригинал. Модель может представлять собой уменьшенную или увеличенную по определенным законам копию реального объекта. Но моделью может быть и определенная система представлений о реальном объекте, выражаемая как совокупность математических структур: уравнений, неравенств, таблиц, графиков. Такую модель обычно называют математическим описанием объекта или его математической

моделью.

Математическая модель – это некоторое упрощенное изображение процесса, которое сохраняет наиболее существенные свойства реального объекта и передает их в математической форме. В общем случае математическая модель реактора представляет собой достаточно сложную систему уравнений, которые учитывают химические превращения, процессы теплопереноса, массопереноса и переноса импульса в реакторе. Во многих случаях перечисленные явления можно описать двумя уравнениями, являющимися отражением фундаментальных законов природы – законов сохранения массы и энергии. Действительно, в уравнении материального баланса можно учесть и протекание химической реакции, и конвективный перенос (перенос импульса), и диффузионный перенос (массоперенос). Если это балансовое уравнение дополнить уравнением теплового (энергетического) баланса, учитывающего явления теплопереноса в реакторе, то будет получена достаточно полная математическая модель реактора.

Так как химический процесс в реакторе протекает во времени и в пространстве, балансовые уравнения составляются для *элементарного объема ΔV и элементарного промежутка времени Δt* .

Считается, что элементарным является такой объем, в пределах которого можно пренебречь неравномерностью распределения концентраций и температуры. Элементарный объем неподвижен относительно аппарата и не передвигается вместе с реакционным потоком.

Элементарный промежуток времени – это такой промежуток времени, в течение которого можно пренебречь изменениями концентрации и температуры внутри элементарного объема. Элементарный промежуток времени бесконечно мал для нестационарных режимов работы реактора и может быть выбран любым для стационарных режимов.

2.1.3. Общее уравнение материального баланса реакторов

Уравнение материального баланса обычно составляют по компоненту, взятому в недостаток (например, по реагенту А), с учетом всех изменений, происходящих с этим компонентом в пределах элементарного объема ΔV в течение элементарного промежутка времени Δt .

$$N_{\text{Авх}} - N_{\text{Авых}} - N_{\text{Ах.р}} = N_{\text{Анак}}, \quad (2.1)$$

где $N_{\text{Авх}}$ – количество вещества А, внесенное в элементарный объем за элементарный промежуток времени с потоком реагентов;

$N_{\text{Авых}}$ – количество вещества А, вынесенное из элементарного объема за элементарный промежуток времени с потоком участников реакции;

$N_{\text{Ах.р}}$ – количество вещества А, израсходованное на химическую реакцию в элементарном объеме за элементарный промежуток времени;

$N_{\text{Анак}}$ – накопление (остаток) реагента А в элементарном объеме за элемен-

тарный промежуток времени.

2.1.4. Общее уравнение теплового баланса реакторов

Решение уравнений теплового баланса заключается в определении параметров, при которых соблюдается равенство между приходом и расходом тепла.

Тепловой баланс любого реактора в общем виде для процессов без фазовых переходов можно представить уравнением:

$$Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} \pm Q_{\text{х.р}} \mp Q_{\text{т.о}} = Q_{\text{нак}}, \quad (2.2)$$

где $Q_{\text{вх}}$ – количество тепла, внесенное в элементарный объем за элементарный промежуток времени с потоком реагентов;

$Q_{\text{вых}}$ – количество тепла, уносимое из элементарного объема за элементарный промежуток времени с выходящим потоком;

$Q_{\text{х.р}}$ – количество тепла, выделяющееся или поглощающееся в результате химической реакции в элементарном объеме за элементарный промежуток времени;

$Q_{\text{т.о}}$ – количество тепла, переданное в результате теплообмена через поверхность элементарного объема реактора за элементарный промежуток времени.

$Q_{\text{нак}}$ – количество тепла, накапливающееся в элементарном объеме за элементарный промежуток времени.

Уравнение теплового баланса (2.2) может принимать различную форму в зависимости от типа реактора и теплового режима его работы.

2.2. Модели реакторов с идеальной структурой потоков

2.2.1. Реактор идеального смешения периодического действия

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИ РИС-П

Реактор идеального смешения представляет собой емкостной аппарат с перемешивающим устройством. Его схема представлена на рис. 2.1.

В периодический реактор все реагенты помещают до начала реакции, а продукты извлекают из него только после проведения процесса. Общая масса реакционной смеси в реакторе остается постоянной, а изменяется лишь ее состав.

Условием идеальности работы реактора смешения периодического действия является мгновенное установление одинаковых параметров процесса в реакционном объеме аппарата в результате интенсивного перемешивания.

РИС-П работает в нестационарном режиме, т.е. в разные моменты времени условия в периодическом реакторе разные (концентрация реагентов, продуктов, скорость реакции и т. д.) (рис. 2.2, а).

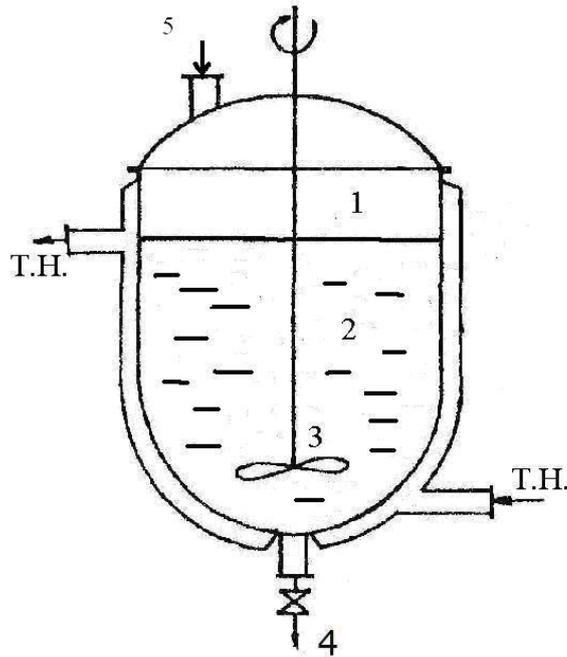


Рис. 2.1. Схема реактора идеального смешения периодического действия:
 1 – внутренний объем реактора; 2 – реакционный объем;
 3 – мешалка; 4 – штуцер для опорожнения реактора; 5 – загрузочное отверстие; Т.Н. – теплоноситель или хладагент, поступающий в теплообменную рубашку

Однако в каждый момент времени в силу допущения об идеальности эти параметры одинаковы во всем объеме реактора (рис. 2.2, б).

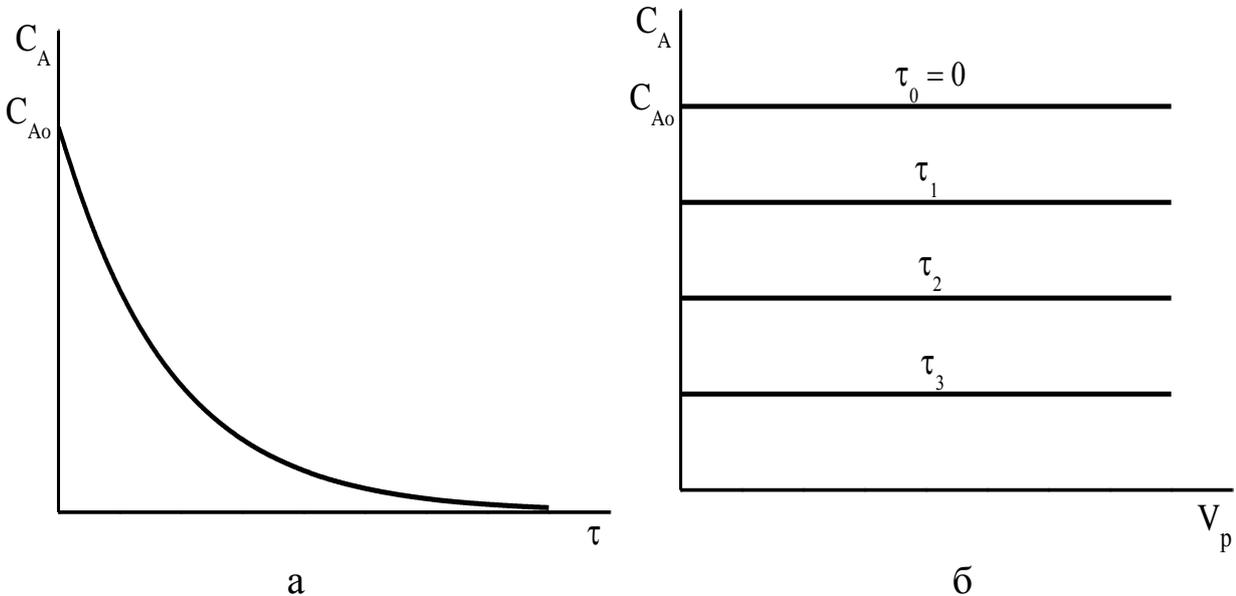


Рис. 2.2. Изменение концентрации реагента А в реакторе идеального смешения периодического действия по времени процесса (а) и по реакционному объему реактора (б)

УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА РИС-П

Балансовые уравнения реактора периодического действия составляются для стадии химического превращения и не учитывают стадии загрузки реагентов и выгрузки реакционной смеси, т.е. $N_{\text{Авх}}$ и $N_{\text{Авых}}$ в уравнении (2.1).

Исходя из допущений об идеальности РИС-П, за элементарный объем аппарата принимают весь реакционный объем (V_p). Так как РИС-П работает в нестационарном режиме, за элементарный промежуток времени принимают бесконечно малую величину $d\tau$.

Следовательно, уравнение материального баланса для периодического реактора идеального смешения примет вид:

$$-N_{\text{Ах.р}} = N_{\text{Анак}} . \quad (2.3)$$

Учитывая, что

$$N_{\text{Ах.р}} = W_A V_p d\tau , \quad (2.4)$$

$$N_{\text{Анак}} = V_p dC_A, \quad (2.5)$$

уравнение (2.3) можно представить как:

$$W_A V_p d\tau = -V_p dC_A , \quad (2.6)$$

где W_A – скорость химической реакции по реагенту А, кмоль/($\text{м}^3 \cdot \text{с}$);

V_p – реакционный объем, м^3 ;

C_A – текущая концентрация реагента А, (моль/л, кмоль/ м^3);

$d\tau$ – элементарный промежуток времени.

Преобразуем это выражение к виду:

$$d\tau = - \frac{dC_A}{W_A} . \quad (2.7)$$

Интегрировав уравнение (2.7), получим уравнение, позволяющее рассчитать время реакции, необходимое для достижения заданной конечной концентрации исходного реагента:

$$\tau_{\text{х.р.}} = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{W_A} . \quad (2.8)$$

Текущую концентрацию реагента А можно выразить через его степень превращения:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X_A) . \quad (2.9)$$

Дифференцирование уравнения (2.9) позволяет записать:

$$dC_A = -C_{A_0} dX_A . \quad (2.10)$$

Таким образом, уравнение (2.8) будет преобразовано:

$$\tau_{x.p} = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{W_A} . \quad (2.11)$$

Уравнения (2.8) и (2.11) называются характеристическими уравнениями РИС-П.

Время рабочего цикла в РИС-П рассчитывается как:

$$\tau_{\text{цикл}} = \tau_{x.p} + \tau_{\text{вспом}} , \quad (2.12)$$

где $\tau_{x.p}$ – время химической реакции, найденное по формуле (2.11);

$\tau_{\text{вспом}}$ – вспомогательное время, необходимое на загрузку, выгрузку реакционной смеси из аппарата и на подготовку аппарата к новому производственному циклу. Вспомогательное время определяется практически.

УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА РИС-П

РИС-П работает в нестационарном режиме, в связи с чем количество тепла, выделяемое или поглощаемое в процессе реакции, изменяется во времени. В связи с отсутствием входящего и выходящего потоков можно записать, что $Q_{\text{вх}} = Q_{\text{вых}} = 0$.

Таким образом, уравнение теплового баланса (2.2) для РИС-П в общем виде будет иметь вид:

$$\pm Q_{x.p} \mp Q_{t.o} = Q_{\text{нак}} . \quad (2.13)$$

Подставляя выражения для каждой тепловой составляющей, получим:

$$Q_{x.p} = -\Delta H W_A V_p d\tau , \quad (2.14)$$

$$Q_{t.o} = K_T F \Delta T d\tau , \quad (2.15)$$

$$Q_{\text{нак}} = \rho c_p V_p dT , \quad (2.16)$$

где ΔH – изменение энтальпии химической реакции, кДж/кмоль = Дж/моль;

W_A – скорость химической реакции, кмоль/(м³·с);

V_p – реакционный объем, м³;

$d\tau$ – элементарный промежуток времени;

K_T – коэффициент теплопередачи, Дж/(м²·с·К) = Вт/(м²·К);

F – площадь поверхности теплообмена, м²;

ΔT – положительная разность температур между реакционной средой и теплоносителем или хладагентом;

ρ – плотность реакционной смеси в реакторе, кг/м³;

c_p – удельная теплоемкость реакционной смеси в реакторе, кДж/(кг·К);

T – температура реакционной смеси в реакторе.

Принимая ρ и c_p постоянными, преобразуем уравнение (2.13):

$$-\Delta H W_A V_p d\tau \mp K_T F \Delta T d\tau = \rho c_p V_p dT. \quad (2.17)$$

Чтобы получить более удобное для расчетов уравнение, заменим W_A на его значение, полученное из уравнений (2.7) и (2.10):

$$W_A = \frac{C_{A0} dX_A}{d\tau}, \quad (2.18)$$

а все слагаемые уравнения (2.17) разделим на начальное количество реагента А в реакторе $C_{A0} V_p$. В результате получим выражение:

$$-\frac{\Delta H C_{A0} V_p dX_A d\tau}{C_{A0} V_p d\tau} \mp \frac{K_T F \Delta T}{C_{A0} V_p} d\tau = \frac{\rho c_p V_p}{C_{A0} V_p} dT. \quad (2.19)$$

Проведя соответствующие сокращения и учитывая, что

$$\frac{\rho c_p}{C_{A0}} = c'_p, \quad (2.20)$$

получим:

$$-\Delta H dX_A \mp \frac{K_T F \Delta T}{C_{A0} V_p} d\tau = c'_p dT. \quad (2.21)$$

Это уравнение теплового баланса РИС-П, работающего в политермическом (промежуточном) тепловом режиме.

При адиабатическом режиме работы теплота химической реакции идет только на изменение температуры в реакторе, а теплообмен реакционной смеси с окружающей средой отсутствует, т.е. $Q_{т.о} = 0$, и уравнение (2.13) в общем виде примет вид:

$$Q_{х.р} = Q_{нак}, \quad (2.22)$$

а полное математическое описание будет записано уравнением:

$$-\Delta H dX_A = c'_p dT. \quad (2.23)$$

В изотермическом режиме работы реактора тепловой вклад от $Q_{нак}$ отсутствует, так как согласно определению изотермического режима, температура реакционной смеси не меняется, т.е. $dT = 0$. Таким образом, уравнение теплового баланса изотермического РИС-П в общем виде за-

пишется как

$$Q_{x.p} = Q_{т.о} , \quad (2.24)$$

а полное математическое описание примет вид:

$$-\Delta H dX_A = \frac{K_T F \Delta T}{C_{A0} V_p} d\tau . \quad (2.25)$$

2.2.2. Реактор и каскад реакторов идеального смешения непрерывного действия

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИ РИС-Н

Реактор идеального смешения непрерывного действия – это емкостной аппарат с перемешивающим устройством. Реакционная смесь подается в аппарат и выгружается из него непрерывно.

Для реакторов непрерывного действия характерен стационарный режим работы. Неустановившееся состояние наблюдается только в пусковой период и в период остановки реактора.

В дальнейшем все реакторы непрерывного действия будут рассматриваться только в стационарном режиме, когда отсутствует накопление вещества и тепла. Схема аппарата представлена на рис. 2.3.

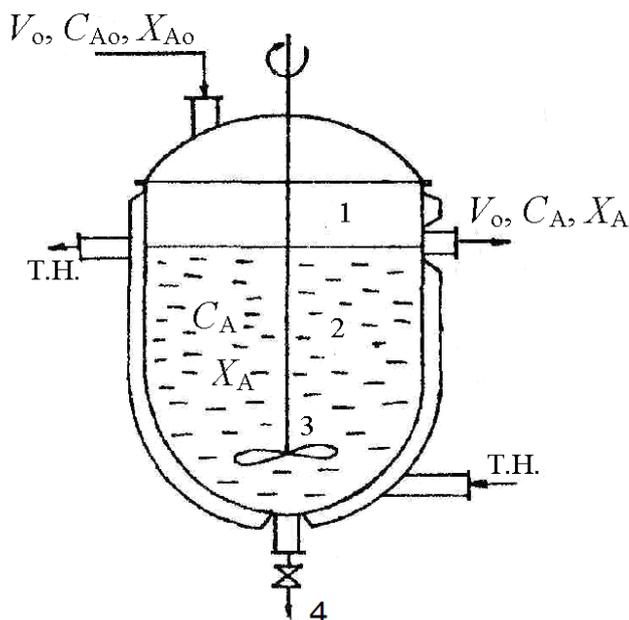


Рис. 2.3. Схема проточного реактора идеального смешения:
 1 – геометрический объем реактора; 2 – реакционный объем;
 3 – мешалка; 4 – штуцер для аварийного опорожнения реактора;
 V_o – объемный расход реакционной среды; C_{A0} , X_{A0} – начальная концентрация и степень превращения реагента А; C_A , X_A – конечная концентрация и степень превращения реагента А;
 Т.Н. – теплоноситель или хладагент

Для модели идеального смешения принимается ряд допущений:

а) в результате интенсивного перемешивания устанавливаются абсолютно одинаковые условия в любой точке реактора – C_A , C_R , X_A , W_A , T и т. д.;

б) переход от начальной концентрации к конечной происходит мгновенно;

в) параметры выходного потока равны параметрам реакционной смеси в реакторе.

На рис. 2.4 представлены изменения концентрации реагента А в РИС-Н по реакционному объему аппарата (2.4, а) и по времени (2.4, б).

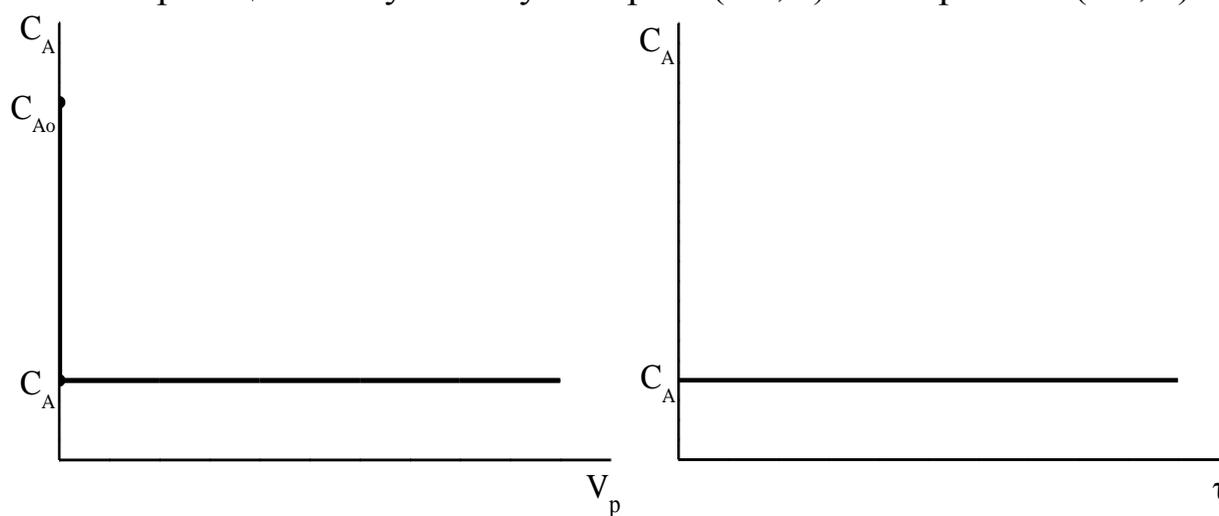


Рис. 2.4. Изменение концентрации реагента А в реакторе идеального смешения непрерывного действия по реакционному объему аппарата (а) и по времени внутри реакционного объема (б)

Исходя из идеальности перемешивания, в качестве элементарного объема для реактора идеального смешения можно принять весь реакционный объем реактора V_p . По условию стационарности в качестве элементарного промежутка времени можно принять любой промежуток времени τ .

В реальных условиях приблизиться к режиму идеального смешения можно, применяя интенсивное перемешивание реакционной смеси. Наряду с этим, форма и размеры емкостного аппарата должны быть оптимальными для уменьшения объема застойных зон.

УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА РИС-Н

Уравнение материального баланса РИС-Н можно получить, упрощая общее уравнение материального баланса химических реакторов (2.1). Для реактора, работающего в стационарном режиме, из уравнения можно исключить $N_{\text{Анак}}$. Поэтому уравнение материального баланса РИС-Н примет вид:

$$N_{\text{Авх}} - N_{\text{Авых}} - N_{\text{Ах.р}} = 0. \quad (2.26)$$

Раскрывая величины, входящие в уравнение, получаем

$$V_o C_{\text{Ао}} \tau - V_o C_{\text{А}} \tau - W_{\text{А}} V_{\text{р}} \tau = 0. \quad (2.27)$$

После преобразований уравнение примет вид:

$$V_o (C_{\text{Ао}} - C_{\text{А}}) - W_{\text{А}} V_{\text{р}} = 0, \quad (2.28)$$

где V_o – объемный расход реакционной смеси, м³/ч;

$W_{\text{А}}$ – скорость химической реакции, кмоль/(м³·с);

$V_{\text{р}}$ – реакционный объем, м³.

Уравнение (2.28) также можно записать в виде:

$$\frac{V_{\text{р}}}{V_o} = \bar{\tau} = \frac{C_{\text{Ао}} - C_{\text{А}}}{W_{\text{А}}}, \quad (2.29)$$

где $\bar{\tau}$ – среднее время пребывания реагентов в реакторе.

Учитывая, что $C_{\text{А}} = C_{\text{Ао}} (1 - X_{\text{А}})$, получим

$$\bar{\tau} = \frac{C_{\text{Ао}} X_{\text{А}}}{W_{\text{А}}}. \quad (2.30)$$

Действительное время пребывания частиц в проточном реакторе – это случайная величина, которая может изменяться от 0 до ∞ . Поэтому в данном случае можно говорить лишь о среднем времени пребывания частиц вещества в реакторе.

Уравнение (2.27) – характеристическое уравнение РИС-Н.

УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА РИС-Н

Для реакторов непрерывного действия характерно отсутствие накопления тепла, т.е. $Q_{\text{нак}} = 0$ (стационарные условия). Тогда уравнение (2.2) для политермического режима может быть записано в виде:

$$Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} \pm Q_{\text{х.р}} \mp Q_{\text{т.о}} = 0. \quad (2.31)$$

Составляющие этого уравнения могут быть выражены следующим образом:

а) количество тепла, вносимое веществами, входящими в реактор

$$Q_{\text{вх}} = \rho_o c_{\text{рo}} V_o T_o \tau, \quad (2.32)$$

где ρ_o – плотность реакционной смеси на входе в реактор, кг/м³;

$c_{\text{рo}}$ – удельная теплоемкость реакционной смеси на входе в реактор, кДж/(кг·К);

V_o – объемный расход реакционной смеси на входе в реактор, м³/ч;

T_o – температура реакционной смеси на входе в реактор;

τ – элементарный промежуток времени.

б) количество тепла, уносимое реакционной смесью из реактора

$$Q_{\text{вых}} = \rho c_p V T \tau, \quad (2.33)$$

где ρ – плотность реакционной смеси на выходе из реактора, кг/м³;

c_p – удельная теплоемкость реакционной смеси на выходе из реактора, кДж/(кг·К);

V – объемный расход реакционной смеси на выходе из реактора, м³/ч. При стационарном режиме работы реактора $V_o = V$.

T – температура реакционной смеси на выходе из реактора.

Если диапазон изменения температуры от T_o до T невелик, то можно пренебречь изменением удельной теплоемкости и плотности реакционной среды с изменением ее температуры и состава. Таким образом, $\rho_o = \rho$, $c_{po} = c_p$ и $Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}}$ будет представлена в виде:

$$Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} = \rho c_p V_o (T_o - T)\tau, \quad (2.34)$$

в) количество тепла, выделяющееся или поглощающееся в результате химического превращения вещества A , выражается как

$$Q_{\text{x.p}} = -\Delta H W_A V_p \tau, \quad (2.35)$$

где ΔH – изменение энтальпии химической реакции, кДж/кмоль;

W_A – скорость химической реакции, кмоль/(м³·с);

V_p – реакционный объем, м³;

г) количество тепла, переданное в результате теплообмена с окружающей средой, определяется как

$$Q_{\text{т.о}} = K_T F \Delta T \tau, \quad (2.36)$$

где K_T – коэффициент теплопередачи, Дж/(м²·с·К) = Вт/(м²·К);

F – поверхность теплообмена, м²;

ΔT – положительная разность температур между реакционной средой и теплоносителем или хладагентом.

Подставив выражения для каждого теплового потока в общее уравнение теплового баланса (2.31) получим

$$\rho c_p V_o (T_o - T)\tau - \Delta H W_A V_p \tau \pm K_T F \Delta T \tau = 0. \quad (2.37)$$

Разделим уравнение на τ , тогда

$$\rho c_p V_o (T_o - T) - \Delta H W_A V_p \pm K_T F \Delta T = 0. \quad (2.38)$$

Чтобы составить математическую модель химического реактора, необходимо решить совместно уравнение материального баланса (УМБ) и уравнение теплового баланса (УТБ).

$$\frac{V_p}{V_o} = \frac{C_{A_o} X_A}{W_A} \Rightarrow V_p W_A = C_{A_o} X_A V_o. \quad (2.39)$$

После подстановки получаем

$$\rho c_p V_o (T_o - T) - \Delta H C_{Ao} X_A V_o \pm K_T F \Delta T = 0. \quad (2.40)$$

Разделим обе части уравнения (2.39) на $C_{Ao} V_o$ и учитывая, что

$$c'_p = \frac{\rho c_p}{C_{Ao}}, \quad (2.41)$$

получаем

$$\frac{\rho c_p (T_o - T)}{C_{Ao}} - \Delta H X_A \pm \frac{K_T F \Delta T}{C_{Ao} V_o} = 0, \quad (2.42)$$

$$c'_p (T_o - T) - \Delta H X_A \pm \frac{K_T F \Delta T}{C_{Ao} V_o} = 0. \quad (2.43)$$

Уравнение (2.43) является математическим описанием РИС-Н, работающего в политермическом режиме.

Для экзотермической реакции выражение (2.43) примет вид:

$$c'_p (T_o - T) - \Delta H X_A - \frac{K_T F \Delta T}{C_{Ao} V_o} = 0. \quad (2.44)$$

Для эндотермической реакции:

$$c'_p (T_o - T) - \Delta H X_A + \frac{K_T F \Delta T}{C_{Ao} V_o} = 0. \quad (2.45)$$

При адиабатическом режиме работы теплота химической реакции идет только на изменение температуры в реакторе, а теплообмен реакционной смеси с окружающей средой отсутствует ($Q_{T,o} = 0$).

Тогда уравнение теплового баланса для РИС-Н адиабатического будет иметь вид:

$$c'_p (T_o - T) = \Delta H X_A. \quad (2.46)$$

Так как **при изотермическом режиме работы** изменение температуры реакционной смеси не происходит, то $(T - T_o) = 0$, и уравнение теплового баланса запишется в виде:

$$-\Delta H X_A = \pm \frac{K_T F \Delta T}{C_{Ao} V_o}. \quad (2.47)$$

В единичном реакторе идеального смешения во многих случаях не

достигается высокая степень превращения или же для ее достижения требуется реактор очень большого объема, так как концентрация исходных веществ в нем мгновенно снижается до конечного значения, и весь процесс протекает при минимальной концентрации.

Поэтому часто для увеличения эффективности работы реакторов осуществляют их комбинирование. Один из таких примеров – использование ряда последовательно (каскадом) соединенных реакторов смешения непрерывного действия.

Концентрация реагента А в такой системе снижается до конечного значения не сразу, а постепенно от реактора к реактору, что приводит к увеличению средней движущей силы, а следовательно, и скорости процесса. Это позволяет увеличить степень превращения в каскаде по сравнению с РИС-Н того же объема или же, при одинаковой степени превращения, уменьшить суммарный объем каскада реакторов смешения по сравнению с объемом единичного РИС-Н.

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИ КРИС-Н

Рассматриваемая модель представляет собой несколько последовательно (каскадом) соединенных проточных реакторов идеального смешения одинакового объема, используемых для проведения жидкофазных реакций, в которых поддерживается одинаковая и постоянная температура.

В каждом реакторе каскада выполняются условия реактора идеального смешения, т. е. мгновенное изменение параметров процесса, равенство параметров во всех точках реактора и в потоке, выходящем из него. Параметры потока, выходящего из предыдущего реактора, равны параметрам потока, входящего в следующий реактор.

Кроме того, отсутствует обратное влияние реакторов друг на друга: каждый последующий реактор не влияет на предыдущий.

Вследствие одинакового объема реакторов и постоянства объемного расхода, время пребывания реакционной смеси во всех реакторах одинаково.

Постоянство времени пребывания реакционной смеси во всех реакторах каскада лежит в основе расчета данной модели.

$$\frac{V_{p1}}{V_o} = \frac{V_{p2}}{V_o} = \dots = \frac{V_{pi}}{V_o} = \bar{\tau}_1 = \bar{\tau}_2 = \dots = \bar{\tau}_i, \quad (2.48)$$

где $\bar{\tau}_i$ – среднее время пребывания реакционной смеси в реакторе;

V_{pi} – реакционный объем реакторов каскада, м³;

V_o – объемный расход реакционной смеси, м³/ч.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ КРИС-Н

Математическое описание КРИС-Н представляет собой систему уравнений материального баланса для последовательно соединенных реакторов идеального смешения.

Уравнение материального баланса КРИС-Н в общем виде может быть представлено как

$$N_{\text{Вх},i} - N_{\text{Вых},i} - N_{\text{Ахр},i} = 0. \quad (2.49)$$

Раскрывая величины, входящие в уравнение (2.49), получаем:
для первого реактора

$$V_o C_{A_0} \tau - V_o C_{A_1} \tau - W_{A_1} V_{p1} \tau = 0, \quad (2.50)$$

для второго реактора

$$V_o C_{A_1} \tau - V_o C_{A_2} \tau - W_{A_2} V_{p2} \tau = 0. \quad (2.51)$$

Тогда для i -го реактора каскада уравнение (2.49) будет иметь вид:

$$V_o C_{A(i-1)} \tau - V_o C_{A_i} \tau - W_{A_i} V_{pi} \tau = 0, \quad (2.52)$$

где $C_{A(i-1)}$ – концентрация реагента А на входе в i -й реактор, моль/л;

C_{A_i} – концентрация реагента А в i -м реакторе, моль/л;

W_{A_i} – скорость химической реакции в i -м реакторе, моль/(л·с).

Преобразуем уравнение (2.52), сократив τ и вынеся за скобки V_o :

$$V_o (C_{A(i-1)} - C_{A_i}) - W_{A_i} V_{pi} = 0. \quad (2.53)$$

Уравнение (2.53) может быть записано также в виде:

$$\frac{V_{pi}}{V_o} = \bar{\tau}_i = \frac{C_{A(i-1)} - C_{A_i}}{W_{A_i}}. \quad (2.54)$$

Текущие концентрации $C_{A(i-1)}$ и C_{A_i} выражаются через начальную концентрацию реагента А (C_{A_0}) и суммарные степени превращения в i -м реакторе (X_{A_i}) и в $(i-1)$ -м реакторе ($X_{A(i-1)}$):

$$C_{A(i-1)} = C_{A_0} (1 - X_{A(i-1)}), \quad (2.55)$$

$$C_{A_i} = C_{A_0} (1 - X_{A_i}). \quad (2.56)$$

Тогда уравнение (2.54) можно записать как

$$\bar{\tau}_i = \frac{C_{Ao}(X_{Ai} - X_{A(i-1)})}{W_{Ai}} = \frac{C_{Ao} \Delta X_{Ai}}{W_{Ai}}, \quad (2.57)$$

где ΔX_{Ai} – степень превращения компонента А в i -м реакторе;
 X_{Ai} – суммарная степень превращения реагента А в i реакторах.

РАСЧЕТ КРИС-Н

Расчет каскада реакторов смешения сводится к расчету или выбору объема единичного реактора каскада и расчету количества аппаратов, необходимых для достижения заданной степени превращения.

Расчет объема единичного реактора каскада

Для расчета реакционного объема одного реактора каскада задаются степенью превращения в первом реакторе, как долей от общей степени превращения:

$$X_{A1} = (0,2-0,6)X_A, \quad (2.58)$$

где X_A – общая (заданная) степень превращения вещества А в каскаде.

Зная X_{A1} , рассчитывают среднее время пребывания реакционной смеси в первом, а следовательно, и во всех последующих реакторах каскада:

$$\bar{\tau}_1 = \frac{C_{Ao} X_{A1}}{W_{A1}} = \bar{\tau}_i. \quad (2.59)$$

Тогда реакционный объем первого и всех остальных реакторов будет равен

$$V_{p1} = V_o \bar{\tau}_1 = V_{pi}, \quad (2.60)$$

где V_{p1} – реакционный объем единичного реактора каскада, м³.

Расчет необходимого количества реакторов

Расчет числа реакторов осуществляется графическим или аналитическим методами на основании данных работы единичного реактора.

1. Аналитический метод.

Аналитический метод расчета сводится к последовательному решению уравнений материальных балансов реакторов каскада.

Запишем уравнение (2.57) для второго реактора каскада:

$$\bar{\tau}_2 = \frac{C_{Ao}(X_{A2} - X_{A1})}{W_{A2}} \quad (2.61)$$

и решим его относительно X_{A2} , учитывая, что среднее время пребывания реакционной смеси в реакторах каскада одинаково, а значение τ_1 уже рас-

считано по уравнению (2.59).

Затем составляем уравнения материальных балансов для следующих реакторов каскада и находим из них значения соответствующих степеней превращения.

В общем виде для i -го реактора уравнение будет иметь вид:

$$\bar{\tau}_i = \frac{C_{Ao}(X_{Ai} - X_{A(i-1)})}{W_{Ai}}. \quad (2.62)$$

Составление и решение уравнений продолжают до тех пор, пока не будет выполняться неравенство: $X_{Ai} \geq X_A$. Число уравнений будет соответствовать количеству реакторов в каскаде.

Объем каскада реакторов рассчитывается как

$$V_{КРИС} = iV_{pi}, \quad (2.63)$$

где i – количество реакторов в каскаде.

2. Графический метод.

В основе графического метода расчета количества проточных реакторов смешения лежит совместное графическое решение кинетического уравнения химической реакции и уравнения скорости процесса в i -м реакторе, полученное из уравнения материального баланса (2.54), которое может быть записано в виде:

$$W_{Ai} = \frac{C_{A(i-1)}}{\bar{\tau}_i} - \frac{C_{Ai}}{\bar{\tau}_i}. \quad (2.64)$$

Точки пересечения кривой скорости процесса ($W_A = f(C_A)$) и уравнений (2.64) соответствуют скоростям и текущим концентрациям реагента A в каждом реакторе каскада.

Зависимость W_A от C_A для реакции второго порядка представлена на рис. 2.5 кривой 1.

Графические изображения скоростей процесса в реакторах (2.64) представляют собой прямые с началом в т. $C_{A(i-1)}$ и углом наклона

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{\bar{\tau}_i}.$$

Так, для первого реактора эта прямая выходит из точки с концентрацией, соответствующей C_{Ao} (прямая 2). Точка пересечения кривой 1 и прямой 2 для первого реактора (точка М) соответствует концентрации на выходе из первого реактора каскада C_{A1} и является входной для второго аппарата.

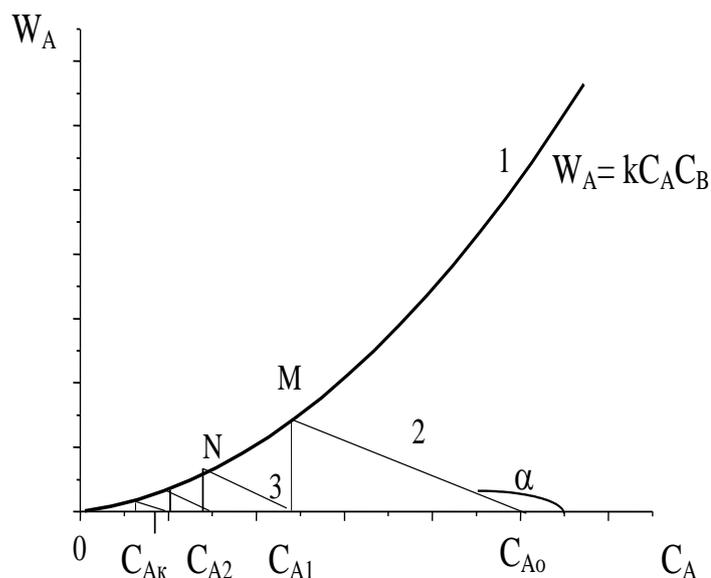


Рис. 2.5. Графический расчет КРИС-Н

При решении уравнения (2.64) для второго и последующих реакторов наклон прямой сохраняется. Поэтому C_{A2} (точка N) может быть найдена построением прямой 3, выходящей из точки, соответствующей концентрации C_{A1} и углом, равным α .

На практике удобно использовать следующую последовательность графического расчета количества реакторов в каскаде:

- отметить на оси концентрации (рис. 2.5) точки с начальной концентрацией реагента А (C_{A0}), концентрацией его в первом реакторе каскада $C_{A1} = C_{A0}(1-X_{A1})$ и концентрацией на выходе из последнего реактора $C_{Ак} = C_{A0}(1-X_A)$;

- из точки C_{A1} провести перпендикуляр до пересечения с кинетической зависимостью (точка M) и провести прямую MC_{A0} , которая является графическим изображением уравнения (2.64) для первого реактора каскада;

- из точки C_{A1} провести прямую, параллельную MC_{A0} (прямая 3) до пересечения с кинетической зависимостью и из точки их пересечения N опустить перпендикуляр на ось концентраций (точка C_{A2}).

Графическое решение продолжать до тех пор, пока абсцисса точки пересечения прямой и кривой не будет удовлетворять условию $C_{Ai} \leq C_{Ак}$.

В этом случае количество реакторов в каскаде равно числу параллельных прямых, соответствующих уравнениям материального баланса (или числу перпендикуляров).

2.2.3. Реактор идеального вытеснения

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИ

Реактор идеального вытеснения (РИВ) представляет собой длинный канал, через который реакционная смесь движется в поршневом режиме

(рис. 2.6). Каждый элемент потока, условно выделенный двумя плоскостями, перпендикулярными оси канала, движется через реактор, как «твердый поршень», вытесняя предыдущие элементы потока и не перемешиваясь ни с предыдущими, ни со следующими за ним элементами.

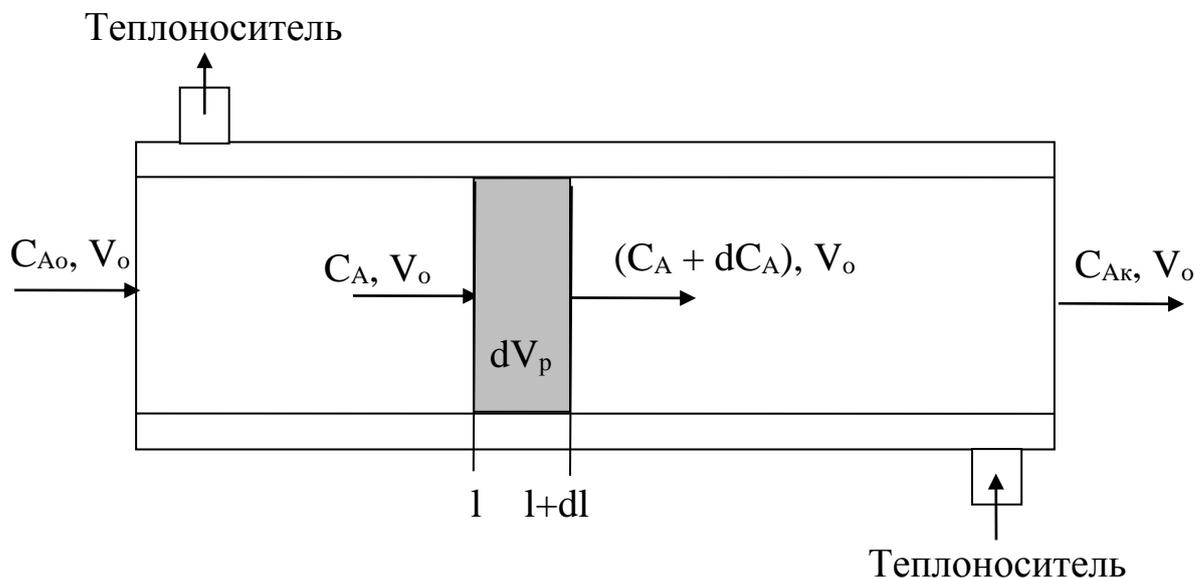


Рис. 2.6. Схема реактора идеального вытеснения

При проведении химической реакции, например, реакции, в которой участвуют два или более реагентов, перемешивание участников реакции является необходимым условием ее осуществления, иначе невозможным будет контакт между разноименными молекулами, в результате которого и происходит элементарный акт реакции. Если в реакторе идеального смешения перемешивание носит глобальный характер и благодаря ему параметры процесса полностью выравниваются по объему аппарата, в реакторе идеального вытеснения перемешивание является локальным: оно происходит в каждом элементе потока, а между соседними по оси реактора элементами, как уже указывалось, перемешивания нет.

Идеальное вытеснение возможно при выполнении следующих допущений:

- 1) *движущийся поток имеет плоский профиль линейных скоростей;*
- 2) *отсутствует обусловленное любыми причинами перемешивание в направлении оси потока;*
- 3) *в каждом отдельно взятом сечении, перпендикулярном оси потока, параметры процесса (концентрации, температуры и т. д.) полностью выравнены.*

Следует отметить, что строго эти допущения в реальных реакторах не выполняются. Из гидравлики известно, что даже в очень гладких каналах при движении потока, характеризующегося высокими числами Рейнольдса, у стенок канала существует так называемый пограничный вязкий

подслой, в котором градиент линейной скорости очень велик. Сравнивая профили скоростей при различных потоках (рис. 2.7), видим, что максимально приблизиться к идеальному вытеснению можно лишь в развитом турбулентном режиме. Однако турбулентный поток характеризуется наличием нерегулярных пульсаций, носящих хаотичный характер, в результате чего некоторые частицы потока могут опережать основной поток или отставать от него, т. е. произойдет частичное перемешивание в осевом направлении. Конечно, абсолютные значения таких перемещений будут невелики по сравнению с основным осевым перемещением потока и при больших линейных скоростях ими можно пренебречь. В то же время турбулентные пульсации в радиальном направлении будут способствовать локальному перемешиванию реагентов и выполнению третьего допущения.

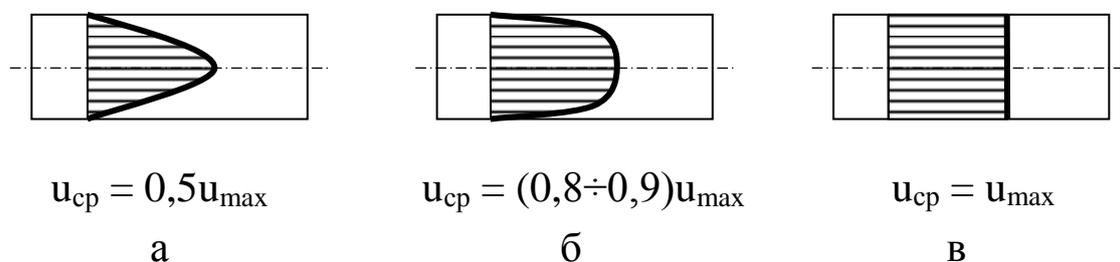


Рис. 2.7. Профили линейных скоростей потока при ламинарном (а), развитом турбулентном (б) и идеальном (в) режимах течения жидкости

В реальном реакторе можно приблизиться к режиму идеального вытеснения, если

- 1) *реакционный поток — турбулентный;*
- 2) *длина канала существенно превышает его поперечный размер (например, для цилиндрических труб $L/D > 20$).*

Отсутствие перемешивания вдоль оси реактора идеального вытеснения при протекании в нем химической реакции приводит к неравномерному распределению концентраций участников реакции по длине аппарата. В частности, концентрация реагента А с увеличением длины реактора уменьшается (рис. 2.8, а). Для стационарного режима в любой произвольно выбранной точке объема РИВ, неподвижной относительно аппарата, а исходя из третьего допущения об идеальности, и в каждом неподвижном поперечном сечении концентрация веществ не меняется во времени, хотя для разных поперечных сечений эта концентрация отличается (рис. 2.8, б).

Составим материальный баланс по реагенту А для реактора идеального вытеснения, работающего в стационарном режиме. Балансовые уравнения составляются для элементарного объема и элементарного промежутка времени.

Элементарным является такой объем, выделенный внутри реактора, в пределах которого можно пренебречь неравномерностью распределения концентраций и температуры. Элементарный объем неподвижен относительно аппарата и не передвигается вместе с реакционным потоком. В общем случае элементарный объем ΔV бесконечно мал во всех измерениях, но в некоторых частных случаях (например, для аппарата идеального смешения) его можно считать равным всему объему реактора.

В реакторе идеального вытеснения концентрация реагентов неравномерно распределяется по длине аппарата (рис. 2.8, а). Поэтому элементарный объем в РИВ, для которого составляются балансовые уравнения, должен быть бесконечно мал. В этом случае в качестве элементарного объема можно рассматривать объем, вырезанный в канале сечением S двумя параллельными плоскостями, находящимися друг от друга на бесконечно малом расстоянии dl и перпендикулярными оси канала (рис. 2.6):

$$dV_p = Sdl. \quad (2.65)$$

Элементарным промежутком времени τ является такой, в течение которого можно пренебречь изменениями концентрации и температуры внутри элементарного объема. Элементарный промежуток времени бесконечно мал для нестационарных режимов работы реактора и может быть выбран любым для стационарных режимов, например равным 1 ч или 1 мин.

Так как мы рассматриваем РИВ в стационарном режиме, то элементарный промежуток времени может быть выбран любым.

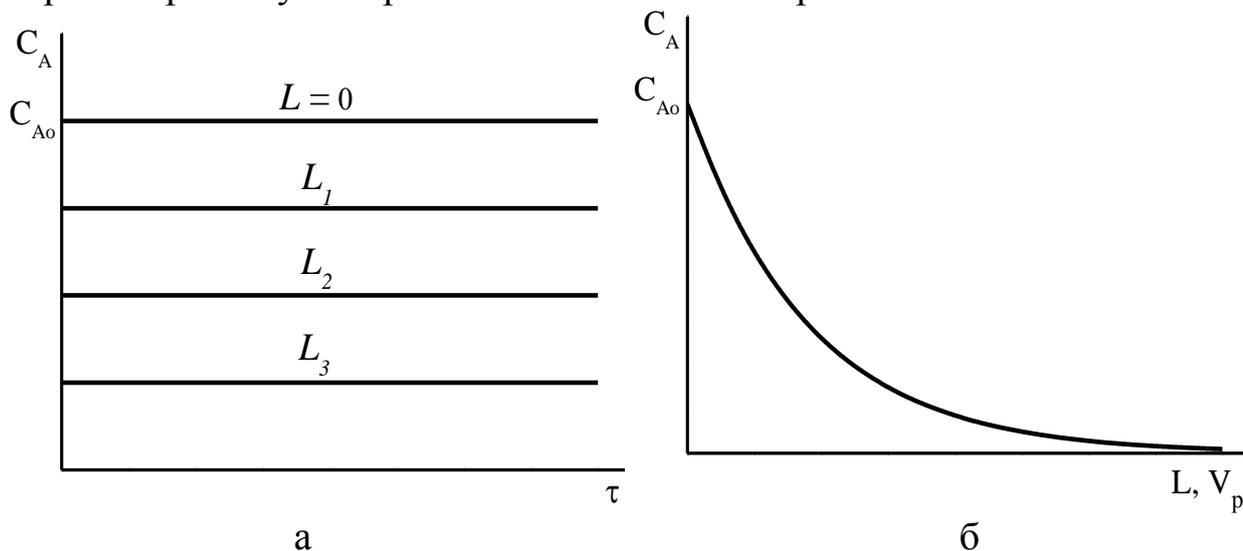


Рис. 2.8. Изменение концентрации реагента А в реакторе идеального вытеснения во времени в любой точке реактора (а) и по длине (объему) реактора (б)

УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА РИВ

Уравнение материального баланса по реагенту А должно учитывать все виды поступления и расходования этого вещества в пределах элементарного объема за элементарный промежуток времени:

$$N_{A_{вх}} - N_{A_{вых}} - N_{A_{х.р}} = 0, \quad (2.66)$$

где $N_{A_{вх}}$ – количество вещества А, внесенное в элементарный объем за элементарный промежуток времени τ с потоком участников реакции;
 $N_{A_{вых}}$ – количество вещества А, вынесенное из элементарного объема за элементарный промежуток времени τ с потоком участников реакции;
 $N_{A_{х.р}}$ – количество вещества А, израсходованное на химическую реакцию в элементарном объеме за время τ .

Выразим количества реагента через параметры процесса:

$$N_{A_{вх}} = V_o C_A \tau, \quad (2.67)$$

где V_o – объемный расход реакционной смеси на входе в реактор, м³/ч.
 При стационарном режиме работы реактора $V_o = V = V_K$;
 C_A – концентрация реагента А на входе в элементарный объем, кмоль/м³;
 τ – элементарный промежуток времени, ч;

$$N_{A_{вых}} = V_o (C_A + dC_A) \tau, \quad (2.68)$$

где $(C_A + dC_A)$ – концентрация реагента А на выходе из элементарного объема, кмоль/м³;

$$N_{A_{хр}} = W_A dV_p \tau, \quad (2.69)$$

где W_A – скорость химического процесса, кмоль/(м³·ч);
 V_p – реакционный объем, м³;
 dV_p – элементарный объем РИВ, м³.

Подставляя выражения для N_A в уравнение (2.66), получим

$$V_o C_A \tau - V_o (C_A + dC_A) \tau - W_A dV_p \tau = 0. \quad (2.70)$$

После математических преобразований уравнения (2.70) получим уравнение материального баланса РИВ вида:

$$-V_o dC_A - W_A dV_p = 0. \quad (2.71)$$

Разделив уравнение (2.71) на dV_p , получим

$$-\frac{V_o}{dV_p} dC_A - W_A = 0. \quad (2.72)$$

Так как

$$\frac{dV_p}{V_o} = d\bar{\tau}, \quad (2.73)$$

уравнение материального баланса РИВ можно представить в виде:

$$-\frac{dC_A}{d\bar{\tau}} - W_A = 0, \quad (2.74)$$

где $\bar{\tau}$ – среднее время пребывания реакционной смеси в проточном реакторе.

Следует отметить, что среднее время пребывания реакционной смеси в проточном реакторе $\bar{\tau}$, характеризующее для реактора вытеснения продолжительность прохождения потоком расстояния от входа в реактор до некоторой точки l на оси реактора, по физическому смыслу отличается от величины τ в уравнении (2.70). $\bar{\tau}$ условно можно рассматривать как некоторую «внутреннюю» характеристику реактора, непосредственно связанную с его размерами, а τ – как «внешнюю» характеристику, никак не зависящую от конструктивных особенностей реактора вытеснения.

Говоря о среднем времени пребывания $\bar{\tau}$ для реактора идеального вытеснения, необходимо помнить, что, в силу первого допущения о плоском профиле линейных скоростей, действительное время пребывания всех частиц потока в аппарате будет одинаковым и равным $\bar{\tau}$. Однако для единообразия в дальнейшем для всех проточных реакторов, и в том числе для реактора идеального вытеснения, будем использовать $\bar{\tau}$ как удобную характеристику, пропорциональную объему реактора.

Проинтегрировав уравнение (2.74), получим

$$\bar{\tau} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{W_A}. \quad (2.75)$$

Текущую концентрацию реагента А (C_A) можно выразить через его степень превращения X_A и начальную концентрацию C_{A0} :

$$C_A = C_{A0} (1 - X_A), \quad (2.76)$$

тогда $dC_A = -C_{A0}dX_A$, и уравнение (2.75) примет вид:

$$\bar{\tau} = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{W_A}. \quad (2.77)$$

Уравнения (2.72) и (2.74) могут быть использованы для расчета реакционного объема реактора идеального вытеснения V_p :

$$V_p = V_o \bar{\tau}. \quad (2.78)$$

Для расчета изотермических реакторов, как правило, достаточно лишь уравнения материального баланса. При расчете неизотермических реакторов необходимо совместно решать систему уравнений материального и теплового балансов.

УРАВНЕНИЕ ТЕПЛООВОГО БАЛАНСА РИВ

Уравнение теплового баланса, как и материального, для реактора идеального вытеснения составляется для элементарного объема, равного бесконечно малой величине dV_p (так как имеет место неравномерное распределение температуры вдоль оси реактора) и элементарного промежутка времени, который для РИВ со стационарным режимом работы может быть любым (τ или $d\tau$).

Для стационарного режима работы РИВ уравнение теплового баланса в общем виде без учета тепловых потерь и при отсутствии фазовых превращений веществ можно представить как:

$$\text{а) политермический режим: } Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} \pm Q_{\text{х.р}} \pm Q_{\text{т.о}} = 0; \quad (2.79)$$

$$\text{б) адиабатический режим (} Q_{\text{т.о}} = 0\text{): } Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} \pm Q_{\text{х.р}} = 0; \quad (2.80)$$

$$\text{в) изотермический режим (} Q_{\text{вх}} = Q_{\text{вых}}\text{): } \pm Q_{\text{х.р}} \pm Q_{\text{т.о}} = 0; \quad (2.81)$$

$$\text{или } Q_{\text{х.р}} = Q_{\text{т.о}}. \quad (2.82)$$

$Q_{\text{вх}}$ – количество теплоты, поступающей с веществами, входящими в элементарный объем за элементарный промежуток времени;

$Q_{\text{вых}}$ – количество теплоты, выходящей из элементарного объема за элементарный промежуток времени с реакционной смесью;

$Q_{\text{х.р}}$ – количество теплоты, которое выделяется (знак «+») или поглощается (знак «-») в результате химической реакции в элементарном объеме за элементарный промежуток времени;

$Q_{\text{т.о}}$ – количество теплоты, отводимое с помощью хладагента (знак «-») или подводимое с помощью теплоносителя (знак «+») в элементарном объеме за элементарный промежуток времени.

Знаки в уравнениях (2.79 – 2.82) зависят от знака теплового эффекта реакции.

Уравнения теплового баланса, выраженные через параметры процесса, для реактора идеального вытеснения со стационарным режимом имеют вид:

а) политермический режим:

$$V_o \rho c_p T \tau - V_o \rho c_p (T + dT) \tau \pm \Delta H W_A dV_p \tau \pm K_T dF \Delta T \tau = 0 \quad (2.83)$$

где V_o – объемный расход реакционной смеси на входе в реактор, $\text{м}^3/\text{с}$.
 При стационарном режиме работы реактора $V_o=V=V_k$;
 V_p – реакционный объем, м^3 ;
 dV_p – элементарный объем РИВ, м^3 ;
 ρ – средняя плотность реакционной смеси, $\text{кг}/\text{м}^3$;
 c_p – средняя удельная теплоемкость реакционной смеси, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$;
 T – температура реакционной смеси на входе в элементарный объем;
 $(T + dT)$ – температура реакционной смеси на выходе из элементарного объема;
 ΔH – изменение энтальпии химической реакции, $\text{кДж}/\text{кмоль} = \text{Дж}/\text{моль}$;
 W_A – скорость химической реакции, $\text{кмоль}/(\text{м}^3\cdot\text{с})$;
 τ – элементарный промежуток времени, с ;
 K_T – коэффициент теплопередачи, $\text{Дж}/(\text{м}^2\cdot\text{с}\cdot\text{К}) = \text{Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$;
 F – поверхность теплообмена, м^2 ;
 ΔT – разность температур между реакционной средой и хладагентом (или наоборот, в случае эндотермической реакции).

Раскрыв скобки и сократив элементарный промежуток времени τ , запишем уравнение теплового баланса политермического РИВ:

$$-V_o\rho c_p dT \pm \Delta H W_A dV_p \pm K_T dF \Delta T = 0; \quad (2.84)$$

б) адиабатический режим ($Q_{т.о} = 0$):

$$V_o\rho c_p T \tau - V_o\rho c_p (T + dT) \tau \pm \Delta H W_A dV_p \tau = 0, \quad (2.85)$$

$$-V_o\rho c_p dT \pm \Delta H W_A dV_p = 0. \quad (2.86)$$

в) изотермический режим:

$$\pm \Delta H W_A dV_p \tau \pm K_T dF \Delta T \tau = 0, \quad (2.87)$$

$$\pm \Delta H W_A dV_p \pm K_T dF \Delta T = 0. \quad (2.88)$$

Чтобы упростить полученные уравнения тепловых балансов, выразим из уравнения материального баланса РИВ (2.72) и уравнения (2.76) скорость химического процесса:

$$W_A = -\frac{V_o dC_A}{dV_p} = \frac{V_o C_{Ao} dX_A}{dV_p} \quad (2.89)$$

и полученное выражение подставим в уравнения тепловых балансов (2.84), (2.86) и (2.88). После преобразования этих уравнений получим математическое описание стационарного РИВ работающего:

а) в политермическом режиме:

$$-V_o \rho c_p dT \pm \frac{V_o C_{Ao} dX_A \Delta H dV_p}{dV_p} \pm K_T dF \Delta T = 0. \quad (2.90)$$

Разделим уравнение (2.90) на $V_o C_{Ao}$ и, учитывая, что

$$\frac{\rho c_p}{C_{Ao}} = c'_p, \quad (2.91)$$

получим

$$-\frac{\rho c_p}{C_{Ao}} dT \pm \Delta H dX_A \pm \frac{K_T dF \Delta T}{V_o C_{Ao}} = 0, \quad (2.92)$$

$$-c'_p dT \pm \Delta H dX_A \pm \frac{K_T dF \Delta T}{V_o C_{Ao}} = 0; \quad (2.93)$$

б) в изотермическом режиме:

$$\pm \Delta H dX_A = \pm \frac{K_T dF \Delta T}{V_o C_{Ao}}; \quad (2.94)$$

в) в адиабатическом режиме:

$$\pm \Delta H dX_A = c'_p dT. \quad (2.95)$$

3. ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА (ХТС)

3.1. Химическое производство как система

Химическая технология – наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных методах химической переработки сырья в предметы потребления и средства производства.

Как наука химическая технология имеет: предмет изучения – химическое производство; цель изучения – создание целесообразного способа производства необходимых человеку продуктов; метод исследования – эксперимент, моделирование и системный анализ.

Химическое производство – совокупность процессов и операций, осуществляемых в машинах и аппаратах, предназначенных для переработки сырья путем химических превращений в необходимые продукты.

Современное химическое предприятие рассматривается как сложная химико-технологическая система (ХТС), состоящая из большого числа аппаратов, взаимосвязанных как одно целое, предназначенная для переработки исходных веществ (сырья) в продукты.

В основе разработки ХТС лежит системный подход.

Система – объект, взаимодействующий с внешней средой, обладающий сложным внутренним строением. Условно системы делятся на малые и большие. Малые системы обычно ограничены одним типовым процессом, большие системы представляют собой совокупность малых.

Подход к химико-технологическому производству как к *системе* предполагает наличие в ней *элементов* и *связей* между ними.

Под **элементом** понимают самостоятельную и условно неделимую единицу. В химическом производстве – это машины и аппараты. Элементы различаются по их назначению.

Механические и гидромеханические элементы производят изменение формы и размера материала, его перемещение, объединение и разделение потоков. К ним относятся: дробилки, классификаторы, смесители, фильтры, насосы и т.д.

Теплообменные элементы изменяют температуру потока, его тепло-содержание, переводят вещества в другое фазовое состояние. Эти операции осуществляются в теплообменниках, испарителях, конденсаторах, сублиматорах.

Массообменные элементы осуществляют межфазный перенос компонентов, изменение компонентного состава потоков без появления новых веществ. Эти операции проводятся в дистилляторах, абсорберах, адсорберах, ректификационных колоннах, экстракторах, кристаллизаторах, сушилках.

Реакционные элементы осуществляют химические превращения, кардинально меняя компонентный состав потоков и материалов. Эти процессы проходят в химических реакторах.

Энергетические элементы осуществляют преобразование энергии и получение энергоносителей. К ним относятся турбины, генераторы, приводы для выработки механической энергии, котлы-утилизаторы тепла и т.д.

Элементы контроля и управления позволяют измерять параметры состояния потоков, машин и аппаратов, а также управлять процессами, меняя условия их протекания.

В каждом из перечисленных элементов могут протекать разнообразные процессы, один и тот же элемент может иметь разное назначение. Котел-утилизатор тепла охлаждает поток в технологическом процессе, он – теплообменный элемент. С другой стороны, котел-утилизатор тепла выра-

батывает пар, он – энергетический элемент. В реакционный узел кроме реактора входят теплообменные аппараты и гидромеханические устройства (мешалки).

Между элементами системы всегда существуют функциональные связи в виде технологических потоков.

Технологический поток – это перемещение в пространстве массы и энергии. Потоки между элементами ХТС передают вещество, энергию, информацию для управления процессом. В связи с этим различают:

- *материальные потоки*, переносящие вещества и материалы;
- *энергетические потоки*, переносящие энергию в любом ее проявлении – тепловую, механическую, электрическую, топливо;
- *информационные потоки*, используемые в системах контроля и управления процессами и производством.

3.2. Связи ХТС

Последовательность прохождения потоков через элементы ХТС определяет структуру связей и обеспечивает необходимые условия работы элементов системы. В зависимости от характера соединения элементов существуют следующие виды связей.

Последовательная связь (рис. 3.1).

Последовательное соединение аппаратов предполагает, что технологический поток проходит все аппараты схемы только один раз. Такие схемы часто называют “схемы с открытой цепью”.



Рис. 3.1. Последовательное соединение элементов

Разветвленная связь (рис. 3.2).

Этот вид соединения аппаратов предполагает, что после некоторой операции поток разветвляется и далее отдельные потоки перерабатываются различными способами для получения разных продуктов.

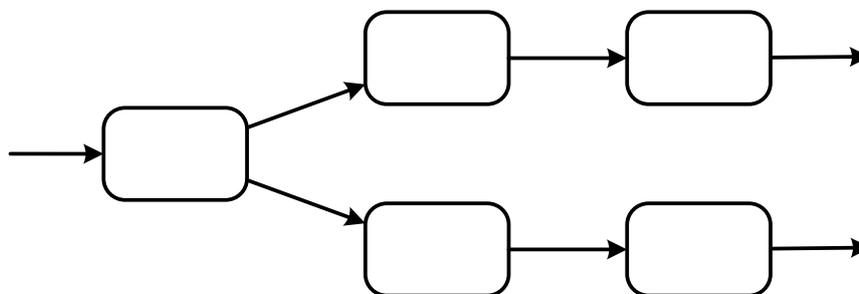


Рис. 3.2. Разветвленное соединение элементов

Параллельная связь (рис. 3.3).

Этот вид связи предполагает, что на каком-то этапе производства поток разделяется и отдельные части его проходят через разные аппараты, после чего потоки могут объединяться (рис. 3.3). Например, если мощность некоторых аппаратов ограничена, устанавливают несколько аппаратов параллельно, обеспечивая требуемую производительность всей системы. Другое применение такой связи – использование периодических стадий в непрерывном процессе. В этом случае поочередно работает один из параллельных аппаратов. После завершения рабочего цикла одного аппарата поток переключают на другой аппарат, а отключенный подготавливают к очередному рабочему циклу.

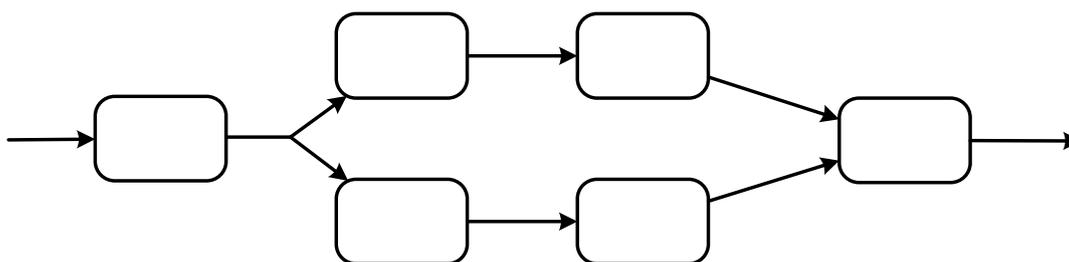


Рис. 3.3. Параллельное соединение элементов

Еще одно назначение параллельной схемы – резервирование на случай выхода из строя одного из аппаратов, когда такое нарушение может привести к резкому ухудшению работы всей системы и даже к аварийному состоянию. Такое резервирование называют “холодным” в отличие от резервирования, обусловленного периодичностью процесса (“горячего”).

Обводная связь или байпас (рис. 3.4).

Этот вид связи предполагает, что на какой-то стадии производства поток разделяется на несколько потоков, один из которых (главный) проходит все аппараты последовательно, а другой или другие (побочные) обходят в прямом направлении один или несколько аппаратов и затем соединяются с главным потоком.

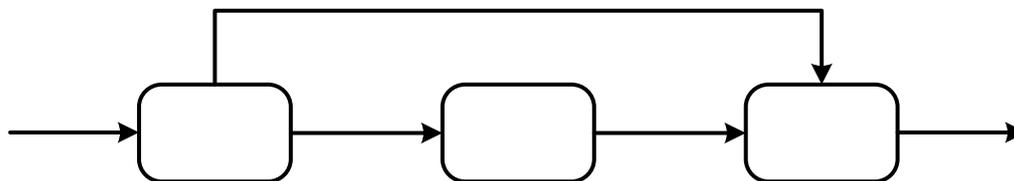


Рис. 3.4. Обводное соединение элементов

При обводном соединении аппаратов из-за уменьшения главного потока, идущего через реактор, увеличивается время пребывания реагентов в реакторе и повышается степень их превращения, что неминуемо приводит к уменьшению концентрации реагентов и снижению скорости реакции. Замедление быстрых необратимых экзотермических реакций в аппарате

уменьшает риск перегрева аппарата и возникновения аварийной ситуации.

Байпас широко применяют для создания оптимального температурного режима при проведении обратимых экзотермических реакций. В этом случае главный поток, проходящий через реактор, нагревается там в результате протекания экзотермической реакции и выходит из реактора с высокой температурой. Для получения оптимальной температуры на входе в следующий реактор горячий главный поток смешивают с побочным холодным потоком. Такой характер проведения процесса позволяет получить не только оптимальную температуру в каждом реакторе, но и высокую концентрацию исходного реагента при оптимальных условиях.

Обратная связь или рецикл (рис. 3.5).

Этот вид связи предполагает, что часть потока после какого-то аппарата возвращается в один из предыдущих. Так, через аппарат, в который направляется обратный поток V_R , проходит поток V_o больший, чем V , так что $V_o = V + V_R$. Поток V , поступающий в циркуляционный контур, называют прямым. Поток V_o , проходящий через аппараты и определяющий режим их работы, называют главным, а идущий в рецикл поток V_R – возвратным или побочным.

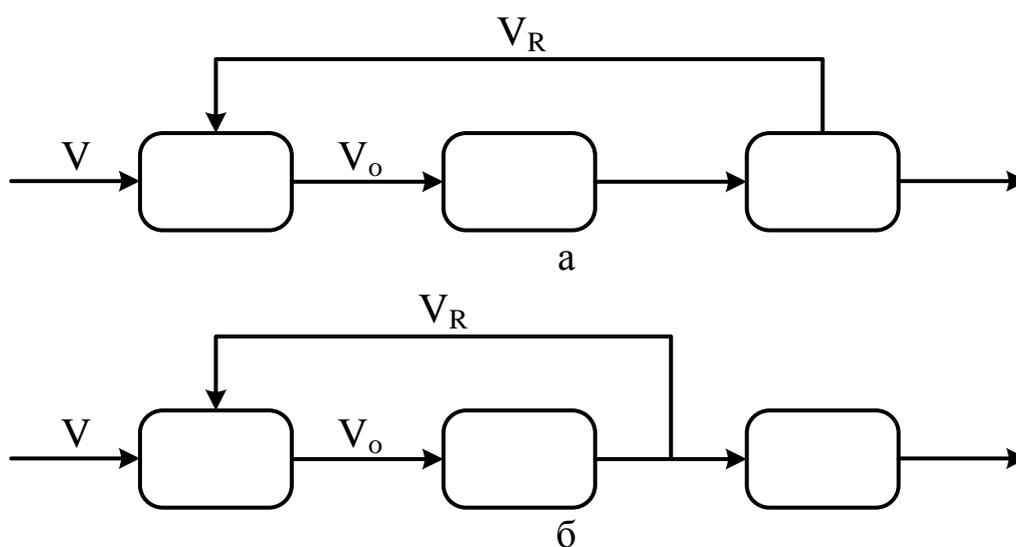


Рис. 3.5. Фракционный (а) и полный (б) рецикл

Количественно величину рецикла характеризуют две величины:

- степень рециркуляции (или отношение рециркуляции) показывает, какая доля главного потока направляется на рецикл:

$$R = \frac{V_R}{V_o} ; \quad (3.1)$$

- коэффициент рециркуляции (кратность циркуляции) показывает, во сколько раз главный поток больше прямого:

$$K_R = \frac{V_o}{V} . \quad (3.2)$$

Применение рецикла позволяет решить ряд важных технологических задач, повышающих эффективность функционирования ХТС, таких как более полная переработка сырья, поддержание высокой концентрации одного из реагентов и т.д.

Различают полный и фракционный рецикл. Фракционный рецикл (рис. 3.5, а) предполагает разделение потока на различные фракции и возврат одной из них в предыдущие аппараты. Возвращают, как правило, непрореагировавшие реагенты с целью повышения их степени превращения.

При полном рецикле (рис. 3.5, б) составы возвращаемого и выходящего потоков одинаковы. Такую схему используют для поддержания оптимального температурного режима и для создания благоприятных условий протекания процесса.

Например, в цепных реакциях скорость превращения возрастает по мере накопления промежуточных активных радикалов. Если на вход реактора вернуть часть выходного потока, содержащего активные радикалы, то превращение будет эффективным с самого начала.

3.3. Структура химико-технологической системы

Химическое производство состоит из множества аппаратов и устройств, связанных между собой разнообразными потоками. Исследовать его в целом при огромном многообразии составных частей – задача не только сложная, но и малоэффективная. Значительно проще заниматься изучением и исследованием не всей ХТС в целом, а последовательно отдельных ее составляющих – подсистем.

Совокупность элементов, которая является самостоятельно функционирующей частью системы, рассматривают как *подсистему*. Подсистемы можно выделять по двум признакам – функциональному и масштабному.

Функциональные подсистемы обеспечивают выполнение функций производства и его функционирование в целом. Совокупность функциональных подсистем образует структуру химического производства (рис. 3.6).

Таким образом, в состав химического производства входят следующие функциональные подсистемы: подготовка сырья, переработка сырья в продукт (химическое превращение), выделение продукта, утилизация отходов, энергоснабжение, водоснабжение, управление производством.

1. *Подготовка сырья* включает следующие физические процессы: измельчение, концентрирование, растворение, нагревание, очистка от примесей.

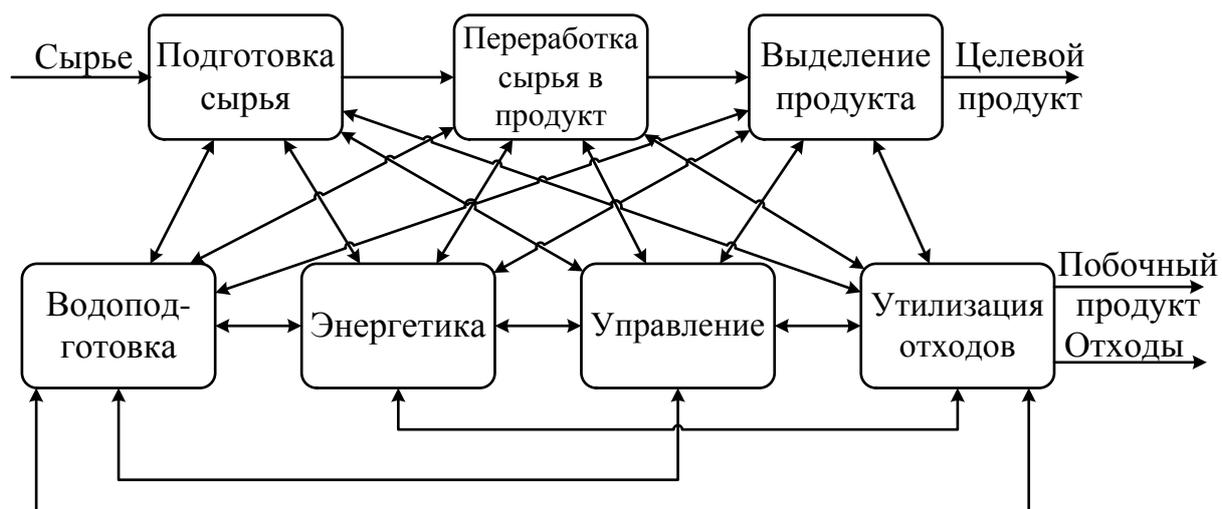


Рис. 3.6. Общая структура и функциональные подсистемы химического производства

2. *Химическое превращение*, в результате которого образуется смесь, химический состав которой отличается от исходного сырья. Наличие химических превращений является отличительным признаком химического производства.

3. *Выделение и очистка продукта* необходимы по причине образования побочных продуктов, неполного взаимодействия сырья, наличия примесей в сырье и т.д.

Перечисленные три подсистемы являются основными подсистемами химического производства. Они обеспечивают выполнение основной задачи производства – получение продукта.

Остальные подсистемы являются вспомогательными. Они необходимы для обеспечения работы производства и решения задач рационального использования воды и энергоресурсов.

4. *Подсистема водоподготовки* должна снабжать все стадии производства водой надлежащего качества и обеспечивать ее восстановление и возвращение в производство (водооборот).

5. *Энергетическая подсистема* является важным элементом ХТС. Поскольку химические превращения зачастую экзотермичны, энергетическая подсистема должна не только обеспечивать распределение энергии по стадиям, но и по возможности возвращение ее (регенерацию) после переработки сырья.

6. *Утилизация отходов*. Вещества и материалы, утратившие свои полезные свойства, по возможности регенерируют и возвращают в производство, либо используют как вторичные продукты. Отходы производства могут содержать как вредные компоненты, которые опасно выбрасывать в окружающую среду, так и полезные, которые по различным причинам

может быть нецелесообразно использовать. Для перевода токсичных отходов в безвредные проводится санитарная очистка (обезвреживание отходов).

Таким образом, химическое производство – это сложная система, состоящая из большого числа аппаратов, в которых перерабатываются потоки вещества и энергии, называемые компонентами химического производства. К ним относятся: сырье, энергия, вода, продукты, полупродукты, отходы.

1. Сырье – исходные вещества и материалы. Может быть основным и вспомогательным. Основное сырье превращается в продукты, а вспомогательное обеспечивает работу производства.

2. Энергия служит для обеспечения процессов химического производства. Возможно использование энергии в виде вторичных энергетических ресурсов.

3. Продукты могут быть основными (целевыми) и побочными. Основной продукт – продукт, получение которого является целью производства. Побочный продукт – продукт, не являющийся целью производства, но образующийся в ходе технологического процесса и находящий применение.

4. Полупродукты – сырье, прошедшее предварительную промышленную переработку.

5. Отходы – полезно неиспользуемые вещества и материалы, образующиеся в данном производстве.

6. Вода широко применяется в химической промышленности. Она служит не только хладагентом или теплоносителем, но и средой для проведения реакций, реагентом и т.д. В зависимости от способа применения, вода проходит различную обработку, поэтому ее выделяют как отдельный компонент.

Масштабные подсистемы ХТС можно систематизировать в виде их иерархической последовательности. Иерархическая структура ХТС приведена на рис. 3.7.

Первую, низшую ступень иерархической структуры ХТС составляют типовые процессы (гидродинамические, массообменные, тепловые, механические, химические), а также локальные системы управления ими, в основном системы автоматического регулирования (САР). Процесс – это явления воздействия на вещество.

Вторая ступень иерархии – это аппараты. Аппарат – устройство для проведения процесса. В одном аппарате может проводиться несколько процессов.

Третья ступень – агрегаты и комплексы, в которых осуществляются как отдельные типовые процессы, так и совокупность их, представляемая

отдельными участками производства. Агрегат – совокупность нескольких аппаратов в сочетании со вспомогательным оборудованием, осуществляющих определенную операцию.

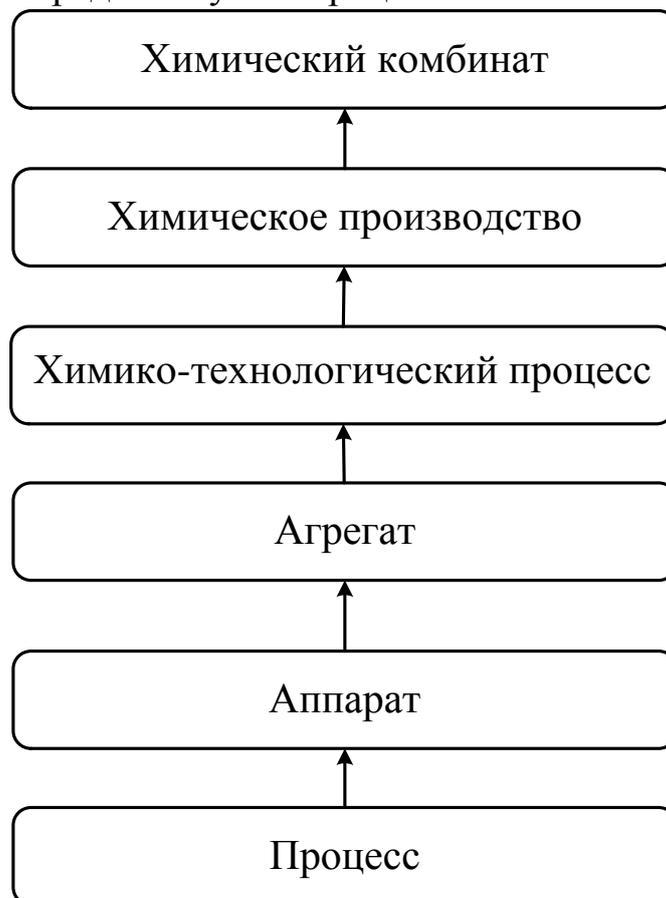


Рис. 3.7. Иерархическая структура ХТС

Четвертая ступень иерархии представляет химико-технологический процесс – совокупность операций для получения определенного продукта (целевого, побочного, полупродукта). Протекает в совокупности агрегатов и аппаратов. Включает в себя подготовку сырья, химическое превращение, разделение продуктов. Чаще всего это цех, а также автоматические системы управления технологическим процессом (АСУТП).

Пятая ступень иерархии включает химические производства, состоящие из нескольких взаимосвязанных цехов, представляющих, как правило, целое производство и автоматизированную систему его управления (АСУП).

Шестая ступень – химическое предприятие в целом или несколько родственных предприятий, объединенных в комбинат (производственное объединение).

Особенностью иерархической структуры химического предприятия является не только наличие соподчиненности между уровнями (подсистемами) иерархии, но и существование взаимосвязи между подсистемами одного и того же уровня.

3.4. Модели химико-технологической системы

Исследование ХТС подразумевает, что она будет представлена какой-то моделью. Уже определение системы как совокупности элементов и связей между ними говорит о целесообразности представить ее графически в виде схемы.

С другой стороны, качественные и количественные показатели ее функционирования могут быть отражены словесным и математическим описаниями (моделями) происходящих в них процессов.

Все модели ХТС можно разделить на два вида: качественные и количественные (рис. 3.8).

Качественные (обобщенные) модели существуют двух видов: операционно-описательные и иконографические.

Операционно-описательные модели – это словесное описание процесса функционирования системы. В нем приводятся основные химические реакции, по которым осуществляется получение целевого продукта (химическая схема процесса), дается описание процессов, происходящих в аппаратах системы, а также сведения о составе сырья, значениях параметров технологического режима и т.д. На практике операционно-описательная модель – это различные виды проектно-конструкторской документации, технологические регламенты.

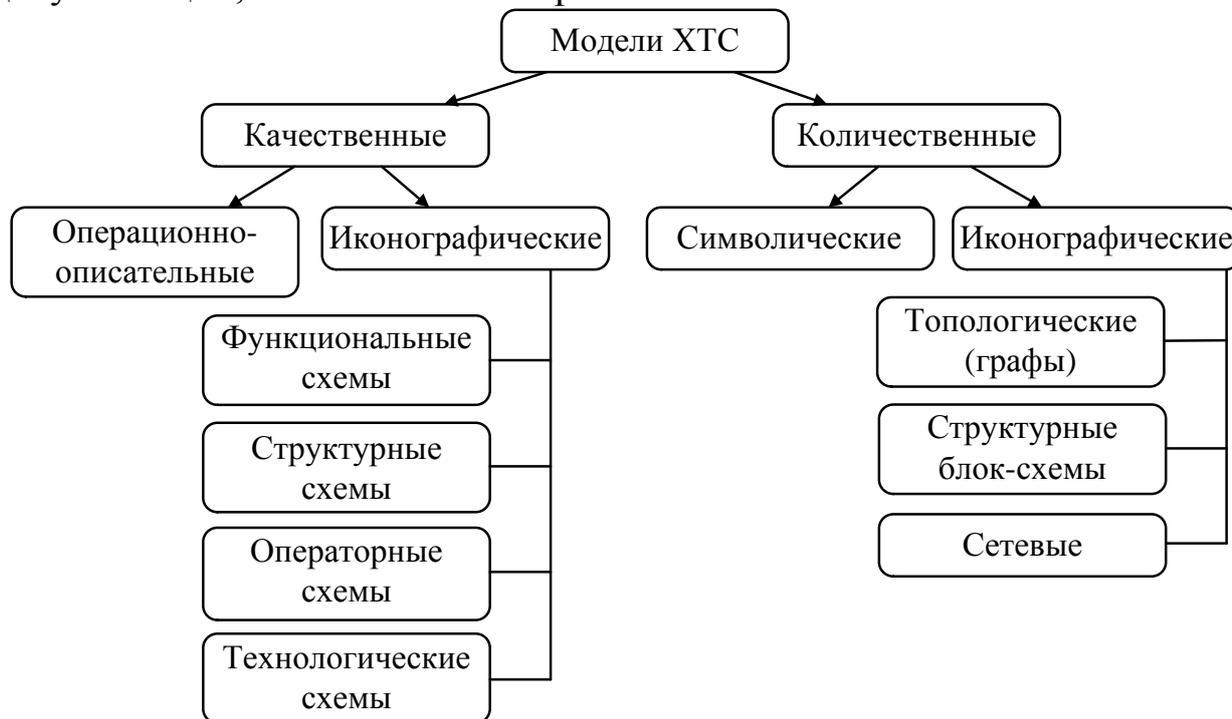


Рис. 3.8. Классификация моделей ХТС

Иконографические модели (схемы) всегда связаны с наглядным графическим изображением, чертежом. Существует несколько разновидностей таких схем: технологическая схема, функциональная, структурная,

операторная.

Функциональная схема (рис. 3.9) дает общее представление о процессе функционирования ХТС. Выделяются основные узлы, выполняющие определенные операции, и показываются технологические связи между ними. То есть, она показывает, какие операции и в какой последовательности выполняются в производстве.

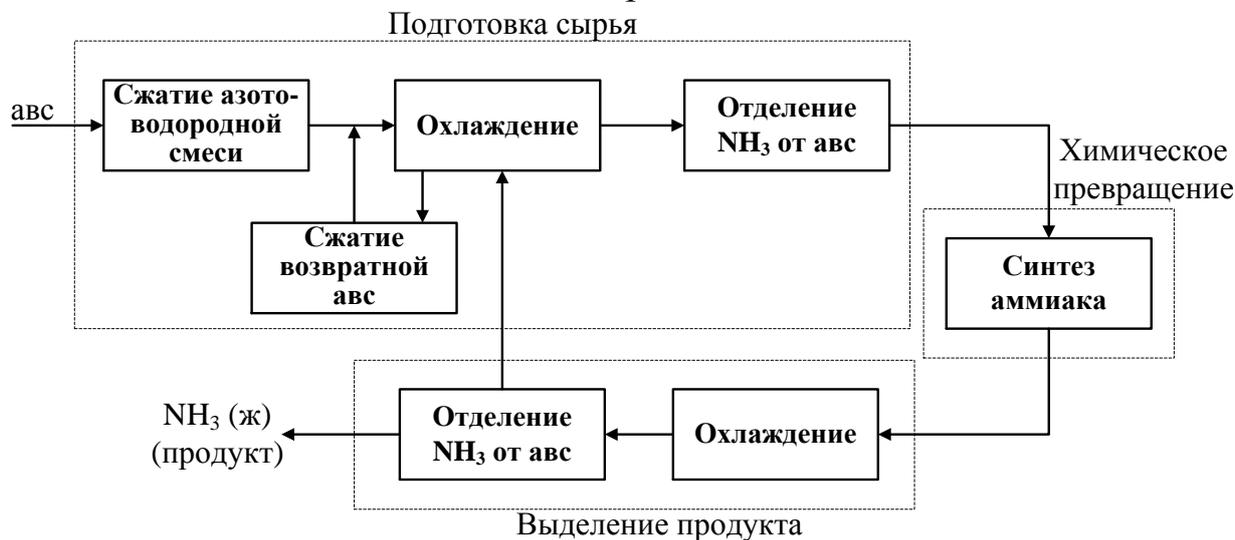


Рис. 3.9. Функциональная схема производства аммиака

Структурная схема (рис. 3.10) ХТС дает изображение всех элементов в виде блоков с указанием и обозначением всех входных и выходных потоков и технологических связей между блоками (элементами ХТС). Как и функциональная схема, не дает информации об отдельных типах элементов, но указывает направления движения материальных и тепловых потоков.

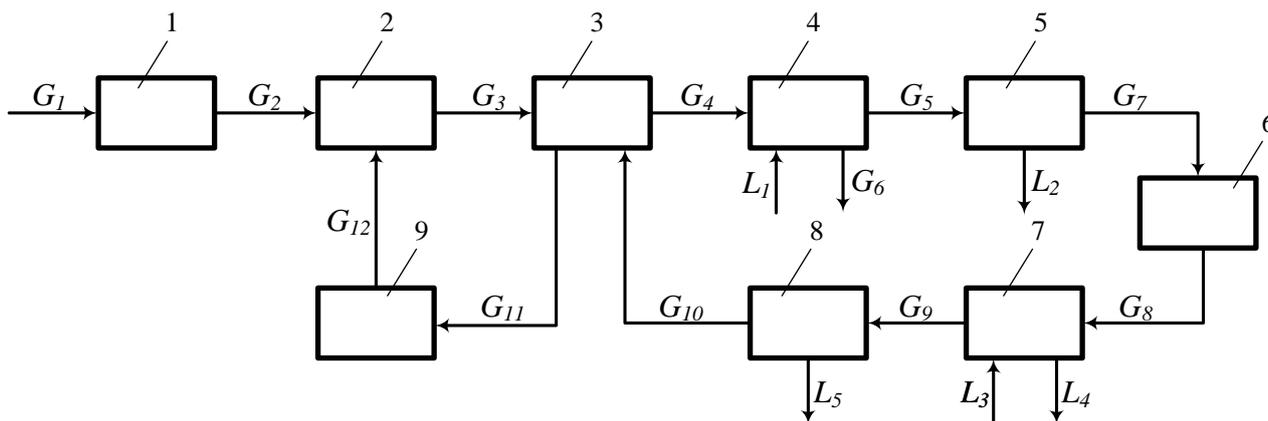


Рис. 3.10. Структурная схема синтеза аммиака:

1 – компрессор; 2 – инжектор; 3 – теплообменник; 4 – испаритель жидкого аммиака; 5, 8 – сепараторы; 6 – колонна синтеза аммиака; 7 – водяной холодильник; 9 – циркуляционный компрессор;
 G_1 – G_{12} – потоки газа; L_1 – L_5 – потоки жидкости

Структурные схемы, как правило, используются для анализа и последующего расчета материальных и энергетических балансов ХТС.

Операторная схема дает представление о физико-химической сущности технологических процессов системы. Каждый элемент изображают в виде определенного оператора, который совершает определенную операцию.

На основе операторной схемы возможен расчет как материальных, так и тепловых балансов. Такая схема удобна при автоматизированных расчетах на ЭВМ: каждому виду элемента соответствует определенная подпрограмма (или блок) вычислительной системы.

Типовые операторы (рис. 3.11):

основные: химическое превращение, смешение, разделение, межфазный массообмен;

вспомогательные: нагрев/охлаждение, сжатие/расширение, изменение агрегатного состояния вещества.

Основные операторы обеспечивают функционирование ХТС в заданном направлении, а вспомогательные используют для повышения эффективности функционирования системы путем изменения ее энергетического и фазового состояния.

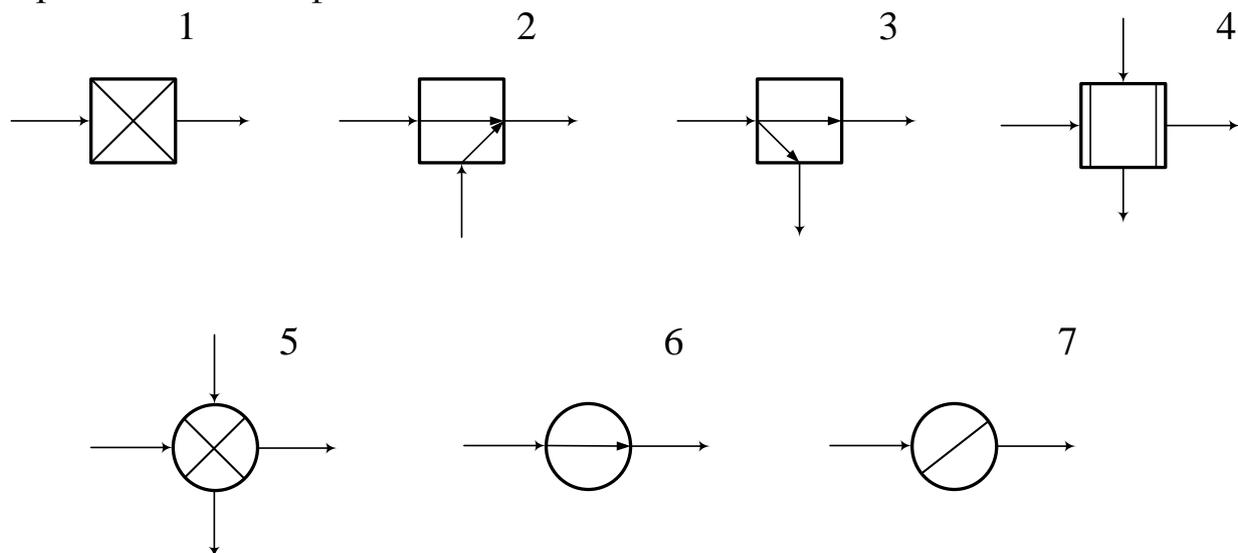


Рис. 3.11. Технологические операторы:

- 1 – химического превращения; 2 – смешения; 3 – разделения;
 4 – массообмена; 5 – теплообмена; 6 – сжатия или расширения;
 7 – изменения агрегатного состояния

Операторная схема синтеза аммиака показана на рис. 3.12. На ней изображены технологические процессы, осуществляемые в производстве аммиака, и обозначены все материальные потоки.

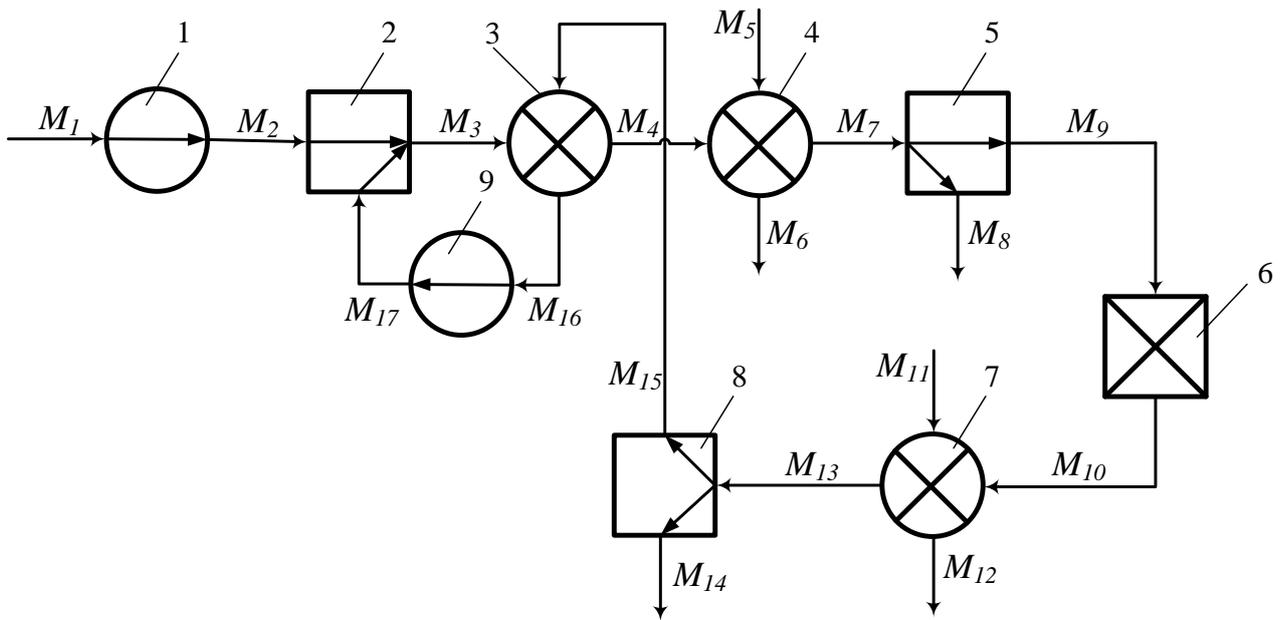


Рис. 3.12. Операторная схема синтеза аммиака:

- 1 – компрессор; 2 – инжектор; 3 – теплообменник; 4 – испаритель жидкого аммиака; 5, 8 – сепараторы; 6 – колонна синтеза аммиака; 7 – водяной холодильник; 9 – циркуляционный компрессор; M_1 – M_{17} – физические потоки

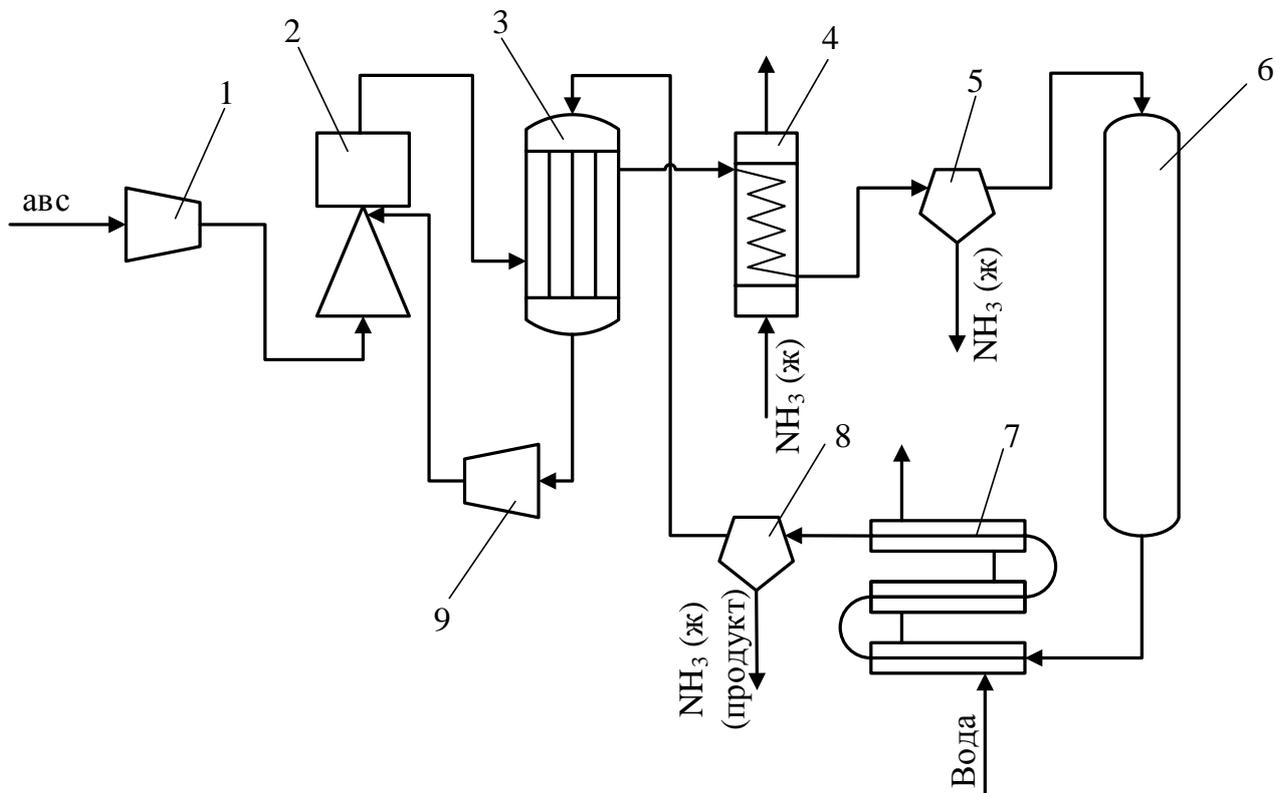


Рис. 3.13. Технологическая схема синтеза аммиака:

- 1 – компрессор; 2 – инжектор; 3 – теплообменник; 4 – испаритель жидкого аммиака; 5, 8 – сепараторы; 6 – колонна синтеза аммиака; 7 – водяной холодильник; 9 – циркуляционный компрессор

Технологическая схема дает наиболее полное качественное представление о процессе. Она показывает тип и способы соединения элементов, последовательность операций. На схеме дается общепринятое изображение аппаратов, которые соединяются стрелками. Иногда кратко указываются данные о составе сырья и продуктов. Расположение на схеме часто соответствует реальной расстановке в цехе. Технологическую схему можно использовать как на стадии проектирования, так и на стадии эксплуатации. Технологическая схема синтеза аммиака приведена на рис. 3.13.

Количественные (математические) модели можно разделить на символические и иконографические.

Символическая (аналитическая) модель – это совокупность математических соотношений – формул, уравнений, неравенств, которые позволяют определить физические параметры технологических потоков на выходе из системы в зависимости от входных параметров. Символические модели подразделяются на детерминированные (строятся на основе знания физико-химической сущности процесса) и статистические (полученные на основе обработки экспериментальных данных).

Математическая модель процесса в аппарате устанавливает связь параметров выходящих потоков (Y) элемента и входящих в него (X). Показатели потока – это его масса, состав (концентрации), температура, давление, теплосодержание и другие параметры.

Связи ХТС характеризуют передачу потока от элемента к элементу и в общем виде представляются уравнениями типа:

$$X_k = \alpha_{l-k} Y_l, \quad (3.3)$$

где α_{l-k} – коэффициент передачи потока из элемента номер l к элементу номер k .

Иконографические математические модели – наглядное графическое отображение таких качественных свойств технологической структуры ХТС, по которым можно определить количественные характеристики системы.

Они подразделяются на три группы: топологические модели (графы), структурные блок-схемы и сетевые модели.

Топологические модели представляют в виде графов. Граф – это фигура или конфигурация, образованная совокупностью некоторых точек (вершин или узлов), соединенных отрезками прямых, ломаных или кривых линий.

Линии могут иметь направления (тогда они называются дугами) или не иметь его (ребра).

Для ХТС это совокупность отдельных элементов и показываемых дугами связей между ними (узлами графа). Тип графа определяется типом элементов ХТС, для которых он составляется (по материальным потокам, по тепловым и т.д.). Например, технологический материальный граф составляется только по тем аппаратам, в которых происходит изменение массы веществ, над дугами указываются массовые расходы потоков. На рис. 3.14 приведен материальный потоковый граф по общим расходам для процесса синтеза аммиака. Здесь 2, 5, 8 – номера вершин, соответствующих номерам аппаратов на технологической схеме, в которых изменяется общая масса веществ. G_{i-j} – общий массовый расход физического потока, передаваемый из i -го аппарата в j -й. Для входящих в ХТС и выходящих из нее потоков используют обычно индекс «0» как обозначение внешней среды.

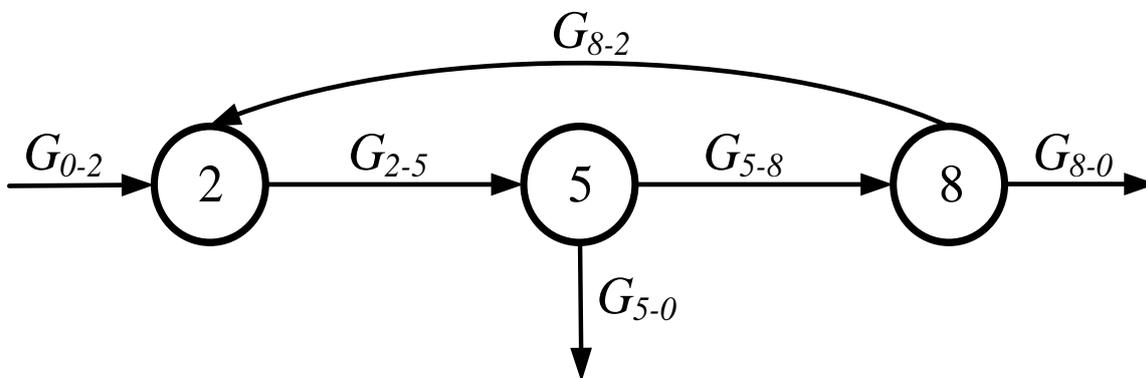


Рис. 3.14. Материальный потоковый граф синтеза аммиака по общим расходам

Существует несколько типов топологических моделей ХТС, представляемых в виде графов. Все зависит от того, для каких элементов системы составляется граф, какие свойства элементов и какие связи между элементами рассматриваются.

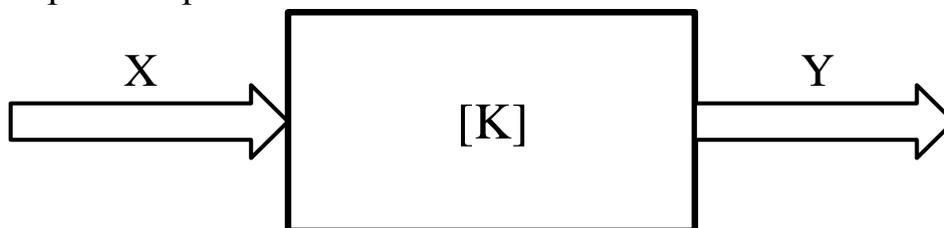


Рис. 3.15. Блок структурной блок-схемы:

X и Y – векторы параметров состояния входного и выходного технологических потоков; $[K]$ – набор коэффициентов передачи, представленный в виде матрицы

Структурная блок-схема – схема, на которой каждый аппарат изображается в виде блока (рис. 3.15). Каждый блок представляет набор

коэффициентов передачи и передаточных функций и связывает вектор входных для данного блока параметров с вектором выходных параметров. Блок-схема всей ХТС представляет совокупность таких отдельных блоков.

Сетевые модели – это иконографические модели, отображающие организационные процессы проектирования, эксплуатации и управления ХТС. Например, сетевая модель может содержать календарный план ремонта оборудования, смету работ, структуру эксплуатационных расходов и т.д.

3.5. Этапы создания ХТС

Задача создания новых производств или повышения эффективности функционирования уже существующих решается в несколько этапов, совершающихся либо одновременно, либо последовательно.

Первым уровнем решения общей задачи создания ХТС на основе анализа химической схемы процесса, кинетики и термодинамики отдельных этапов, физических свойств исходных реагентов и продуктов реакций является построение первоначальной топологии, выбор основных аппаратов, создание математических моделей отдельных элементов и всей схемы производства.

Задачи второго и последующих уровней разработки ХТС – анализ, синтез и оптимизация – решаются в несколько этапов, совершающихся либо одновременно, либо последовательно.

Чтобы представить, как связаны этапы синтеза, анализа и оптимизации ХТС, попытаемся рассмотреть это в самых общих чертах.

Сначала создается (синтезируется) первоначальный вариант ХТС на основе анализа выбранной химической схемы производства. Далее производится полный расчет этого варианта по ее модели (т.е. производится анализ первоначального варианта). При этом, наряду с расчетом выходных параметров ХТС, определяются и значения критериев эффективности функционирования системы. В качестве критериев эффективности работы ХТС используют технологические, экономические, эксплуатационные и социальные критерии.

Как правило, определяющими критериями эффективности производства являются *экономические критерии*. Рассмотрим некоторые из них.

Экономическая эффективность ХТС определяется различными экономическими показателями, такими как приведенные затраты, себестоимость продукта, прибыль, рентабельность и др.

Приведенные затраты – это затраты на сырье, энергию и производство конкретного продукта, состоящие из полных текущих расходов на его производство и части капитальных затрат.

Себестоимость продукта включает в себя приведенные затраты, оплату труда и дополнительные (непроизводственные) цеховые и общеза-

водские расходы, т.е. полные затраты предприятия на производство продукта.

Разность между ценой продукта (после его продажи) и себестоимостью есть *прибыль* – важнейший показатель эффективности производства. *Отношение прибыли к себестоимости это рентабельность производства*. Для оценки экономической эффективности производства используются и другие показатели.

Эксплуатационные критерии оценки эффективности функционирования ХТС характеризуют совершенство созданного производства как промышленного объекта. К ним относятся:

- *надежность аппаратов и производства в целом*. Надежность характеризуют средним временем безаварийной работы либо числом аварийных остановов оборудования и производства в целом за определенный отрезок времени. Этот показатель зависит от качества используемого оборудования и правильности его эксплуатации;

- *безопасность функционирования* – это вероятность возникновения нарушений, приводящих к нанесению вреда или ущерба обслуживающему персоналу, оборудованию, а также окружающей среде, населению;

- *чувствительность к нарушениям режима и изменению условий эксплуатации* – определяется отношением изменения показателей процесса к этим отклонениям;

- *управляемость и регулируемость* – характеризуют возможность поддерживать показатели процесса в доступных пределах, определяют величину допустимых изменений условий процесса, управляющие параметры и их взаимовлияние.

Социальные критерии определяют условия работы обслуживающего персонала и влияние производства на окружающую среду. К ним относятся:

- *безвредность обслуживания* – следует из сопоставления санитарно-гигиенических условий для обслуживающего персонала с соответствующими нормами по загазованности помещений, запыленности, освещенности, уровню шума, температуре и т. д.;

- *степень автоматизации и механизации* – определяют долю ручного и тяжелого труда в эксплуатации производства;

- *экологическая безопасность* – это степень воздействия производства на окружающую среду и экологическую обстановку в регионе.

Синтез и анализ первоначального варианта составляют первый этап оптимизации ХТС.

Результаты анализа являются основой для принятия решений на втором этапе – при повторном синтезе ХТС, но уже на более высоком уровне. Новый усовершенствованный вариант ХТС вновь анализируется, и при-

нимаются решения о действиях на третьем этапе при создании еще более совершенной схемы и т.д.

Для всех вариантов ХТС сопоставляются значения критериев эффективности функционирования системы. Многократное поочередное повторение синтеза и анализа ХТС проводится до тех пор, пока не будет получено оптимальное значение критериев эффективности функционирования ХТС, т.е. одновременно с синтезом и анализом проводится оптимизация ХТС.

Применение системного анализа при рассмотрении химического производства позволяет установить примерную последовательность исследования и анализа ХТС:

1. *Выделение элементов, которые определяют интересующие или необходимые свойства ХТС.*

2. *Установление зависимостей выходных потоков от входных для каждого элемента. Поскольку в элементах ХТС происходит превращение потоков, то их описание основывается главным образом на физико-химических и физических закономерностях протекающих в них процессов.*

3. *Определение технологической топологии системы, т.е. выбор характера связей между аппаратами и установление оптимального порядка их соединения в схеме.*

4. *Установление значений технологических параметров ХТС (степени превращения сырья, степени разделения химических компонентов, констант скоростей химических реакций, коэффициентов массо- и теплопередачи и т.д.).*

5. *Выбор параметров технологических режимов в аппаратах (элементах) ХТС (температуры, давления, активности применяемого катализатора и т.д.), которые влияют на скорость технологического процесса, выход и качество получаемого продукта.*

6. *Определение параметров технологических потоков, обеспечивающих работу системы в заданном режиме (массовый расход, концентрация веществ в потоке, их температура и давление и т.д.).*

Таким образом, определяется структура системы (ХТС) – совокупность элементов и связей, математические описания которых создают основу количественных расчетов при исследовании системы.

3.5.1. Анализ ХТС

Анализ ХТС заключается в изучении свойств и эффективности функционирования ХТС в целом на основе ее математической модели, то есть в расчете математической модели. Так как полная математическая модель может быть рассчитана только после того как синтезирована ХТС, анализ не может проводиться в отрыве от синтеза.

Первым шагом при анализе ХТС является определение параметров

потоков ХТС заданной структуры и заданного состояния ее элементов на основе расчетов материальных и тепловых балансов. Имея результаты балансовых расчетов, можно провести и другие расчеты – расчеты эффективности использования сырья и энергии, технологических показателей, экономических показателей, некоторых социальных показателей. Эксплуатационные показатели определяются в основном из реакции системы на те или иные возмущения в процессе.

Меняя структуру потоков между элементами и подсистемами, варьируя различные технологические и конструкционные параметры элементов, проводят полный расчет системы и сравнивают результаты расчета различных вариантов.

При анализе ХТС оцениваются:

1. Эффективность использования материальных ресурсов

Одним из основных показателей использования сырья (а также энергии, энергоносителей, вспомогательных материалов) является *расходный коэффициент*, показывающий количество затраченного сырья (энергии, энергоносителей, вспомогательных материалов) на производство единицы продукции. Различают теоретический расходный коэффициент, определяемый из стехиометрического уравнения реакции образования продукта из исходных веществ при полном их превращении, и практический (или просто «расходный коэффициент»), т.е. реально достигнутый в производстве. Отношение их показывает *степень использования сырья*.

Основные причины различия теоретического и реального расходных коэффициентов: неполнота превращения исходного вещества в продукт, образование побочных веществ, неполнота выделения продукта, потери промежуточных компонентов и продукта, наличие примесей в сырье, использование части сырья на вспомогательные цели. Значения расходных коэффициентов, как правило, входят в техническую документацию на производстве.

2. Эффективность организации процесса в ХТС

Этот анализ в совокупности с оценками эффективности использования сырья и энергии является частью характеристики химического производства.

3. Предельная технологическая эффективность ХТС

Это эффективность системы, в которой при принятой совокупности условий проведения химико-технологического процесса достигаются максимально возможные (предельные) значения конверсии сырья и селективности, основанные на данной конкретной химической схеме превращения исходного сырья. Для установления предельных показателей процесса можно определить равновесную (теоретически возможную) конверсию сырья, равновесные концентрации компонентов в продуктах превращения

и селективность химического процесса, а также равновесные концентрации компонентов в контактирующих фазах. Они и определяют предельные показатели химико-технологического процесса. Степень приближения к этим предельным показателям является характеристикой совершенства разрабатываемой ХТС.

3.5.2. Синтез ХТС

При постановке задачи синтеза ХТС в качестве исходных условий дано:

- 1) вид и количество продукта, который требуется производить;
- 2) вид и состав сырья;
- 3) основные стадии процесса, их характеристика;
- 4) возможные аппаратурные оформления процесса.

Синтез ХТС – это процесс создания ее математической модели.

Решение задачи синтеза сводится:

- а) к определению основных технологических операций и их последовательности;
- б) выбору элементов системы;
- в) выбору структуры технологических связей между ними;
- г) определению параметров элементов и технологических потоков, обеспечивающих оптимальное значение показателей эффективности функционирования ХТС.

Первый уровень разработки ХТС заключается в создании математических моделей отдельных элементов и подсистем (уравнения материального и теплового баланса).

Создав эти модели, на их основе приступают к построению полной математической модели ХТС – это второй уровень создания ХТС.

Построение математической модели системы и отдельных ее элементов сводится к установлению вида зависимости выходных параметров системы от параметров, которые оказывают воздействие на работу системы:

- а) входные параметры (сырье, его свойства, количество);
- б) внешние условия (температура, давление и др.);
- в) технологические параметры элементов системы (степень превращения сырья, константы скорости и тепловые эффекты реакций);
- г) конструкционные параметры;
- д) топология системы (характер и порядок соединения элементов);
- е) технологические параметры потоков (расходы, концентрации).

ПРИНЦИПЫ СИНТЕЗА ХТС

При создании химического производства используется ряд принципов синтеза ХТС:

1. *Декомпозиционный принцип.* Из-за сложности разрабатываемых

систем осуществляют последовательную декомпозицию исходной задачи на более простые, то есть сначала все производство делят на ряд функциональных подсистем, затем каждую подсистему делят на ряд элементов (аппаратов), разрабатывают их математические модели, а потом уже выбирают топологию, обеспечивающую оптимальные значения критериев эффективности, и проводят объединение элементов в единое целое и оптимизацию работы всей ХТС.

2. *Эвристический принцип* заключается в использовании проектировщиками интуитивно-эвристического (интуиция, основанная на опыте) метода, который позволяет высококвалифицированным специалистам при технологическом проектировании химических производств интуитивно на основе собственных знаний, мирового опыта и имеющихся стандартных разработок выбирать наиболее удачные варианты решения задачи без полного перебора всех альтернативных вариантов.

3. *Интегрально-гипотетический принцип* основан на последовательных разработке (синтезе), анализе и оптимизации гипотетической обобщенной структуры синтезируемой ХТС, представляющей собой функциональное объединение всех возможных альтернативных вариантов технологической топологии и аппаратного оформления.

4. *Эволюционный принцип* основан на создании сначала простейшего исходного варианта синтезируемой ХТС, который анализируется. Затем, с учетом результатов анализа, ХТС снова синтезируется на более высоком уровне, опять анализируется, синтезируется и оптимизируется и так до тех пор, пока не будут достигнуты оптимальные значения критериев эффективности разрабатываемой ХТС.

При синтезе ХТС для получения оптимальных значений используются некоторые наборы решений, обоснованных теорией химико-технологических процессов, созданных на основе инженерных проработок и проверенных практикой. Использование этих решений позволяет достичь лучших значений определенных показателей ХТС. К таким решениям (концепциям) относятся вопросы максимального использования сырьевых и энергетических ресурсов, минимизации отходов, эффективного использования оборудования.

КОНЦЕПЦИИ СИНТЕЗА ХТС

Концепция оптимального использования сырьевых ресурсов

В большинстве химических производств затраты на сырье составляют значительную часть себестоимости продукции. Концепция оптимального использования сырьевых ресурсов направлена на максимальный выход целевого продукта, максимальное превращение сырья в используе-

мые, полезные продукты.

Наилучшее использование сырья происходит:

- а) при увеличении полноты переработки сырья (степени превращения);
- б) комплексном использовании сырья;
- в) минимизации отходов.

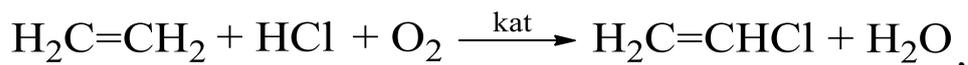
Выполнить эти задачи на практике можно, используя следующие приемы:

1. **Выбор химической схемы процесса** – важнейший этап, на котором можно добиться улучшения использования сырьевых ресурсов. Например, винилхлорид получают в две стадии – хлорирование этилена и дальнейший пиролиз образовавшегося дихлорэтана:



Выход винилхлорида по этилену 90 %, по хлору 50 %. В результате проведения процесса в качестве отхода образуется HCl.

Перейдя к одностадийной схеме окислительного гидрохлорирования:



удалось разработать процесс с 95 % выходом продукта по обоим исходным реагентам и значительно снизить количество отходов.

2. **Избыток одного из реагентов** – как правило более дешевого и доступного или образованный путем возврата непрореагировавшего реагента в процесс. При этом рассматриваются два фактора влияния избытка реагента на увеличение выхода продукта.

Термодинамический фактор заключается в том, что избыток одного из реагентов увеличивает максимальное, равновесное превращение другого. Так, в паровой конверсии метана ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$) при соотношении реагентов $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ равновесная степень превращения метана составляет 0,58. При соотношении $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:4$ равновесная степень превращения метана 0,96.

Кинетический фактор обусловлен особенностями механизма и кинетики протекающего процесса. При окислении аммиака согласно реакции $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ и стехиометрическому соотношению реагентов $\text{O}_2:\text{NH}_3 = 1,25:1$ реакция протекает во внешнедиффузионной области и лимитируется переносом аммиака и наличием кислорода на поверхности катализатора, концентрация которого (O_2) мала. В этих условиях NH_3 окисляется в основном до азота. Необходим избыток кислорода, чтобы он вытеснил аммиак с поверхности катализатора, и тогда при соотношении $\text{O}_2:\text{NH}_3 = 1,8:1$ реакция идет селективно с образованием NO.

3. **Фракционный рецикл** используют при неполном превращении

исходных реагентов. Идея этого приема заключается в том, что после реактора реакционная смесь отделяется от продуктов и снова направляется на переработку. Типичный пример – синтез аммиака, в котором после конденсации и выделения аммиака оставшуюся азотоводородную смесь снова направляют в реактор. В этих случаях при неполном превращении реагентов в реакторе общее превращение исходного компонента в системе будет полным.

4. **Регенерация с рециклом** организуется с целью восстановления первоначальных свойств абсорбентов, адсорбентов или других веществ, которые могут использоваться многократно.

Например, в схеме очистки азотоводородной смеси от CO_2 в производстве аммиака используют поглотитель – моноэтаноламин (МЭА) (рис. 3.16).

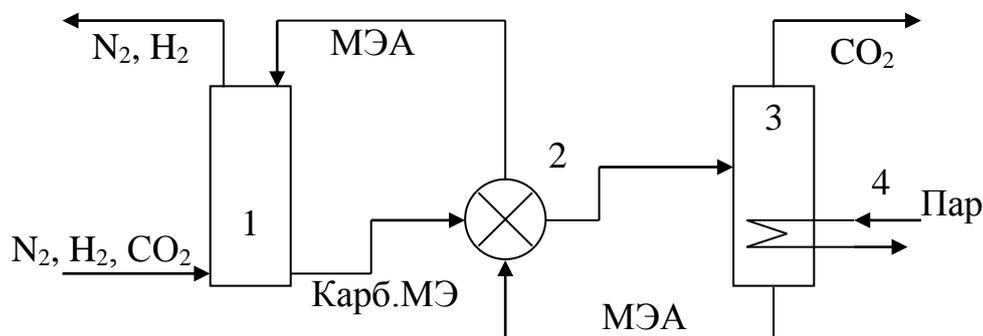


Рис. 3.16. Схема абсорбции CO_2 из азотоводородной смеси: 1 – абсорбционная колонна; 2 – рекуперативный теплообменник; 3 – десорбционная колонна; 4 – подогреватель; Карб.МЭА – карбонизированный моноэтаноламин

После абсорбции CO_2 раствором МЭА последний подогревают и направляют в десорбер. В нем выделяется CO_2 , а регенерированный раствор возвращают на абсорбцию в колонну 1.

В процессах умягчения воды ионообменным методом после «проскока» солей жесткости ионообменные смолы регенерируют с целью восстановления их обменной способности.

5. **Противоточный контакт фаз** – решение, обеспечивающее максимальную движущую силу массообменных и гетерогенных химических процессов в диффузионной области.

6. **Утилизация отходов** позволяет получить дополнительные полезные продукты из побочных продуктов реакции, практически всегда образующихся вместе с целевым продуктом. Например, в производстве экстракционной фосфорной кислоты много отходов от минеральных составляющих апатита в виде сульфата кальция, называемого фосфогипсом. Его часто складировать в отвалы, занимающие большое пространство. Этот фосфогипс значительно загрязнен и имеет кристаллическую структуру,

неудобную для его дальнейшего использования. Перекристаллизация и обработка паром этого отхода производства фосфорной кислоты позволяет получить различные строительные материалы.

7. *Альтернативное сырье*

Применение невозобновляемого сырья заставляет искать не только способы его полного использования, но и другие сырьевые источники. Задействование в производстве отходов других производств – одно из направлений расширения сырьевых источников. Другое направление – альтернативные источники первичного сырья.

Уголь является наиболее распространенным углеродсодержащим полезным ископаемым. Интерес к нему как к альтернативному источнику сырья за последние годы все возрастает. Наибольшее значение опять приобретают гидрогенизация и газификация угля с целью получения жидких углеводородов и синтез-газа.

8. *Комбинированное (совмещенное) производство*

Важное значение при проектировании (синтезе) производств имеет комплексная переработка сырьевых ресурсов и возможность создания комбинированных химико-технологических схем (производств). Характерным примером является совместное производство карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и аммиака NH_3 . Исходным сырьем для обоих продуктов является природный газ и воздух. Целесообразно использовать комбинированные схемы в тех случаях, когда продукты одного производства являются сырьем для другого.

Концепция оптимального использования энергии

Концепция оптимального использования энергетических ресурсов направлена на минимизацию энергетических и тепловых затрат.

Рассмотрим некоторые приемы реализации этой концепции.

1. *Регенерация тепла* – использование тепла отходящих потоков в том же производстве.

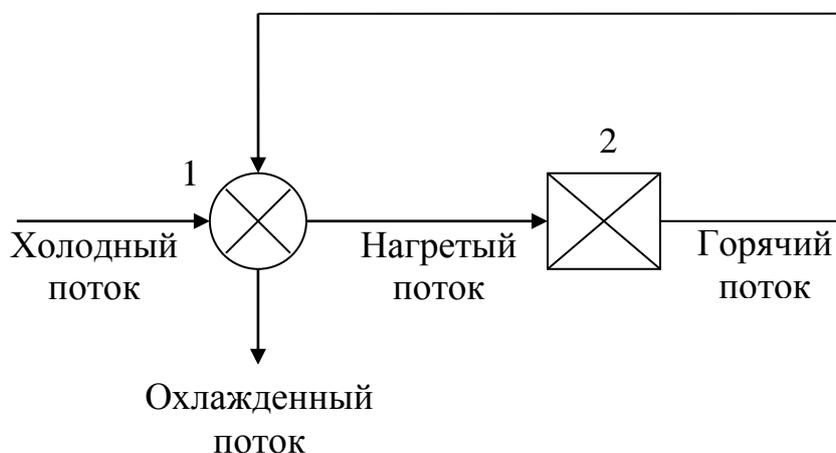


Рис. 3.17. Перекрестная схема организации тепловых потоков:

1 – теплообменник; 2 – реактор

В ряде случаев для проведения процесса в реакторе необходимо нагреть поток. При проведении экзотермических реакций входящий поток может быть нагрет теплом выходящего из реактора потока, т.е. в подобных случаях необходимо учитывать возможность использования перекрестных схем (рис. 3.17).

2. Регенерация энергии – использование энергии отходящих потоков в том же производстве.

Регенерацию энергии можно осуществлять в процессах, протекающих под давлением. Оставшийся после проведения процесса газ под давлением сбрасывают на газовую турбину, находящуюся на одном валу с компрессором. Расходы энергии для привода компрессора в этом случае будут значительно уменьшены.

3. Утилизация тепла или энергии – использование тепла или энергии отходящих потоков не для нужд данного производства.

Речь идет о тепле или энергии потоков, применяемых для выработки тепловых, электрических и других энергетических ресурсов, применяемых не в самом производстве.

Так, при проведении сильно экзотермических процессов (химических реакций) тепловую энергию потоков можно использовать для выработки пара высокого давления в котлах-утилизаторах, а потом и электрической энергии.

4. Альтернативные источники энергии – источники энергии, не основанные на сжигании топливных ресурсов.

Традиционные источники энергии основаны на потреблении топливных ресурсов. Перспективными (альтернативными) являются легко возобновляемые и более дешевые источники, такие, например, как тепло, вырабатываемое атомными станциями, солнечная энергия, энергия ветра и др.

5. Энерготехнологическая схема – производство, не потребляющее энергию извне, а использующее выделяющуюся энергию химического процесса и энергию сжигания топлива.

Такая химико-технологическая схема включает энергетический узел, потребляющий топливо и вырабатывающий энергию для компенсации необратимых потерь с целью поддержания технологического режима и обеспечения функционирования ХТС.

Так, в современном производстве азотной кислоты под давлением один из сырьевых компонентов – воздух – сжимается в компрессоре и направляется в технологические аппараты. После всех превращений остается практически только азот как отходящий газ под давлением. Потенциал отходящего газа недостаточен, чтобы полностью компенсировать затраты на сжатие исходного воздуха, хотя его можно использовать для ча-

стичного возмещения затрат. Увеличить энергию отходящего газа как рабочего тела турбины можно повышением его температуры. Для этого в линию отходящего газа подают топливо (природный газ) и сжигают его с остатками кислорода. Это и есть энергетический узел.

6. Использование вторичных энергетических ресурсов. Вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) это энергетический потенциал продукции, отходов, промежуточных продуктов, который образуется в технологических агрегатах и не используется в этом же производстве, но может быть частично или полностью применен для энергоснабжения других производств. Вторичные энергетические ресурсы не уменьшают потребления энергии (теплоты) в самом производстве, однако экономия достигается в других энергопотребляющих установках.

В зависимости от вида запасенной потоком энергии выделяют следующие виды ВЭР:

- Горючие (топливные) ВЭР – химическая энергия отходящих технологических потоков, способных гореть.

Топливные вторичные продукты и отходы, получаемые в технологическом процессе, как правило, содержат H_2 , CO и другие горючие компоненты. Примерами могут служить производства аммиака и метанола (продукционные газы содержат 70–85 % H_2), многие производства в нефтепереработке и нефтехимии (отходящие газы содержат углеводороды, водород).

Горючие ВЭР часто применяют как печное топливо, добавляемое к основному. Основные трудности возникают из-за наличия примесей, которые могут загрязнять окружающую среду, корродировать аппаратуру, осаждаться на поверхности водонагревательных труб.

- Тепловые ВЭР – энергия отходящих потоков с высокой температурой.

Это теплота отходящих газов, рабочих тел систем охлаждения, отработанного пара и горячей воды, а также теплота попутно вырабатываемого газа и нагреваемой воды (например, в котлах – утилизаторах и экономайзерах). Их используют для получения непосредственно теплоты, передавая ее соответствующим теплоносителям (подогревают потоки, вырабатывают пар). В зависимости от температуры их подразделяют на высоко- и низкопотенциальные.

Высокопотенциальные тепловые ВЭР с температурой выше 120 °С применяют для выработки пара в котлах-утилизаторах.

Низкопотенциальные тепловые ВЭР с температурой 50–120 °С используют в основном для работы энергетических установок (например, подогрев воды для котельных установок).

- Силовые ВЭР (ВЭР избыточного давления) – потенциальная энергия отходящих газов, имеющих избыточное давление.

Газы и жидкости, покидающие тепловые агрегаты и обладающие потенциальной энергией (под давлением), как правило, используют в турбинах для привода рабочих машин и для выработки энергии.

Концепция оптимального использования оборудования

Концепция направлена на минимизацию капитальных затрат на технологическое оборудование путем создания условий протекания в нем процессов с максимально возможной интенсивностью.

1. **Выбор оптимальной схемы проведения процесса.** Из нескольких вариантов проведения процесса выбирается более интенсивный, протекающий с большей скоростью. Например, переход от алюмосиликатного катализатора гидрокрекинга углеводородов к цеолитному позволил повысить скорость процесса более чем в 300 раз. Вместо процесса в реакторе большого объема с псевдоожиженным слоем организован процесс в режиме вертикального пневмотранспорта катализатора реакционной смесью. Реактор представляет собой трубу диаметром 250 мм и высотой несколько десятков метров.

2. **Выбор способа организации процесса в аппарате.** Речь идет о выборе способа проведения процесса: теплообмен и контакт фаз могут быть организованы в противотоке или прямотоке; гетерогенно-каталитическая реакция с неподвижным и движущимся слоем катализатора; разделение жидкостей ректификацией или дистилляцией и т.д.

3. **Выбор оптимальных условий проведения процесса** приводит к повышению интенсивности работы аппаратов за счет ускорения химических реакций и интенсификации процессов тепло- и массообмена.

4. **Оптимальные конструктивные решения аппарата,** позволяющие уменьшить объем непроизводительных частей.

5. **Увеличение единичной мощности агрегата.** Практика показывает, что увеличение размеров оборудования при неизменной интенсивности его работы, приводящее к удвоению производительности, уменьшает удельные капитальные затраты примерно на 11 %. Но бесконечно наращивать мощности невозможно. Появляются ограничения, диктуемые машиностроительными предприятиями, связанные с созданием и транспортировкой крупногабаритного оборудования. Временная остановка крупнотоннажного производства приводит к большим потерям продукции и затратам на восстановление режима. Крупное производство вносит значительное возмущение в экологическое равновесие региона. Тем не менее увеличение мощности до разумных пределов рационально для сокращения затрат на оборудование.

6. **Совмещение процессов** – осуществление разного типа химико-технологических процессов в одном аппарате. Так, в производстве азотной кислоты, окисление аммиака осуществляется на платиновом катали-

заторе с очень большим выделением тепла, после чего реакционные газы охлаждаются в котле-утилизаторе. Поставив реактор непосредственно на котел-утилизатор, можно уменьшить расходы на аппараты, что и используется в современном производстве.

7. Перестраиваемая химико-технологическая система позволяет на одном и том же оборудовании после его перенастройки (изменении некоторых связей и режима процессов в аппаратах) реализовать различные химико-технологические процессы и перерабатывать несколько видов сырья, производить различные продукты.

Концепция минимизации отходов

Эта концепция направлена на защиту окружающей среды, она связана с экологической обстановкой в регионе, где расположено производство, и с санитарно-гигиеническими условиями работы обслуживающего персонала. Реализация этой концепции, в первую очередь, связана с улучшением использования сырьевых и энергетических ресурсов, а также включает в себя следующие специальные мероприятия.

1. Санитарная очистка и обезвреживание выбросов предполагает установку подсистем ХТС, в которых вредные (токсичные) примеси удаляются из выбрасываемых потоков или переводятся в нетоксичное состояние.

2. Уменьшение или замена вспомогательных потоков. Например, при охлаждении потоков до температуры окружающей среды используют водяные холодильники. Они подвержены коррозии, что приводит к возникновению аварийных ситуаций. Кроме того, для охлаждающего агента (воды) требуется сложная система очистки и отвода тепла от нее (утилизировать теплоту чуть теплой воды нерационально). Замена водяных холодильников на воздушные значительно упрощает схему охлаждения и уменьшает вредные выбросы.

3. Использование замкнутого водооборота. Вода в большом количестве используется как вспомогательный материал в химических производствах. Проходя через технологическую аппаратуру, трубопроводы, она загрязняется и требует дорогостоящей очистки. Используя замкнутый водооборот, исключают отходы загрязненной воды.

4. Повышение надежности оборудования и элементов ХТС позволяет исключить потери в виде утечек и выбросов любых компонентов.

5. Совершенствование технологии, в частности, создание малоотходных технологий.

СИСТЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ ХТС

При синтезе и анализе ХТС необходимо учитывать, что система может обладать свойствами, не присущими отдельным ее элементам. Рассмотрим некоторые из них.

Зависимость режима одного аппарата от режимов других

Изменение режима работы аппарата, то есть изменение состояния потоков, выходящих из него и входящих в последующий, изменяет условия работы последнего, а следовательно, и всей схемы.

Режим аппарата может зависеть от режимов не только в предыдущем, но и в последующем аппаратах. Это возможно, например, при наличии рециклов, когда поток, согласно схеме, передается в предыдущий аппарат.

Оптимальный режим работы одиночного аппарата и аппарата в схеме могут отличаться

В производстве азотной кислоты первая стадия – окисление аммиака: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ идет в газовой фазе с большой скоростью и с небольшим увеличением объема. Повышение давления в этом случае, казалось бы, нецелесообразно. Однако следующая стадия: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ протекает значительно медленнее и с уменьшением объема. Для ее ускорения и более глубокого превращения NO в NO₂ повышение давления явно целесообразно. Поэтому реальное производство часто проводят при повышенном давлении для интенсификации наиболее медленной стадии процесса и всего процесса в целом.

Неоднозначность режимов и их устойчивость

Обратные связи, имеющиеся в системе, могут привести к появлению неоднозначности режимов и неустойчивости некоторых из них. Рассмотрим систему – реактор с внешним теплообменником (рис. 3.18).

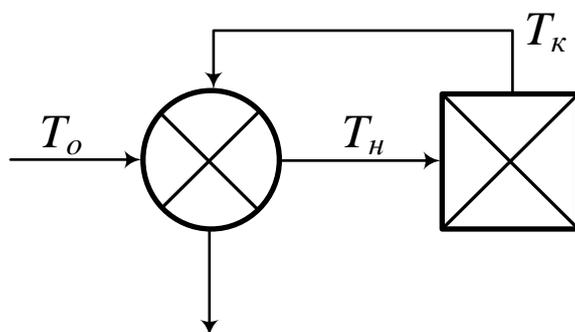


Рис. 3.18. Схема реактора с внешним теплообменником

Исходная реакционная смесь нагревается в теплообменнике и поступает в реактор, где проводится экзотермическая реакция. Выходящий из реактора более горячий поток охлаждается, отдавая свое тепло исходной реакционной смеси. Пусть по каким-то причинам температура на выходе из реактора T_k повысилась. Это может произойти из-за увеличения концентрации, или увеличения входной температуры T_o , или другой внешней причины. Источник возмущения может быть кратковременный, и условия процесса быстро восстанавливаются. Однако увеличение T_k приведет к

дополнительному нагреву исходной реакционной смеси, и температура на входе в реактор T_n возрастет. Последнее приведет к увеличению скорости реакции, тепловыделению в реакторе и дальнейшему возрастанию T_k , что еще больше усилит нагрев исходной смеси, и T_n станет еще выше. Температура на выходе T_k увеличится дополнительно, и такая круговая последовательность взаимного нагрева входного и выходного потоков может продолжаться далее со значительным нарастанием температуры, даже если источник первоначального возмущения убран. Если же возмущение режима привело к понижению температуры T_k , то будет происходить охлаждение системы. Описанная круговая последовательность взаимного нагрева или охлаждения обусловлена связью входящего и выходящего потоков – обратной связью между ними, то есть обусловлена внутренней структурой схемы и является ее свойством.

Возможность возникновения нестационарных режимов

Наличие обратных связей в ХТС может приводить к тому, что некоторые режимы невозможно осуществить. Это характерно, в частности, для схемы с фракционным рециклом, состоящей из реактора и аппарата выделения продукта (например, ректификационной колонны (рис. 3.19)).

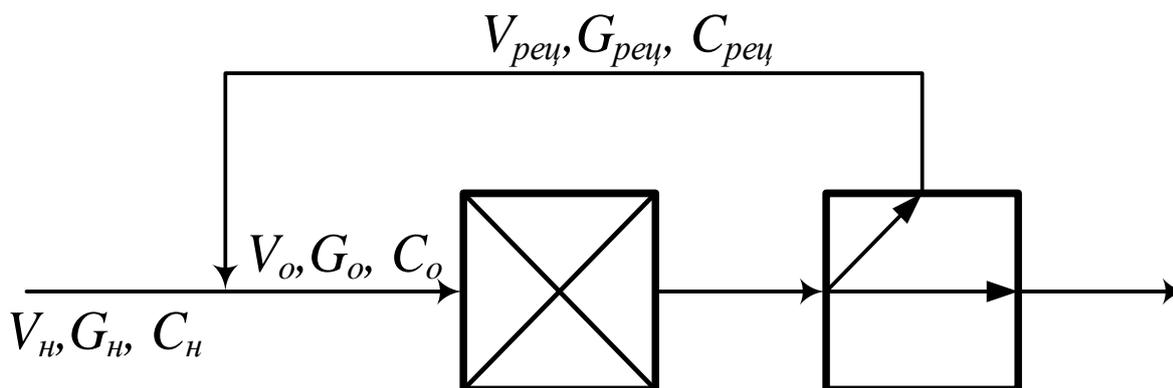


Рис. 3.19. Система с фракционным рециклом

На вход подается исходное вещество в количестве G_n . После реактора продукты полностью отделяются, а непрореагировавшее вещество возвращается в реактор G_{rec} . Общее массовое количество вещества на входе $G_o = G_n + G_{rec}$, суммарный объемный расход $V_o = V_n + V_{rec}$, а степень превращения в реакторе X . Схема будет работать в стационарном режиме в том случае, если V_o постоянно, а $C_o = C_n = C_{rec}$. В противном случае стационарного режима существовать не будет.

Например, в РИС-Н протекает реакция первого порядка, идущая без изменения объема. Тогда

$$\bar{\tau} = \frac{V_p}{V_o} = \frac{C_o X}{k C_o (1-X)}, \quad (3.4)$$

откуда

$$X = \frac{k\bar{\tau}}{1 + k\bar{\tau}}, \quad (3.5)$$

т.е. при постоянном объемном расходе ($V_o = const$) степень превращения реагента в реакторе определенного объема постоянна.

1. Если на стадии разделения продукта и исходного вещества в рецикл уходит поток с концентрацией реагента меньше, чем в прямом потоке ($C_{рец} < C_n$), то концентрация на входе в реактор (C_o) понижается, что при известном значении степени превращения приводит к понижению концентрации реагента на выходе из реактора, а следовательно, и на стадии разделения, т.е. $C_{рец}$ понижается еще больше и т.д. Все это приводит к затуханию процесса.

б) Если в результате разгонки продукта и реагента, состоящего из дисперсной и дисперсионной среды, концентрация реагирующего компонента $C_{рец}$ возрастет (это может произойти в результате удаления с продуктом значительной части дисперсной среды – растворителя или инертного компонента), то после смешения потоков C_n и $C_{рец}$ концентрация C_o возрастет. При постоянном значении X это приведет к росту концентрации реагента на выходе из реактора, а затем и к очередному росту $C_{рец}$ и т.д. Схема будет работать в нестационарном режиме. При этом надо учитывать сложность получения и стационарного теплового режима работы схемы.

Рассмотренные случаи взаимодействия элементов в схеме, приводящие к появлению качественно новых свойств ХТС, свидетельствуют о необходимости анализа функционирования ХТС.

4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ И СЫРЬЕВАЯ БАЗА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

4.1. Промышленная водоподготовка

Химическая промышленность является крупнейшим потребителем воды. Современные химические предприятия расходуют до 1 млн м³ воды в сутки. Расходные коэффициенты по воде (м³/т) в производстве: азотной кислоты – до 200, аммиака – 1500, вискозного шелка – 2500 и т.д.

Потребление воды зависит:

- от мощности предприятия;
- характера выпускаемой продукции;
- типа применяемого оборудования;
- совершенства производства;
- общей культуры производства и т.д.

Используемая в производстве техническая вода делится на охла-

ждающую, технологическую и энергетическую.

Охлаждающая вода служит для охлаждения веществ в теплообменных аппаратах. Она не соприкасается с материальными потоками.

Технологическая вода, в свою очередь, подразделяется на средообразующую, промывную и реакционную. Средообразующая вода используется для растворения, образования суспензий, перемещения продуктов и отходов (гидротранспорт); промывающая вода – для промывки оборудования, газообразных (абсорбция), жидких (экстракция) и твердых продуктов; реакционная вода – в качестве реагента, а также агента при азеотропной отгонке. Технологическая вода непосредственно контактирует с материальными потоками.

Энергетическая вода используется при получении пара (для питания парогенераторов) и как рабочее тело при передаче теплоты от источника к потребителю (горячая вода).

Приблизительно 75 % воды, используемой в химической промышленности, расходуется на охлаждение технологической аппаратуры. Остальная вода применяется главным образом в качестве химического реагента, экстрагента, абсорбента, растворителя, реакционной среды, транспортирующего агента, питательной воды в котлах-утилизаторах, для образования пульп и суспензий, для промывки продуктов и оборудования.

Промышленная водоподготовка представляет собой комплекс операций, обеспечивающих очистку воды – удаление из нее примесей, находящихся в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии.

Основные требования, которые предъявляются к воде, зависят от того, где и для чего она будет использоваться. Вредность тех или иных видов загрязнений связана со спецификой производства.

Примеси воды различаются по химическому составу и дисперсности. Грубодисперсные взвеси засоряют трубопроводы и аппараты, образуют пробки, которые могут вызвать аварии. Примеси, находящиеся в воде в коллоидном состоянии, засоряют мембраны электролизеров, вызывают вспенивание воды и перебросы в аппаратах. Огромный вред производственному циклу наносят растворенные в воде соли и газы, образующие накипи и вызывающие поверхностное разрушение металлов вследствие коррозии.

Основным источником, удовлетворяющим технические и бытовые потребности в воде, являются природные воды.

4.1.1. Характеристика природных вод и их примесей

Природные воды представляют собой сложную динамическую систему, содержащую газы, минеральные и органические вещества, находящиеся в истинно растворенном, коллоидном или взвешенном состоянии.

Примеси, содержащиеся в воде, классифицируются:

1. По химическому составу на органические (гуминовые кислоты, лигнин, бактерии и др.) и неорганические (минеральные соли, газы N_2 , O_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 , NH_3 и др.);

2. По дисперсности на четыре группы:

– взвеси в воде нерастворимых веществ. Размер этих примесей колеблется от тонких взвесей до крупных частиц, т. е. от 0,1 и более микрометров (песок, глина, некоторые бактерии);

– коллоидные системы, высокомолекулярные вещества с величиной частиц от 0,01 до 0,1 мкм;

– молекулярные растворы в воде газов и органических веществ с величиной частиц от 0,001 до 0,01 мкм. Эти вещества находятся в воде в виде недиссоциированных молекул;

– ионные растворы веществ, диссоциирующих в воде на ионы и имеющих величину частиц менее 0,001 мкм. В истинно растворенном состоянии находятся в основном минеральные соли, обогащающие воду катионами Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и анионами HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , $HSiO_3^-$, F^- , CO_3^{2-} и др.

Состав и количество примесей зависят главным образом от происхождения воды. По происхождению различают атмосферные, поверхностные и подземные воды.

Атмосферные воды – вода, выпадающая в виде снега, дождя. Характеризуется сравнительно небольшим содержанием примесей. В этих водах содержатся в основном растворенные газы (N_2 , CO_2 , O_2 , газы промышленных выбросов) и почти полностью отсутствуют растворенные соли. Атмосферная вода используется как источник водоснабжения в безводных и засушливых районах.

Поверхностные воды – вода открытых водоемов: рек, озер, морей, каналов, водохранилищ. В состав этих вод входят растворенные газы, минеральные и органические вещества в зависимости от климатических, почвенно-геологических условий, агротехнических мероприятий, развития промышленности и других факторов.

Морская вода отличается высоким солесодержанием и содержит практически все элементы, имеющиеся в земной коре. Больше всего в морской воде содержится хлорида натрия (до 2,6 % от всех солей).

Подземные воды – вода артезианских скважин, колодцев, ключей, гейзеров. Характеризуется значительным содержанием минеральных солей, выщелачиваемых из почвы и осадочных пород, и небольшим количеством органических веществ. Фильтрующая способность почв обуславливает высокую прозрачность подземных вод.

В зависимости от солесодержания природные воды подразделяют на пресную воду (солесодержание до 1 г/л); солоноватую (от 1 до 10 г/л) и

соленую (более 10 г/л).

Воды различают также по преобладающему в них аниону: гидрокарбонатные воды (с преобладающим анионом HCO_3^- или суммой анионов HCO_3^- и CO_3^{2-}); сульфатные воды; хлоридные воды. Реки средней полосы европейской части России в основном относятся к гидрокарбонатному типу.

4.1.2. Показатели качества воды

В зависимости от назначения потребляемая вода условно подразделяется на промышленную и питьевую. Содержание примесей в них регламентируется соответствующими стандартами.

Качество воды определяется физическим, химическим и бактериологическим анализами.

Важнейшими показателями качества воды являются:

1. **Сухой остаток** – масса остатка, полученного путем выпаривания 1 л профильтрованной воды и высушивания осадка при температуре 105 °С до постоянной массы. Выражается в граммах на литр. Показывает содержание в воде минеральных и нелетучих органических примесей.

2. **Общее солесодержание** – масса остатка, полученного путем выпаривания 1 л профильтрованной воды, высушивания осадка и прокаливания его при температуре не ниже 150 °С до постоянной массы. Выражается в граммах на литр. Показывает содержание в воде минеральных примесей.

3. **Жесткость** – количество катионов кальция и магния в 1 л воды, выраженное в миллиграмм-эквивалентах на литр или миллимолях на литр. С 1 января 2014 года в России введен межгосударственный стандарт ГОСТ 31865-2012 «Вода. Единица жесткости». По новому ГОСТу жесткость выражается в градусах жесткости (°Ж). 1 °Ж соответствует концентрации щелочноземельного элемента, численно равной 1/2 его миллимоля на литр (1 °Ж = 1 мг-экв/л).

Жесткость воды поверхностных источников существенно колеблется в течение года. Она максимальна в конце зимы, минимальна – в период паводка (например, жесткость волжской воды в марте – 4,3 °Ж, в мае – 0,5 °Ж). В подземных водах жесткость обычно выше (до 8–10, реже до 15–20 °Ж) и меньше изменяется в течение года.

Жесткость является одним из важнейших показателей качества. Использование жесткой воды приводит к образованию накипи в котлах и отопительных приборах.

По жесткости вода классифицируется:

менее 1,5 мг-экв/л – очень мягкая;

от 1,5 до 3 мг-экв/л – мягкая;

от 3 до 6 мг-экв/л – умеренно жесткая;

от 6 до 10 мг-экв/л – жесткая;
более 10 мг-экв/л – очень жесткая.

Различают виды жесткости:

а) карбонатная (временная) жесткость обусловлена содержанием гидрокарбонатов кальция и магния. При кипячении выпадает осадок карбонатов. Определяется титрованием раствором соляной кислоты;

б) некарбонатная (постоянная) жесткость обусловлена наличием других растворимых солей кальция и магния;

в) общая жесткость, представляющая собой сумму временной и постоянной. Определяется путем титрования трилоном Б.

4. **Окисляемость** – масса кислорода (в миллиграммах), необходимая для окисления примесей, содержащихся в 1 л воды. Показывает содержание органических и некоторых неорганических (соединения закисного железа, сероводород, сульфиты, нитриты) веществ. Окисляемость определяют обработкой исследуемой воды кислородом или перманганатом калия с последующим пересчетом на кислород.

Окисляемость артезианских вод 1–3 мг/л, чистых озерных вод 5–8 мг/л, речных вод – до 60 мг/л, болотных вод – до 400 мг/л.

5. **Содержание взвешенных частиц** – масса отфильтрованных от 1 л воды частиц (миллиграмм на литр). Определяется путем взвешивания осадка на фильтре. Взвешенными веществами называются крупные частицы (диаметром более 1 мкм), задерживающиеся бумажными фильтрами.

6. **Прозрачность** воды – величина, косвенно обозначающая количество взвешенных частиц и коллоидов в воде. Определяется визуально по глубине (толщине слоя воды) на которой видно стандартный шрифт, либо крест, либо диск.

7. **Мутность** воды – отношение интенсивности света, прошедшего через слой воды, к интенсивности света, входящего в воду. Определяется при помощи фотоколориметра, зависит от содержания взвешенных и коллоидных частиц.

8. **Цвет** воды как правило обусловлен наличием органических примесей и промышленных отходов. Цветность определяется при помощи фотоколориметра или стандартных растворов. Выражается в градусах стандартных цветовых шкал (платиново-кобальтовая, кобальто-бихроматная шкалы).

9. **Органолептические показатели** – вкус, запах – зависят от состава и количества растворенных солей и органических веществ.

Природные воды, используемые для водоснабжения, могут обладать соленым и горьким вкусом, что связано с присутствием избытка растворенных солей. В частности, избыток $MgSO_4$ вызывает горький вкус, избы-

ток NaCl – соленый. Однако вкусовая гамма воды может быть значительно расширена. Например, некоторые соли железа и марганца придают воде чернильный или железистый привкус. Основной причиной запаха воды является наличие сложных смесей ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений (спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры). Они летучи, разрушаются сильными окислителями и хорошо поглощаются активированным углем. Характер и интенсивность запаха и вкуса воды определяются органолептически, т.е. при помощи органов чувств.

10. **Бактериологические показатели** – количество бактерий в определенном объеме воды (варьируется для разных бактерий).

Отдельно устанавливается наличие в воде кишечной палочки.

Количественно присутствие ее характеризуют коли-индексом – числом кишечных палочек, находящихся в 1 л воды, или коли-титром, численно равным объему воды в миллилитрах, содержащему одну кишечную палочку.

11. **Содержание тяжелых металлов и наиболее токсичных веществ** в миллиграммах на литр (мышьяк, свинец и т.д.).

Допускается содержание в воде санитарно-бытового использования, не более мг/л: Co, Cu, Zn – 1,0; Fe – 0,5; Pb – 0,1; As – 0,05; Cd – 0,01 и т.д.

12. **Активная реакция воды (рН)** – показатель активности ионов водорода. Характеризует степень кислотности или щелочности воды. Для нейтральных растворов $pH = 7$, для кислых меньше 7, для щелочных больше 7. Для большинства природных вод величина рН изменяется в пределах 6,5–8,5. Определение рН производят потенциометрическим методом с использованием стеклянного электрода и рН-метра.

13. **Щелочность** воды – концентрация в воде веществ, реагирующих с сильными кислотами, выраженная в моль (моль-экв) на литр. Щелочность могут создавать:

а) сильные щелочи (KOH, NaOH) и летучие основания (например, раствор аммиака), а также анионы, обуславливающие высокую щелочность в результате гидролиза в водном растворе при $pH > 8,4$ (карбонат, сульфид, фосфат, силикат и др.). Создают так называемую *свободную щелочность*. Свободная щелочность определяется количеством сильной кислоты, израсходованной на нейтрализацию воды до значений $pH 8,0–8,2$ с фенолфталеином в качестве индикатора.

б) слабые основания и анионы летучих и нелетучих слабых кислот (гидрокарбонат, ди- и моно-гидрофосфат, ацетат, гидросульфид, анионы гуминовых кислот и др.).

При нейтрализации воды кислотой до значений $pH 4,2–4,5$ с метиловым оранжевым в качестве индикатора получают *общую щелочность*. При $pH = 4,5$ проба воды имеет нулевую щелочность.

В зависимости от типа анионов, обуславливающих щелочность, различают гидрокарбонатную, карбонатную, гидратную, силикатную и др. щелочности. Щелочность природных вод в силу их контакта с атмосферным воздухом и известняками обусловлена главным образом содержанием в них гидрокарбонатов и карбонатов, которые вносят значительный вклад в минерализацию воды.

14. **Кислотность** – концентрация в воде веществ, реагирующих с гидроксид-анионами, выраженная в моль (моль-экв) на литр. К таким соединениям относятся:

а) сильные кислоты: соляная, азотная, серная. Создают так называемую *свободную кислотность*. Свободная кислотность определяется количеством сильной щелочи, израсходованной на нейтрализацию воды до значений рН 4,3–4,5 с метиловым оранжевым в качестве индикатора.

б) слабые кислоты: уксусная, сернистая, угольная, сероводородная и т.д.; катионы слабых оснований: аммоний, катионы органических аммонийных соединений.

При нейтрализации воды щелочью до значений рН 8,2–8,4 с фенолфталеином в качестве индикатора получают *общую кислотность*.

Естественная кислотность воды обусловлена содержанием слабых органических кислот природного происхождения (например, гуминовых кислот). Загрязнения, придающие воде повышенную кислотность, возникают при кислотных дождях, попадании в водоемы не прошедших нейтрализацию сточных вод промышленных предприятий и др.

4.1.3. Стадии водоподготовки

Рассматривают обычно следующие основные стадии водоподготовки:

- 1) осветление – удаление взвешенных и коллоидных частиц;
- 2) умягчение – удаление ионов кальция и магния;
- 3) деминерализация (обессоливание) – удаление ионов всех солей;
- 4) дегазация – удаление растворенных газов;
- 5) дезинфекция – удаление патогенных микроорганизмов;
- 6) нейтрализация – удаление кислотности или щелочности (применяется достаточно редко, так как природные воды обычно нейтральны);
- 7) дистилляция – испарение воды с последующей конденсацией (применяется только при необходимости использования особо чистой воды, например, для производства реактивов).

ОСВЕТЛЕНИЕ ВОДЫ

Осветление воды, как правило, включает в себя:
- отстаивание (удаление крупных взвешенных частиц);

- коагуляцию (удаление мелких коллоидных частиц);
- фильтрацию (окончательное осветление).

Отстаивание

При заборе воды из источника ее процеживают через решетки и сита с целью извлечения крупных примесей, которые могут засорить трубы и каналы. Для дальнейшего удаления грубодисперсных примесей применяют метод отстаивания, при этом осаждение частиц происходит за счет действия силы тяжести. Скорость осаждения твердых частиц зависит от их формы, размера, плотности и физических свойств среды.

Для проведения данного процесса используют аппараты, которые называются отстойниками и песколовками.

Песколовки применяют для предварительного выделения грубодисперсных частиц. Наиболее распространены горизонтальные песколовки глубиной до одного метра при скорости движения воды через них около 2 м/мин. Они представляют собой резервуары с поперечным сечением в виде треугольника или трапеции.

Отстойники отличаются от песколовок большими размерами (до 200 м³) и разнообразием конструкций. Они бывают горизонтальные (рис. 4.1), вертикальные (рис. 4.2), радиальные (рис. 4.3), трубчатые, пластинчатые. Некоторые из них снабжены скребковыми механизмами и имеют несколько камер.

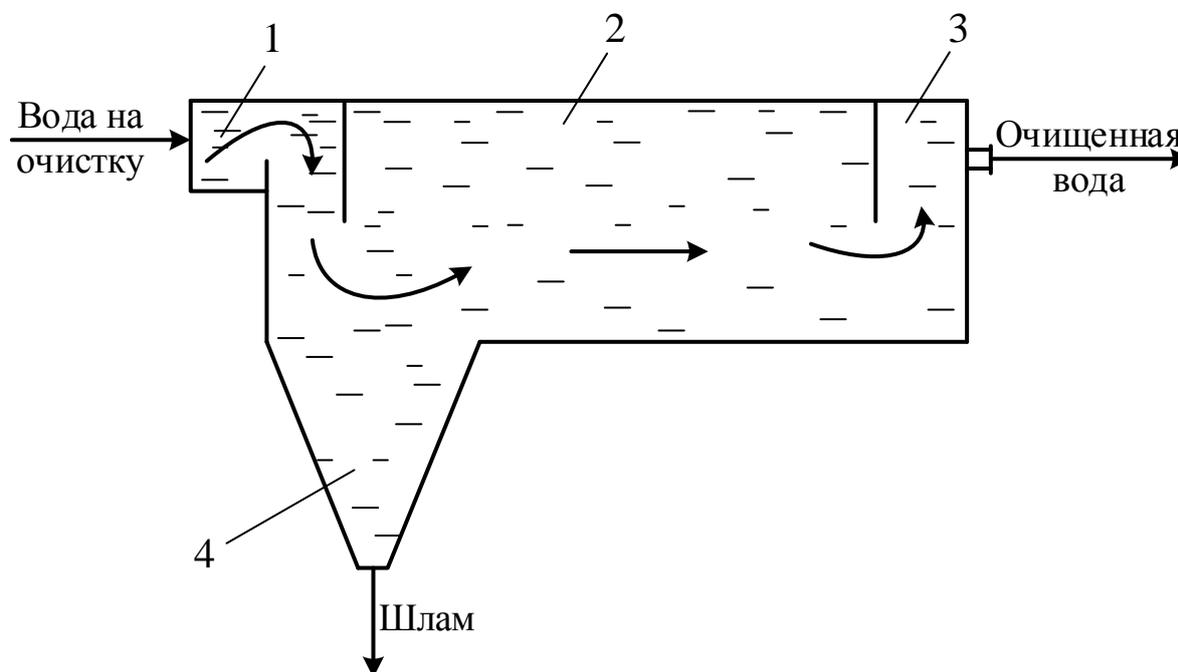


Рис. 4.1. Горизонтальный отстойник: 1 – входной лоток; 2 – отстойная камера; 3 – выходной лоток; 4 – приемок

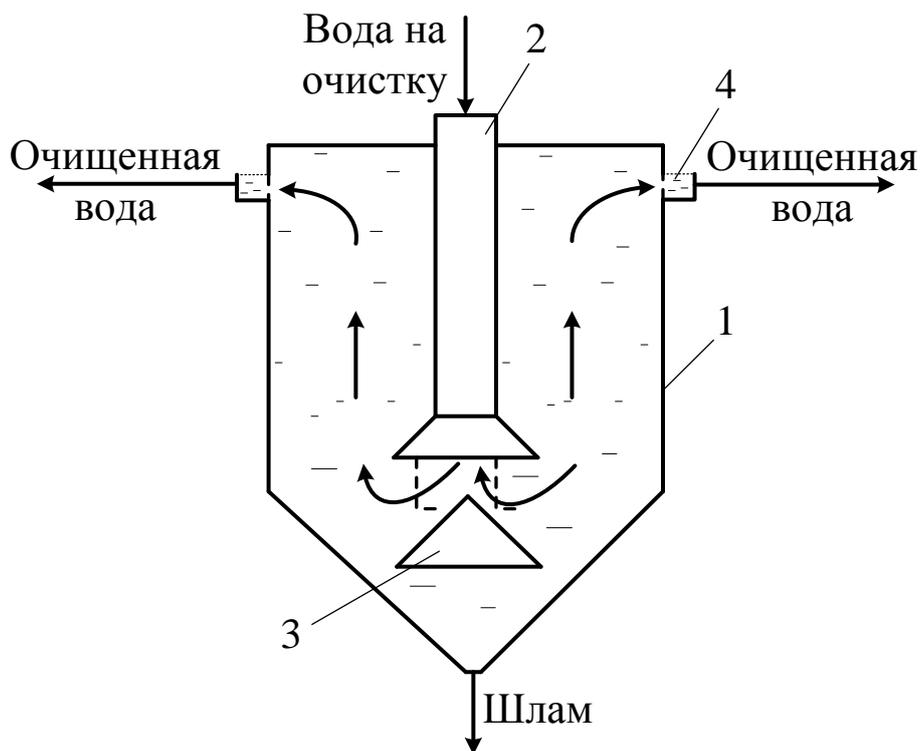


Рис. 4.2. Вертикальный отстойник: 1 – корпус отстойника; 2 – центральная труба; 3 – отражатель; 4 – желоб

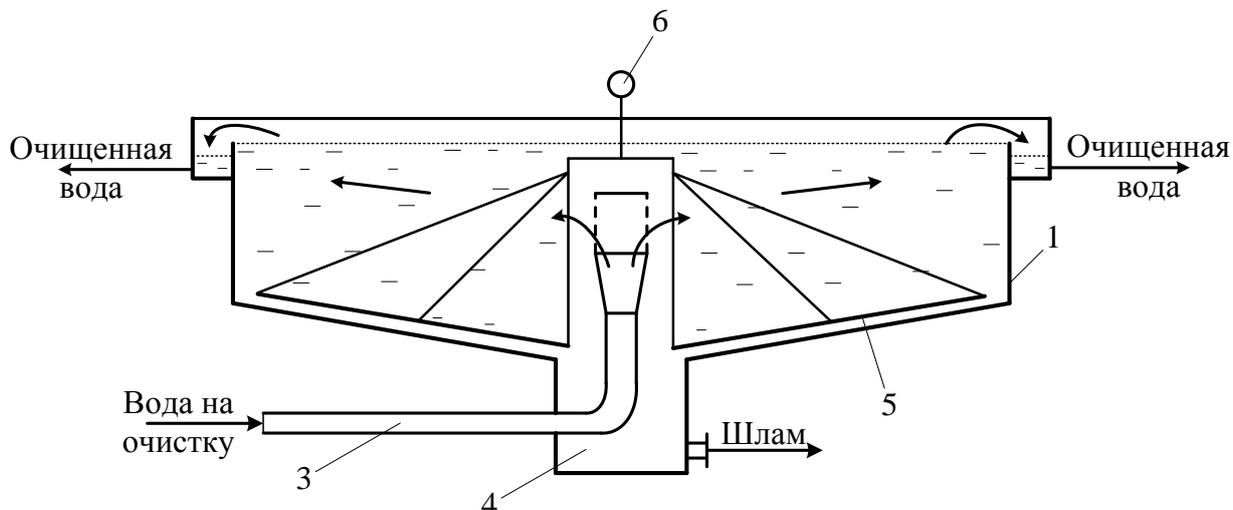


Рис. 4.3. Радиальный отстойник: 1 – корпус отстойника; 2 – желоб для сбора очищенной воды; 3 – центральная труба; 4 – сборник шлама; 5 – скребки; 6 – привод вращения скребков

Отстойники из-за низкой скорости разделения имеют большие размеры и способны обрабатывать до 50000 кубометров воды в сутки. Отстойники малоэффективны при осаждении частиц, имеющих диаметр меньше 5 мкм, или если плотность частиц близка к плотности воды. Значительно увеличивается эффективность процесса разделения с применением центробежных сил в центрифугах и гидроциклонах.

Коагуляция

Коагуляция – удаление из воды мелкодисперсных коллоидных частиц путем их укрупнения (слипания) под действием сил межмолекулярного притяжения или кулоновских и последующего осаждения или фильтрования.

Коллоидные частицы обладают агрегативной устойчивостью, обусловленной наличием гидратированной оболочки (гидрофильные частицы) или двойного электрического слоя (гидрофобные частицы).

На поверхности гидрофильных частиц удерживается значительное количество воды в виде гидратной оболочки. Они несут небольшой заряд и, как правило, под действием электролитов не коагулируют. Слипание частиц возможно при преодолении ими потенциального барьера отталкивания. Для преодоления этого барьера частицы должны иметь достаточную скорость, что достигается повышением температуры или действием магнитного поля.

Гидрофобные примеси лишены гидратных оболочек, но имеют двойной электрический слой и несут значительный электрический заряд. Уменьшение заряда частиц приводит к нарушению агрегативной устойчивости и коагуляции гидрофобных примесей.

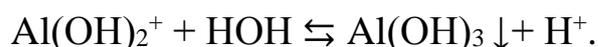
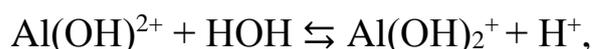
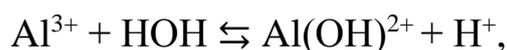
Большинство коллоидных частиц природных вод имеют в грануле отрицательный заряд. Его нейтрализация, разрушение диффузионного слоя и гидратной оболочки достигаются введением электролита и золь с противоположным зарядом частиц.

Чем выше заряд ионов электролита, тем меньшая концентрация его необходима для коагуляции. В качестве коагулянтов используют различные соли алюминия и железа, чаще всего $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 и FeCl_3 . Выбор реагента зависит от концентрации примесей, pH, температуры и солевого состава воды.

При попадании коагулянта в воду он диссоциирует на ионы, внедряющиеся в мицеллу и нейтрализующие ее заряд:



Затем происходит ступенчатый гидролиз:



Гидролиз полнее протекает в слабощелочной среде, которая создается бикарбонатом кальция или содой.

Коагулянты в воде образуют труднорастворимые рыхлые осадки гидроксидов металлов, которые быстро оседают под действием силы тя-

жести. Эти рыхлые осадки обладают способностью сорбировать коллоидные и взвешенные частицы и удерживать их на своей поверхности (взвеси ила, клетки планктона, остатки растений, бактерии, гуминовые вещества, некоторые растворенные соединения, например, ионы тяжелых металлов и т.п.).

Соли железа как коагулянты имеют ряд преимуществ перед солями алюминия: лучшее действие при низких температурах; более широкая область оптимальных значений pH среды; большая прочность и крупность образующихся хлопьев; способность устранять вредные запахи и привкусы. Однако имеются и недостатки: образование окрашивающих растворимых комплексов; сильные кислотные свойства, усиливающие коррозию аппаратуры. Наилучший результат может быть достигнут при совместном использовании солей железа и алюминия. При этом происходит ускорение процессов коагуляции и осаждения хлопьев.

Кроме названных коагулянтов для обработки воды могут быть использованы различные глины, алюмосодержащие отходы производства, шлаки, содержащие диоксид кремния.

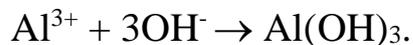
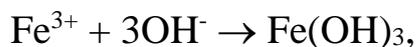
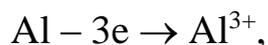
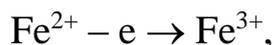
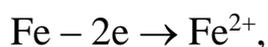
Коагуляцию проводят в специальных аппаратах – осветлителях.

Электрокоагуляция заключается в пропускании воды через электролизер. При этом протекают следующие процессы: электролиз воды, поляризация частиц, электрофорез, окислительно-восстановительные процессы и т.д.

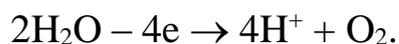
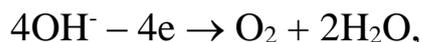
Для электрокоагуляционной очистки воды могут применяться растворимые и нерастворимые электроды, что зависит от агрегативной устойчивости примесей. Нерастворимые используют при малом содержании коллоидных примесей и их низкой агрегативной устойчивости.

Коагуляция на нерастворимых электродах происходит в результате разряда на них заряженных частиц и осуществляется при невысоком содержании коллоидных примесей. Материалом для изготовления электродов служат титан или двуокись свинца. Во время электрокоагуляции на электродах образуются газообразные вещества: хлор, кислород, водород, которые разрушают сольватные слои на поверхности частиц, и они начинают слипаться. Пузырьки газообразных веществ способны также захватывать небольшие частицы примесей и поднимать их на поверхность – этот процесс называется электрофлотацией.

При высокой агрегативной устойчивости примесей применяют растворимые электроды (стальные, алюминиевые). Под действием тока происходит растворение металла, в результате чего в воду переходят катионы железа или алюминия, которые, встречаясь с гидроксильными группами, образуют гидроксиды металлов:



Одновременно возможен разряд гидроксильных ионов или молекул воды:



Образующийся на аноде кислород, участвует в окислении ионов двухвалентного железа, а ионы железа соединяются с анионами, образуя в слабнокислой и щелочной среде труднорастворимые основные соли и гидраты окислов железа.

На катоде протекает электрохимическая реакция образования газообразного водорода:



На процесс электрокоагуляции оказывает влияние материал электродов, расстояние между ними, скорость движения воды, ее температура и состав, напряжение и плотность тока. С повышением концентрации взвешенных веществ более 100 мг/л эффективность электрокоагуляции снижается. Уменьшение расстояния между электродами приводит к понижению расхода энергии на анодное растворение металла. Теоретический расход энергии для растворения 1 г железа составляет 2,9 Вт·ч, а для 1 г алюминия 12 Вт·ч. Процесс рекомендуется проводить в нейтральной и слабощелочной среде при плотности тока не более 10 А/м², расстоянии между электродами не более 20 мм, скорости движения воды между электродами не менее 0,5 м/с.

Достоинства метода электрокоагуляции: компактность установок, отсутствие потребности в реагентах, низкая чувствительность к внешним условиям проведения процесса, получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами. Недостатки: повышенный расход металла и энергии.

На практике широко используют безнапорные пластинчатые электрокоагуляторы, направление движения жидкости в которых может быть горизонтальным и вертикальным. Электрокоагуляторы изготавливаются однопоточными, многопоточными и смешанными. При многопоточной схеме движения вода проходит одновременно через промежутки между все-

ми электродами. При однопоточной схеме вода проходит между электродами последовательно, что уменьшает пассивацию электродов.

Один из вариантов схем промышленных электрокоагуляционных установок представлен на рис. 4.4.

Очищаемые сточные воды поступают в усреднитель 1, куда из смесителя 2 добавляется небольшое количество раствора хлористого натрия для улучшения электропроводности воды. Затем сточные воды направляются в электрокоагулятор 4, где проходит растворение железных или алюминиевых электродов и процесс хлопьеобразования. Полученная смесь поступает в отстойник 5, из которого выводится осветленная и очищенная вода, а шлам с остатками воды направляется в аппарат для обезвоживания осадка 6.

Обезвоживание полученного осадка проводят в фильтре-прессе или центрифуге. Выделяющийся в процессе электрокоагуляции газообразный водород флотирует часть образовавшихся осадков. Поэтому в схемах очистки используют электрокоагуляторы-флотаторы.

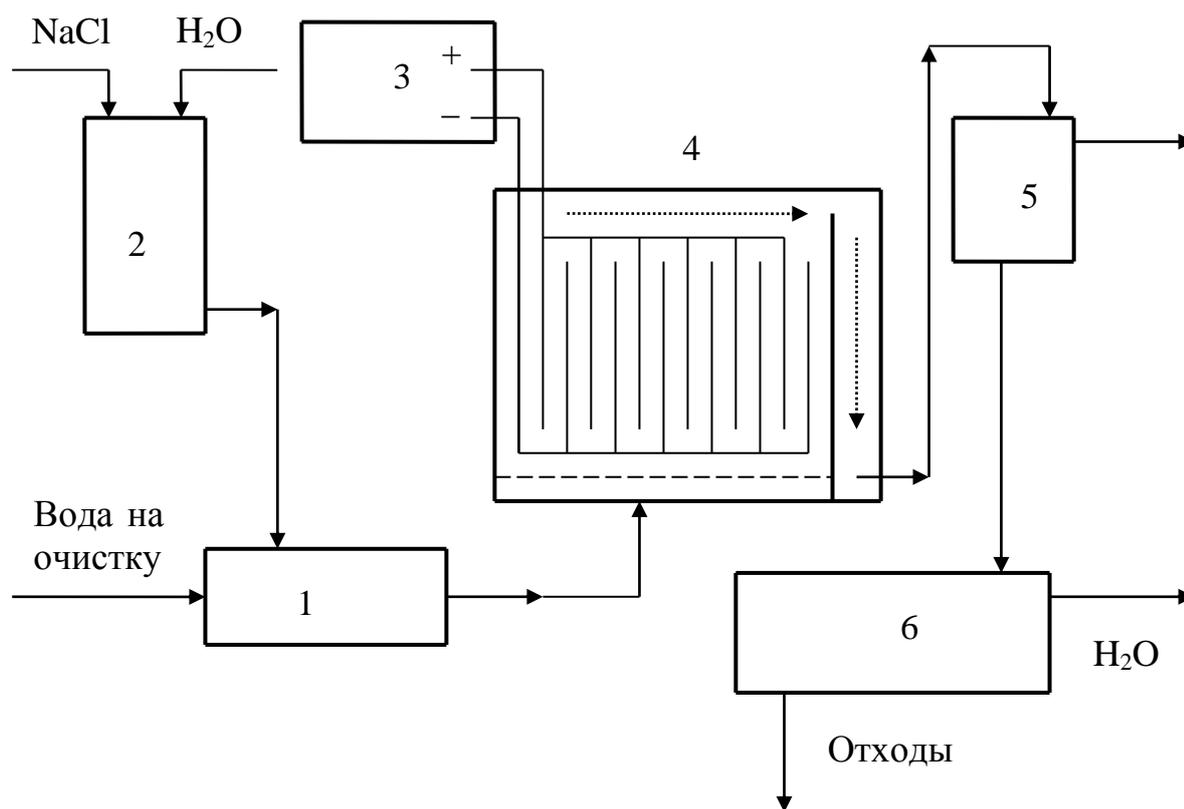


Рис. 4.4. Промышленная электрокоагуляционная установка:
1 – усреднитель; 2 – бак для приготовления раствора;
3 – источник постоянного тока; 4 – электрокоагулятор;
5 – отстойник; 6 – аппарат для обезвоживания осадка

Замена отстойника на флотаторы позволяет значительно уменьшить габариты установки, сократить капитальные затраты.

Электрофлотационная очистка воды от взвешенных частиц происходит при помощи газа, выделяющегося при электролизе воды. Поднимаясь, пузырьки газа флотируют взвешенные частицы.

Для проведения электрофлотации могут использоваться как растворимые, так и нерастворимые электроды.

При использовании нерастворимых электродов основную роль играют электрофоретические явления, разряд заряженных частиц на электродах, образование в растворе веществ, разрушающих сольватный слой на поверхности частиц.

В случае использования растворимых электродов, в межэлектродном пространстве образуются одновременно хлопья коагулянта и пузырьки газа. Пузырьки закрепляются на хлопьях и флотируют их.

Поверхность электродов очищают, меняя полярность или добавляя в воду реагент, препятствующий отложению на электродах карбонатов (сода, известь, фосфат натрия).

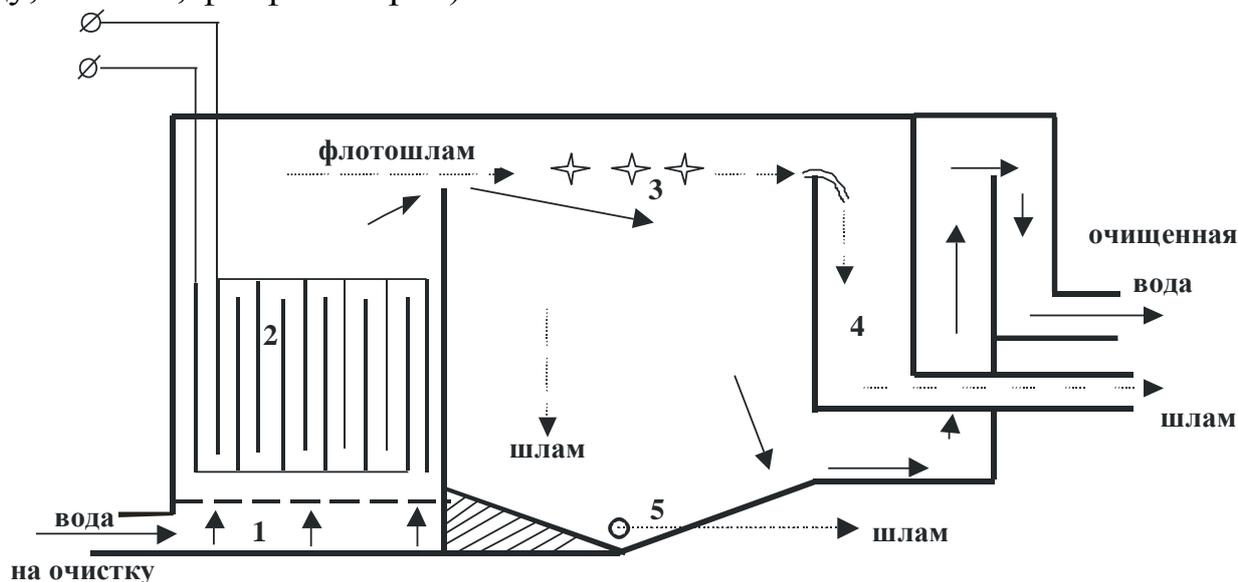


Рис. 4.5. Схема горизонтального электрофлотатора:

- 1 – впускная камера; 2 – электроды;
- 3 – скребок для удаления флотошлама;
- 4 – шламоприемник; 5 – патрубок выпуска осадка

Глубина резервуара, в котором находятся электроды, обычно составляет 1 м, поскольку при больших глубинах скорость всплытия уменьшается, а длина резервуара увеличивается пропорционально увеличению высоты, которую должны пройти частицы. Электрофлотационные установки делают одно- и двухкамерными. При небольшой производительности используют однокамерные установки, в которых и электродная система и отстойник находятся в одной емкости. Двухкамерные установки применяют при большей производительности. Как правило, это аппараты гори-

горизонтального типа, состоящие из последовательно соединенных камер электродной и отстойной, в которой происходит всплытие частиц. Часть осадка, тем не менее, выпадает на дно в виде шлама, который удаляется через устройство в донной части отстойника. Схема горизонтального электрофлотатора дана на рис. 4.5.

Он состоит из электродного отделения и отстойной части. Сточная вода поступает в усреднитель 1, который отделен от электродного пространства решеткой. Проходя через межэлектродное пространство, вода насыщается пузырьками газа. Всплывший шлам перемещается скребком 3 в шлакоприемник 4. Оставшиеся тяжелые частицы отделяются от раствора в отстойной камере и удаляются через патрубок выпуска осадка 5.

Флокуляция – вид коагуляции, представляющий собой процесс агрегации взвешенных частиц при добавлении в воду флокулянтов. Как правило, используется если в воде находятся не коллоидные частицы, а тонкодисперсные взвеси, которые имеют очень слабый заряд.

Флокулянты – растворимые в воде высокомолекулярные вещества, образующие мостиковые соединения между отдельными частицами дисперсной фазы. Получаемый осадок удаляется отстаиванием или фильтрацией.

Флокуляция происходит обычно очень быстро, а расход флокулянта невелик.

Фильтрация

Одним из методов освобождения воды от мелкодисперсных и взвешенных примесей является фильтрование ее через пористую среду. Движущая сила процесса фильтрации – разность давлений над и под фильтрующей перегородкой.

В качестве фильтрующего материала обычно используют твердые мелкодисперсные вещества (например, кварцевый песок).

По принципу действия фильтры бывают:

- 1) самотечные (движущая сила создается массой воды);
- 2) напорные (движущая сила создается давлением над фильтрующей перегородкой);
- 3) вакуумные (движущая сила создается вакуумом под фильтрующей перегородкой).

Работу самотечного песчаного фильтра периодического действия можно разделить на следующие периоды:

1. Подготовительный

Взвешенные частицы, содержащиеся в воде, оседают на поверхности песчаного слоя и образуют илистую пленку. В этот период фильтр не полностью очищает воду от взвешенных частиц, способных пройти через слой песка и несформировавшуюся пленку. Воду после фильтра вновь

необходимо подвергнуть фильтрации. Фильтр готов к работе тогда, когда созреет илистая пленка, т.е. толщина ее достигнет нескольких миллиметров.

2. Рабочий

Вода полностью очищается от взвешенных частиц. Диаметр пор в илистой пленке меньше, чем в слое песка. До 95 % взвешенных частиц задерживается этой пленкой. По мере работы фильтра толщина илистой пленки растет, возрастает сопротивление току воды, уменьшается производительность фильтра. Поэтому переходят к третьему периоду работы.

3. Промывка

Илистую пленку удаляют обратным током воды. После чего периоды работы фильтра повторяются.

УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ

Умягчение воды – это удаление из нее растворимых солей кальция и магния. Соли жесткости образуют накипь – плотный осадок, который обладает малой теплопроводностью. Это приводит к увеличению расхода топлива и местным перегревам, вплоть до взрыва котлов. В трубопроводах образование накипи увеличивает гидравлическое сопротивление току воды.

Методы умягчения воды можно разделить на три группы: физические, химические и физико-химические.

1. Физические методы:

а) термический метод – удаление гидрокарбонатов кальция и магния (то есть временной жесткости) вследствие их перехода в карбонаты при нагревании:



Термический метод также частично устраняет сульфат кальция, растворимость которого снижается с ростом температуры. Недостатки метода: энергоемкость, дороговизна;

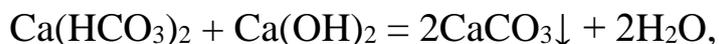
б) магнитная обработка – пропускание воды через сильное магнитное поле. Методом умягчения, по сути, не является, служит для предотвращения образования накипи. Магнитная обработка изменяет структуру образующейся в теплообменной аппаратуре накипи от твердой корки до шлама, удаляемого потоком воды. Недостатки метода: невысокая эффективность, энергоемкость, дороговизна.

2. Химические методы

Для устранения временной жесткости применяют реагенты, переводящие гидрокарбонаты кальция и магния в нерастворимые

карбонаты. Для устранения постоянной жесткости применяют реагенты, образующие с ионами кальция и магния нерастворимое соединение.

а) известковый метод – обработка воды известковым молочком. Известкование – наиболее дешевый метод реагентного умягчения воды. Устраняет временную жесткость:

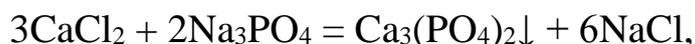


б) содовый метод – обработка воды раствором кальцинированной соды (карбоната натрия). Используется для устранения постоянной жесткости:



в) известково-содовый метод – обработка воды известью и содой. Устраняет общую (и временную и постоянную) жесткость. Полностью удалить жесткость известково-содовым методом не удастся из-за некоторой растворимости солей, выпадающих в осадок.

г) фосфатный метод – обработка воды фосфатом натрия. Устраняет общую жесткость:



В результате применения реактива ионы кальция и магния переходят в почти нерастворимые фосфаты. Данный метод обеспечивает наиболее полное умягчение воды, однако его применение ограничено вследствие дороговизны.

Все химические методы умягчения воды можно интенсифицировать посредством перемешивания реагентов с водой, увеличением температуры и взятием небольшого избытка реагента.

3. Физико-химические методы:

метод ионного обмена – пропускание воды через иониты. *Иониты* – это твердые нерастворимые вещества, способные обменивать ионы, входящие в их состав, на ионы, растворенные в воде. Иониты, обменивающие катионы, называются *катионитами*, а анионы – *анионитами*. При наличии в воде нескольких разных ионов первыми поглощаются ионы, имеющие больший заряд. При совпадении зарядов ионов первыми поглощаются ионы с большим радиусом.

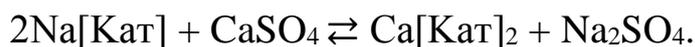
В промышленности в качестве ионитов используют синтетические вещества, которые называют ионообменными смолами. У зерен ионитов нет стабильных геометрических размеров. Они способны набухать в воде благодаря наличию гидрофильных ионогенных групп. Однако

бесконечному набуханию препятствуют поперечные связи между молекулами ионита. Иониты, как правило, используются в специальных ионообменных фильтрах, в которых вода фильтруется через слой зерен ионита.

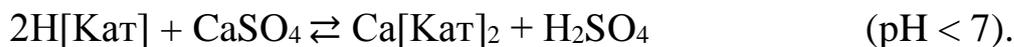
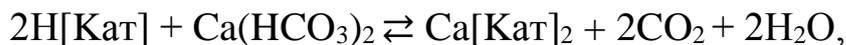
Наибольшее распространение в промышленной водоподготовке получили катионообменные смолы Na[Кат] и H[Кат] и анионообменные смолы [An]OH. При применении катионообменных смол происходит замещение ионов, находящихся в воде на ионы натрия (Na-катионирование) или ионы водорода (H-катионирование).

Для умягчения воды обычно применяют Na-катионит, так как при использовании H-катионитов вода становится кислой. Применение кислой воды в большинстве случаев в промышленности нецелесообразно, так как вызывает коррозию аппаратуры. Использование для умягчения совместно Na- и H-катионитов позволяет получить воду с заданным значением pH.

В случае Na-катионита протекают обменные реакции типа:



В случае H-катионирования протекают реакции:



На рис. 4.6 приведена схема проведения процесса Na- и H-катионирования по параллельному варианту.

После анализа исходной воды на содержание солей временной и постоянной жесткости (операция 1) она делится на два потока, один из которых фильтруется через H-катионит (2) и становится умягченным и кислым, другой поток фильтруется через Na-катионит (3) и становится умягченным и щелочным.

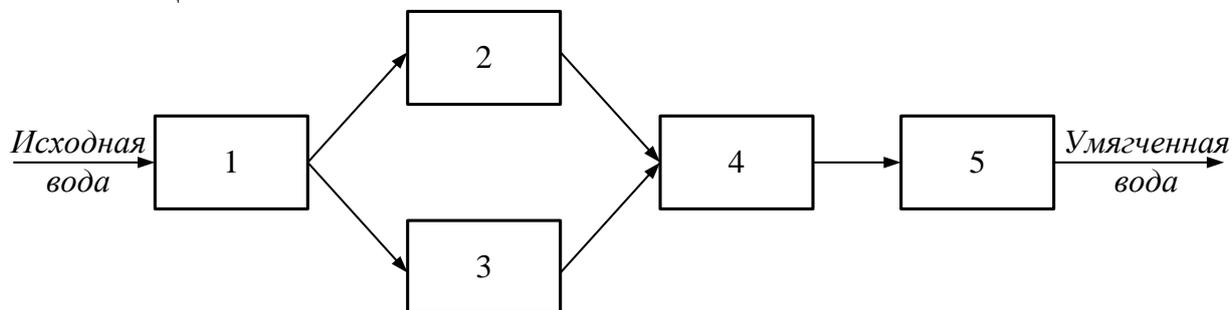


Рис. 4.6. Схема параллельного Na- и H-катионирования:
 1 – анализ на содержание солей жесткости; 2 – H-катионит;
 3 – Na-катионит; 4 – смешение и нейтрализация фильтратов;
 5 – анализ умягченной воды

Смешение потоков в определенном соотношении приводит к нейтрализации воды.



Важной характеристикой ионитов является обменная емкость (мг-экв/л). Различают полную динамическую обменную емкость, динамическую обменную емкость и статическую обменную емкость.

Статическая (полная, равновесная) обменная емкость – это количество ионов, поглощенное единицей объема ионита до полного его насыщения (до состояния равновесия).

Полная динамическая обменная емкость – это количество ионов, поглощенное единицей объема ионита в потоке воды до выравнивания концентраций на входе в ионит и на выходе из него.

Динамическая обменная емкость – это количество ионов, поглощенное единицей объема ионита в потоке воды до проскока ионов на выходе из ионита.

При достижении заданного предела обменной емкости ионита проводят его восстановление. Реакции ионного обмена протекают в эквивалентных количествах и обратимы, что позволяет проводить регенерацию ионитов избытком соответствующего им иона. Регенерацию Na-катионитов осуществляют слабым раствором поваренной соли (NaCl), а H-катионитов – введением 1–1,5 % раствора минеральной кислоты (HCl, H₂SO₄). Регенерацию OH-анионитов проводят обычно 4 % раствором щелочи (KOH, NaOH).

ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДЫ

Процесс удаления солей из воды в зависимости от степени их извлечения называется обессоливанием или опреснением. При обессоливании воды снижают концентрацию растворенных солей до предела, близкого к содержанию их в дистиллированной воде, а при опреснении воды – до концентрации, допустимой при использовании воды для хозяйственно-питьевых или других нужд.

Методы обессоливания воды можно условно разделить на две группы: физические и физико-химические. **Химических методов обессоливания воды не существует.**

1. Физические методы:

а) дистилляция – последовательное испарение и конденсация воды. При использовании метода дистилляции воду нагревают до кипения, пары проходят через холодильник, конденсируются, и дистиллят собирается в приемник. Этим способом можно освободиться от всех растворенных нелетучих веществ;

б) вымораживание основано на разной температуре плавления воды

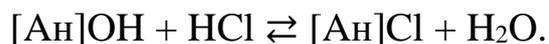
и солевого раствора. Температура замерзания рассола ниже температуры замерзания чистой воды и зависит от концентрации солей. Поэтому в твердое состояние вначале переходит чистая вода, при этом некоторое количество рассола оказывается включенным в массу пресного льда.

С увеличением температуры окружающей среды первыми в жидкое состояние переходят включения рассола, которые с частью растаявшего пресного льда идут в сброс. Когда температура окружающей среды повышается до 4 °С, остается рыхлая масса пресного льда, при таянии которого и получается пригодная для использования пресная вода.

2. Физико-химические методы:

а) ионный обмен (сущность см. в разделе «Умягчение воды»).

Для обессоливания воду последовательно пропускают сначала через Н-катионит, а затем через ОН-анионит. Химизм процесса обессоливания можно выразить следующими уравнениями:



На рис. 4.7 представлена схема обессоливания воды с последовательным применением Н-катионирования и ОН-анионирования. Вода последовательно проходит через катионитовый 1, затем анионитовый 2 фильтры и попадает в дегазатор 3, где освобождается от кислорода и диоксида углерода. Далее обработанная вода через сборник 4 направляется к потребителю;

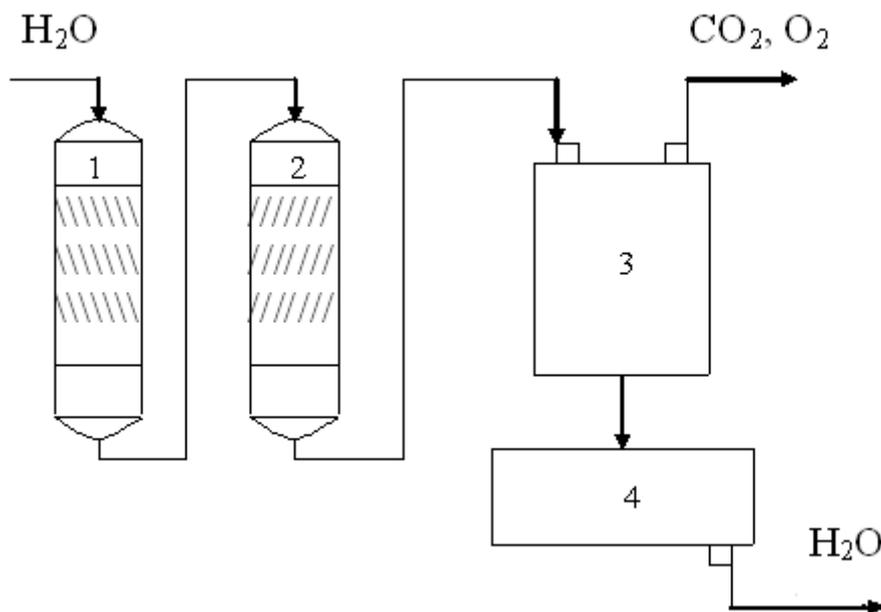


Рис. 4.7. Схема установки для обессоливания воды методом ионного обмена: 1 – катионитовый фильтр; 2 – анионитовый фильтр; 3 – дегазатор; 4 – сборник воды

б) обратный осмос или гиперфльтрация.

Обратный осмос это процесс разделения растворов фильтрованием через мембраны с порами примерно 1 нм, которые проницаемы для молекул воды, но непроницаемы для гидратированных ионов.

Как известно, самопроизвольный переход воды в раствор через полупроницаемую перегородку (осмос) обусловлен движущей силой, называемой осмотическим давлением. Если в растворе повысить давление сверх осмотического, то наблюдается переход растворителя в обратном направлении – обратный осмос. Давление, необходимое для проведения процесса составляет 6–10 МПа. Обратный осмос широко используется для обессоливания в системах водоподготовки ТЭЦ и предприятий различных отраслей промышленности (полупроводников, кинескопов, медикаментов). В последнее время гиперфльтрация начала применяться и для умягчения воды.

Достоинствами метода являются: отсутствие фазовых переходов при отделении примесей, возможность проведения процесса при комнатных температурах без применения реагентов, простота конструкций аппаратуры. Недостаток метода – возникновение концентрационной поляризации, которая заключается в росте концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны. Это приводит к уменьшению производительности установки, степени разделения компонентов и срока службы мембран;

в) электродиализ – процесс отделения ионов от воды под действием электрического поля. Процесс проводят в электродиализаторах, простейшая конструкция которых состоит из камер, отделенных одна от другой мембранами (рис. 4.8).

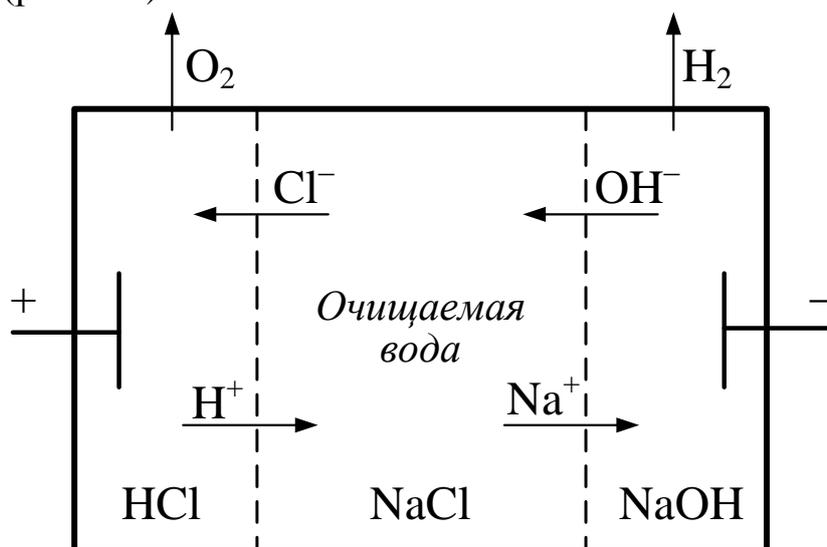


Рис. 4.8. Схема электродиализатора с пористыми диафрагмами

В среднюю камеру электродиализатора подается обессоливаемая вода, а в боковые – чистая вода. Анионы током переносятся в анодное про-

странство. На аноде выделяется кислород, а в анодном пространстве образуется кислота. Одновременно катионы переносятся в катодное пространство. На катоде выделяется водород, а в катодном пространстве образуется щелочь. По мере прохождения тока концентрация солей в средней камере уменьшается, стремясь к минимальному значению.

Кроме простых пористых мембран также используют электрохимически активные (ионообменные) мембраны. В этом случае повышается эффективность процесса и снижается расход электроэнергии. Ионообменные мембраны проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что и у подвижных ионов.

Для обессоливания воды применяют гомогенные и гетерогенные мембраны. Гомогенные мембраны состоят только из одной ионообменной смолы и имеют малую механическую прочность. Гетерогенные диафрагмы представляют собой порошок ионита, смешанный со связующим веществом – каучуком, полистиролом и др. Из этой смеси вальцеванием получают пластины с малым электрическим сопротивлением. На эффективность работы электродиализатора оказывает влияние расстояние между мембранами (как правило, 1–2 мм).

ДЕГАЗАЦИЯ ВОДЫ

Во многих случаях низкое качество продукции и износ оборудования связаны с наличием в воде газов (Cl_2 , O_2 , CO_2 , H_2S и др.). Они обуславливают или усиливают процессы коррозии металлов.

Комплекс мероприятий, связанный с удалением из воды растворенных в ней газов, называется дегазацией воды. Существуют физические и химические методы дегазации.

1. Физические методы

Растворимость газов в воде уменьшается с ростом температуры и с уменьшением парциального давления газа над раствором.

Для уменьшения парциального давления газа над раствором необходимо либо снизить общее давление в системе (создать вакуум), либо снизить концентрацию газа над раствором, продувая другой газ (чаще всего воздух). Скорость удаления газов из воды определяется главным образом поверхностью раздела жидкой и газообразной фаз.

а) **термический метод** заключается в нагревании воды. Растворимость газов в воде уменьшается с ростом температуры. Недостаток метода – большой расход энергии;

б) **вакуумирование** – создание вакуума над поверхностью воды. Растворимость газов в воде уменьшается с уменьшением давления в системе;

в) **увеличение поверхности контакта воды с газовой средой, не содержащей удаляемый из воды газ** (как правило, с воздухом или

паром): дождевание, фонтанирование, распыление, пропускание через градирни, разбрызгивание в вакууме, барботаж.

При дождевании вода тонкими струями стекает из дырчатой емкости.

Фонтанирование воды производится в железобетонных или бетонных бассейнах, над которыми на высоте 1,2–1,5 м расположена сеть распределительных труб с установленными над ней разбрызгивающими насадками.

Для дегазации воды в градирнях используют обтекание водой насадки, на которую снизу подается воздух или пар.

Следует учитывать, что при продувке воздухом нельзя удалить кислород, азот и двуокись углерода;

г) **термическая деаэрация** – удаление из воды растворенных газов, входящих в состав воздуха. Заключается в создании поверхности контакта воды с паром, чаще всего под вакуумом и при повышенной температуре.

2. Химические методы

Химические методы дегазации воды состоят в том, что к воде добавляют вещества, количественно реагирующие с газообразными загрязнениями. Применяемые реагенты зависят от удаляемого газа.

Например, для удаления кислорода применяется фильтрование воды через легко окисляющиеся вещества, например, стальные стружки:



Образующиеся в результате коррозии продукты удаляют обратной промывкой.

Также используют обработку воды сульфитом натрия:



Для удаления из воды сероводорода химическими методами его окисляют кислородом воздуха или хлором.

При связывании двуокиси углерода используют NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, CaO.

ДЕЗИНФЕКЦИЯ ВОДЫ

Дезинфекция (обеззараживание) воды – это освобождение ее от находящихся в ней патогенных (болезнетворных) микроорганизмов. Существует две группы методов дезинфекции: химические и физические.

1. Химические методы:

а) **хлорирование** – обработка воды хлором или хлор-содержащими соединениями.

Эффект действия хлора на микроорганизмы зависит от его начальной дозы, продолжительности сохранения его в воде и pH среды.

Хлор при растворении в воде образует две кислоты – соляную и

хлорноватистую:



Хлорноватистая кислота очень слабая, и ее диссоциация зависит от активной реакции среды. Чем ниже значение рН системы, тем выше содержание в ней хлорноватистой кислоты. Поэтому обеззараживание воды желательно производить до введения в воду щелочных реагентов.

Применение хлора в качестве дезинфицирующего средства имеет ряд недостатков. Во-первых, хлор – ядовитый газ, и работать с ним трудно; во-вторых, во время обработки вода загрязняется хлоридами. В-третьих, процесс идет медленно, и создается кислая среда, что способствует коррозии аппаратуры.

Поэтому для обеззараживания воды лучше использовать гипохлориты NaClO или $\text{Ca}(\text{ClO})_2$;

б) озонирование – обработка воды озоном.

Бактерицидное действие озона связано с его высоким окислительным потенциалом и легкостью его диффузии через клеточные оболочки микробов. Он окисляет органические вещества микробной клетки и приводит ее к гибели. Доза озона, необходимая для обработки воды, зависит от степени загрязнения воды и обычно лежит в пределах от 0,5 до 4,0 мг/л. Чем больше мутность воды, тем хуже обеззараживается и обесцвечивается вода и тем выше расход озона.

Озонирование воды имеет ряд преимуществ по сравнению с хлорированием: озон улучшает органолептические свойства воды и не загрязняет ее дополнительно химическими веществами; озонирование не требует дополнительных операций для удаления из очищенной воды избытка реагента; озон вырабатывается на месте; для его получения требуется лишь электроэнергия.

В технике озон получают в озонаторах. Очищенный и сухой воздух, пропускаемый через озонатор под постоянным давлением, подвергается действию тлеющего разряда (электрического разряда без искр). Образующаяся при этом озоноздушная смесь смешивается с водой в специальных смесителях. В современных установках для этого применяют барботирование или смешение в струйных насосах;

в) обработка перманганатом калия и другими окислителями.

2. Физические методы:

а) кипячение воды. Этот метод применяется для очистки небольших количеств воды. Его используют для обеспечения питьевой водой столовых, лечебных и административных учреждений. Однако вследствие высокой стоимости и громоздкости необходимых установок кипячение воды не применяется даже на малых водопроводах. Термическим методом нельзя удалить из воды споры, поэтому вода из сомнительных источников

не может обеззараживаться кипячением;

б) **ультрафиолетовое излучение.** Ультрафиолет также с успехом применяют для обеззараживания воды. Бактерицидное действие излучения объясняется его влиянием на протоплазму и ферменты микробных клеток, что вызывает их гибель. Наибольшим воздействием на бактерии обладают лучи с длинами волн от 200 до 295 нм.

Эффективность этого метода зависит от количества поданной энергии, наличия взвеси, оптической плотности воды или ее поглощающей способности. Источником ультрафиолетовых лучей служат ртутные лампы, изготовленные из кварцевого стекла. Лампы имеют форму трубки диаметром 15–20 см с оксидными электродами на концах. Под действием электрического тока ртутные лампы дают яркий зеленовато-белый свет, богатый ультрафиолетовыми лучами.

Обеззараживание воды поверхностных источников ультрафиолетовыми лучами следует производить после всех стадий ее обработки, чтобы она содержала как можно меньше различных примесей, повышающих величину коэффициента поглощения.

Вода, обработанная этим методом, не изменяет своих свойств, в том числе и вкусовых качеств. Недостатком этого метода является высокая стоимость и возможность последующего заражения воды;

в) **ультразвук.** Под влиянием ультразвуковых волн гибнут животные и растительные клетки. Эффект разрушения зависит от интенсивности волн и от морфологической особенности объектов. Полагают, что гибель бактерий обусловлена механическим разрушением клеток под влиянием ультразвука. Нарушение жизненных функций клетки вызывается главным образом распадом белкового вещества протоплазмы.

4.1.4. Водооборотные циклы

Создание водооборотных циклов является одним из основных направлений охраны и рационального использования водных ресурсов. В этих циклах осуществляется многократное использование воды без сброса загрязненных стоков в водоемы, а расходы свежей воды связаны только с восполнением затрат на технологические превращения и компенсацию потерь. Обычно химическое предприятие имеет дело с тремя типами воды: свежей, оборотной и сточной. Естественно необходимо стремиться к уменьшению объема сбрасываемой сточной воды и ограничению потребления свежей воды. Чистая свежая вода используется в ряде технологических процессов полимеризации, производстве фармацевтических и косметических препаратов.

В настоящее время применяют три основные схемы водооборотных циклов: с охлаждением; очисткой; очисткой и охлаждением (рис. 4.9). В первом случае воду только охлаждают в градирне или другом аппарате

(рис. 4.9, а), во втором – подвергают очистке (рис. 4.9, б), а в третьем – очищают и охлаждают (рис. 4.9, в), после чего она вновь поступает в производство.

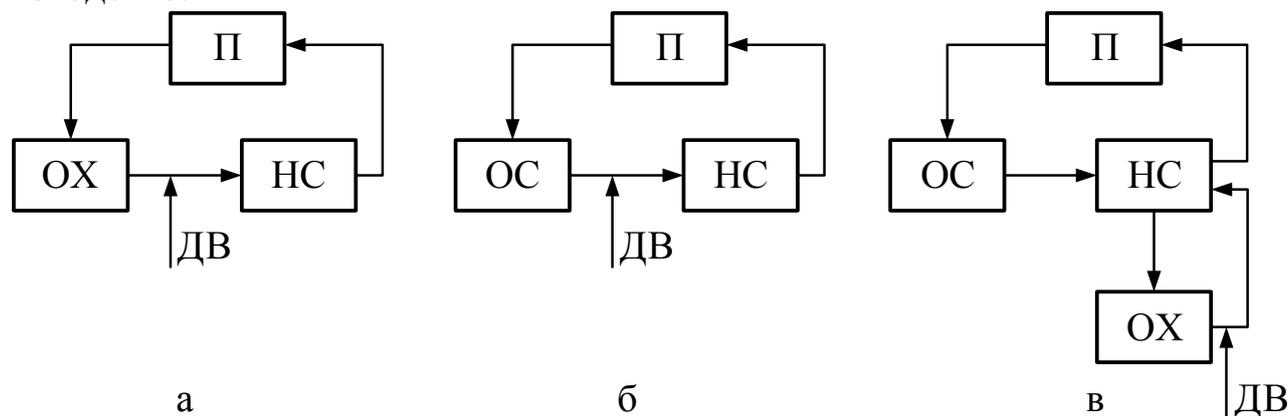


Рис. 4.9. Схемы оборотного водоснабжения: а – с охлаждением воды; б – с очисткой воды; в – с очисткой и охлаждением воды.

П – производство; НС – насосная станция; ОХ – охлаждение воды; ОС – очистка сточной воды; ДВ – добавочная вода

В процессе многократной циркуляции вода оборотных систем теряет часть своих первоначальных свойств: становится более коррозионно-активной, способной к отложению минеральных солей и бактерий. Поэтому оборотная вода со временем нуждается в соответствующей обработке.

В настоящее время применяются локальные очистные сооружения, позволяющие выделить наиболее ценные или токсичные компоненты из воды, чтобы затем снова использовать ее в производстве.

Водооборот позволяет:

- 1) экономить средства на очистку воды;
- 2) экономить средства на закупку свежей воды;
- 3) снизить плату за сброс загрязненной воды в водоемы;
- 4) извлекать из сточной воды полезные компоненты.

Недостатки водооборота:

- 1) сложность очистки смешанных стоков;
- 2) необходимость подпитки свежей водой;
- 3) высокие капиталовложения для создания.

4.2. Сырье химической промышленности

Сырье – вещества и материалы, прошедшие незначительную первичную переработку и предназначенные для дальнейшей переработки.

Для производства продукта может использоваться природное сырье, полупродукты, вторичные материальные ресурсы.

Полупродукты – это вещества и материалы, прошедшие

промышленную переработку и являющиеся сырьем для других производств. Например, продукт производства – аммиак может выступать в качестве продукта потребления – удобрения, непосредственно вносимого в почву, и полупродукта – сырья для производства азотной кислоты. В свою очередь, азотная кислота может быть продуктом потребления в текстильной промышленности и полупродуктом в производстве селитры. Продукты нефтепереработки – исходные вещества для многочисленных технологических процессов нефтехимической промышленности и производств органического синтеза. В абсолютном большинстве производств исходными веществами являются полупродукты.

Вторичные материальные ресурсы – это отходы производства, побочные продукты, отходы потребления. Химическая промышленность, таким образом, выступает не только как потребитель природных ресурсов, но и как отрасль, сберегающая природное сырье.

Отходы производства – остатки сырья и вспомогательных материалов, которые частично или полностью утратили свои полезные свойства. Побочные продукты – это вещества, образующиеся наряду с основным продуктом. Отходы потребления – это бывшие в употреблении вещества, материалы, изделия, утратившие свои полезные свойства.

Например, на нефтехимических предприятиях вторичными ресурсами являются различные углеводородные компоненты, отработанные катализаторы и реагенты. В результате их использования экономия сырья составляет до 25 % общего потребления. К числу крупнотоннажных отходов производства и потребления относятся фосфогипс, пиритные огарки, шлаки черной металлургии, зола и шлаки тепловых электростанций и др. Необходимо отметить, что энергоемкость производства алюминия из вторичного сырья в 20 раз, а стали в 10 раз ниже, чем энергоемкость их производства из первичного сырья. Капитальные вложения при переработке вторичного сырья примерно в 4 раза меньше, чем при переработке первичного.

На предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности выделяют три основные группы отходов по свойствам и составу близких:

- к исходному сырью,
- целевым продуктам,
- сырью других производств и отраслей.

К первой группе относятся отходы, из которых можно извлечь непрореагировавшее сырье или промежуточные продукты и вернуть их обратно в цикл после регенерации. К второй группе относятся отходы, которые определенными операциями могут быть доведены до товарных кондиций. Третья группа включает в себя отходы, пригодные для перера-

ботки в других отраслях. В особую группу выделяют безвредные или обезвреженные в ходе дополнительных технологических процессов отходы, направляемые непосредственно в окружающую среду.

Основные пути использования отходов производства и потребления в промышленном производстве следующие:

- 1) регенерация непрореагировавшего сырья и материалов с последующим возвратом в производство;
- 2) извлечение ценных компонентов как продуктов производства;
- 3) выделение компонентов и придание им с помощью специальных операций товарной ценности;
- 4) использование отходов в качестве вторичного сырья в других производствах или других отраслях промышленности.

Вопросы оптимального использования сырья и минимизации отходов на производстве подробно рассмотрены в разделе «Химико-технологическая система».

4.2.1. Классификация сырьевых ресурсов

Промышленные сырье классифицируют:

1. По происхождению:

а) *минеральное*:

- рудное (металлические руды);
- нерудное (соли, песок, сера);
- горючее (торф, уголь, природный газ);

б) *растительное* (древесина, хлопок, лен, картофель, сахарная свекла);

в) *животное* (шерсть, шелк, кожа, жиры).

Минеральное сырье – добываемые из земных недр полезные ископаемые для их дальнейшей переработки в промышленности в требуемые продукты.

Рудное минеральное сырье представляет собой горные породы и минералы, содержащие извлекаемые металлы. К рудным ресурсам относятся железная и марганцевая руда, бокситы, хромиты, медные, свинцово-цинковые, никелевые, вольфрамовые, молибденовые, оловянные и т.д. руды. В ходе переработки многих видов рудного сырья, наряду с металлами, производят также химические продукты. Классическим примером является получение серной кислоты при производстве меди, цинка, никеля из серосодержащих руд.

Нерудное минеральное сырье – это не содержащие металлы горные породы или содержащие их в количествах, не пригодных для получения этих металлов заводским путем (например, апатиты, фосфориты, поваренная и калийная соли, сера). Поваренная соль (NaCl) или галит используются в производстве каустической соды NaOH и хлора; серный колчедан

(пирит FeS_2) и сера – в производстве серной кислоты; апатит и фосфит (группа фосфорсодержащих минералов, например, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – в производстве фосфорной кислоты.

Воздух и вода. Компоненты воздуха – азот (его содержание составляет около 79 %) и кислород (около 21 %) используют для производства аммиака, а также во многих окислительных процессах. Воде отведена многоплановая роль в химических технологиях. Вода является не только реагентом во многих химических процессах, но и служит источником получения водорода и кислорода, воду применяют как вспомогательный материал для приготовления растворов твердых, жидких и газообразных веществ, используют в качестве сорбента при очистке газов и др. Подробнее об использовании воды на производстве написано в разделе «Промышленная водоподготовка».

Горючее минеральное сырье содержит в своем составе углерод, поэтому его также называют углеродсодержащим. К этому виду сырья относятся угли, нефть, горючие сланцы, природный газ. Они способны сгорать в кислородсодержащей среде и служат источниками тепловой энергии, поэтому их также называют топливным сырьем. Горючее минеральное сырье – основа для очень широкой гаммы продуктов химических производств. Так, например, нефть, представляющая собой смесь углеводородов, является сырьевой базой для группы химических производств, производящих бензин, мазут, моторное и дизельное топливо, обобщенно называемых нефтепереработкой. Природный газ как сырье используется в производстве удобрений, пластических масс и других продуктов химической промышленности. Уголь, природный газ, сланцы перерабатывают в разнообразные промежуточные продукты для процессов органического синтеза;

К категории *растительного* сырья относится древесина, картофель, подсолнечник, сахарная свекла, хлопок, лен, отходы первичной обработки сельскохозяйственной продукции. Растительное сырье претерпевает следующие превращения: переработка его высокомолекулярных компонентов в неизменном или модифицированном виде (производство пластмасс и волокон), пиролиз с получением газообразных и жидких продуктов (оксид углерода, водород, масляные фракции); каталитическое расщепление полимерных компонентов с образованием органических продуктов (этанол, фурфурол, фенолы, кормовой белок и др.);

Растительное и животное сырье перерабатывают в продукты питания (пищевое сырье), в бытовые и технические продукты.

2. Запасам:

- а) *возобновляемые* (вода, воздух, растительное и животное сырье);
- б) *невозобновляемые* (полезные ископаемые).

Возобновляемое сырье включает в себя и растительное и животное, некоторые виды минерального сырья (соли, осаждающиеся в озерах). Восстановление возобновляемого сырья идет с разной скоростью, однако темпы его восстановления должны соответствовать темпам его расходования.

Невозобновляемое сырье не восстанавливается совсем или восстанавливается значительно медленнее, чем расходуется. К нему относится минеральное сырье, использование которого неизбежно приводит к его исчезновению.

3. Химическому составу:

- а) *неорганическое* (руды, минералы);
- б) *органическое* (нефть, уголь, природный газ).

4. Агрегатному состоянию:

- а) *твердое* (руды, минералы);
- б) *жидкое* (нефть, вода);
- в) *газообразное* (природный газ, воздух).

5. Источнику:

- а) *первичное* (природное сырье, полупродукты);
- б) *вторичное* (отходы производства и потребления).

Химический состав и агрегатное состояние сырья определяют направления и способы его переработки. Однако добываемое сырье кроме целевых компонентов содержит также пустую породу (бесполезные компоненты) и вредные примеси. В большинстве случаев содержание примесей относительно велико, поэтому необходимо проводить обогащение сырья, то есть отделение от него пустой породы.

4.2.2. Подготовка сырья к переработке

Сырье, предназначенное для переработки в готовую продукцию в химико-технологических процессах, должно удовлетворять определенным требованиям. Подготовка химического сырья к переработке необходима, чтобы обеспечить:

- минимальное число стадий переработки в конечный продукт;
- минимальные энергетические и материальные затраты на подготовку сырья к химическому превращению и в целом на осуществление процесса;
- минимальное рассеяние исходной энергии;
- возможно более низкие температуры, давления, расход энергии на изменение агрегатного состояния реагирующих веществ;
- максимальную концентрацию целевого продукта в реакционной смеси.

Это достигается комплексом операций, составляющих процесс подготовки сырья к переработке.

Подготовка химического сырья к переработке позволяет:

- увеличить промышленные запасы минерального сырья за счет использования месторождений бедных полезных ископаемых с низким содержанием полезных компонентов;

- повысить продуктивность труда на горных предприятиях и снизить стоимость добываемой руды за счет механизации горных работ и сплошной выемки полезного ископаемого вместо выборочной;

- повысить технико-экономические показатели предприятий при переработке обогащенного сырья за счет снижения затрат топлива, электроэнергии, флюсов, химических реактивов, улучшения качества готовых продуктов и снижения потерь полезных компонентов с отходами;

- осуществить комплексное использование полезных ископаемых, потому что предварительное обогащение позволяет извлечь из них не только основные полезные компоненты, но и сопутствующие, которые содержатся в малых количествах;

- снизить затраты на транспортировку к потребителям продукции горного производства за счет транспортирования более богатых продуктов, а не всего объема добытой горной массы, содержащей полезное ископаемое;

- выделить из минерального сырья вредные примеси, которые при дальнейшей их переработке могут ухудшать качество конечной продукции, загрязнять окружающую среду и угрожать здоровью людей.

Целью подготовки сырья является процесс придания ему состава и свойств, обеспечивающих оптимальное протекание химико-технологического процесса его переработки. Если в сырье содержится несколько полезных составляющих, то его делят на составные части, обогащенные тем или иным компонентом. Методы обогащения зависят от фазового состояния вещества, физических или физико-химических свойств отдельных компонентов полезного ископаемого.

В комплекс операций по подготовке сырья входят: **классификация, дробление и измельчение, обезвоживание, обогащение**. Большая группа методов предназначена для обогащения твердых материалов.

ДРОБЛЕНИЕ ИЛИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

Перед обогащением горная порода дробится и измельчается. Дробление или измельчение – процессы разрушения полезных ископаемых под действием внешних сил до заданной крупности. Условно принято считать дроблением такой процесс разрушения, в результате которого получают продукты крупностью более 5 мм, измельчением – менее 5 мм. Дробление и измельчение производят методами удара, раздавливания и истирания (рис. 4.10).

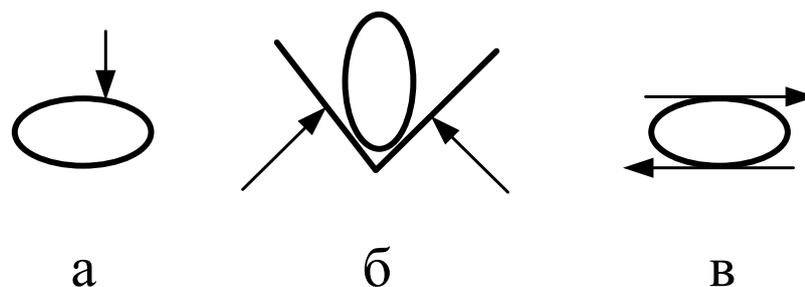


Рис. 4.10. Основные схемы дробления:
а – удар, б – раздавливание, в – истирание

Мерой измельчения является степень измельчения, определяемая как отношение размеров частиц:

$$I = \frac{D_n}{D_k}, \quad (4.1)$$

где D_n и D_k – средние размеры частиц до измельчения и после измельчения соответственно.

Измельчение обычно проводят в мельницах. Принципиальная схема барабанной мельницы приведена на рис. 4.11.

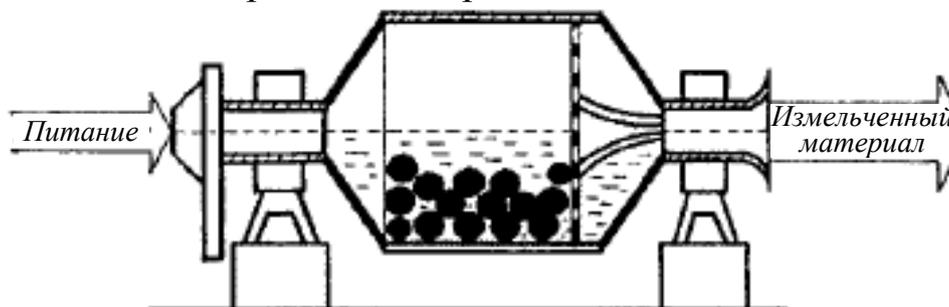


Рис. 4.11. Принципиальная схема и внешний вид барабанной мельницы

После дробления проводят классификацию или рассеивание материала.

КЛАССИФИКАЦИЯ (РАССЕИВАНИЕ)

Классификацией называется процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции (классы) по размерам составляющих их частиц. Рассеивание осуществляется методом грохочения на металлических ситах, называемых грохотами.

Можно пропустить материал через несколько грохотов с уменьшающимися отверстиями и получить несколько фракций. Рассеивание применяется и для сортировки по крупности зерен более или менее однородного состава.

Помимо грохочения классификацию можно осуществить разделением смеси частиц по скорости их осаждения в жидкой фазе (гидравлическая классификация), разделением смеси частиц по скорости их осаждения в воздухе с помощью сепараторов (воздушная классификация).

ОБОГАЩЕНИЕ ТВЕРДОГО СЫРЬЯ

Обогащение сырья – это совокупность физических и физико-химических методов повышения концентрации полезного компонента в сырье и удаления пустой породы. Продукт процесса обогащения – сырье с повышенным содержанием полезного компонента, называемое **концентратом**. Отходы (пустая порода) называют **хвостами**.

При обогащении возможно получение как конечных товарных продуктов (асбест, графит и др.), так и концентратов, пригодных для дальнейшей химической или металлургической переработки. Обогащение – важнейшее промежуточное звено между добычей полезных ископаемых и использованием извлекаемых веществ.

Обогащение позволяет существенно увеличить концентрацию ценных компонентов. Содержание важных цветных металлов – меди, свинца, цинка – в рудах составляет 0,3–2 %, а в их концентратах 20–70 %. Концентрация молибдена увеличивается от 0,1–0,05 % до 47–50 %, вольфрама – от 0,1–0,2 % до 45–65 %, зольность угля снижается от 25–35 % до 2–15 %. В задачу обогащения входит также удаление вредных примесей минералов (мышьяк, сера, кремний и т.д.). Извлечение ценных компонентов в концентрат в процессах обогащения составляет от 60 до 95 %.

Количественными показателями процесса обогащения являются:

1. *Выход концентрата* – отношение массы полученного концентрата m_k к массе обогащаемого сырья m_c :

$$\eta_k = \frac{m_k}{m_c} \cdot \quad (4.2)$$

2. *Коэффициент (степень) извлечения полезного компонента* – отношение массы полезного компонента в концентрате m_{kk} к его массе в обогащаемом сырье m_{kc} :

$$X_{изв} = \frac{m_{kk}}{m_{kc}} \cdot \quad (4.3)$$

3. *Степень обогащения* – это отношение концентрации полезного компонента в концентрате ω_{kk} к его концентрации в обогащенном сырье ω_{kc} :

$$X_{об} = \frac{\omega_{кк}}{\omega_{кс}} \quad (4.4)$$

Основные методы обогащения твердого сырья

1. **Гравитационные методы** основаны на различной скорости осаждения частиц в потоке жидкости или газа. Гравитационные способы широко применяются для обогащения сырья в производстве силикатных материалов, минеральных солей и в металлургии. Существует множество типов машин мокрого гравитационного обогащения, основанного на оседании частиц в потоке: гидравлические классификаторы, гравиемойки, концентрационные столы, отсадочные машины (рис. 4.12).

Очень эффективно применение центробежных гидравлических классификаторов. Примером такого классификатора может служить гидроциклон.

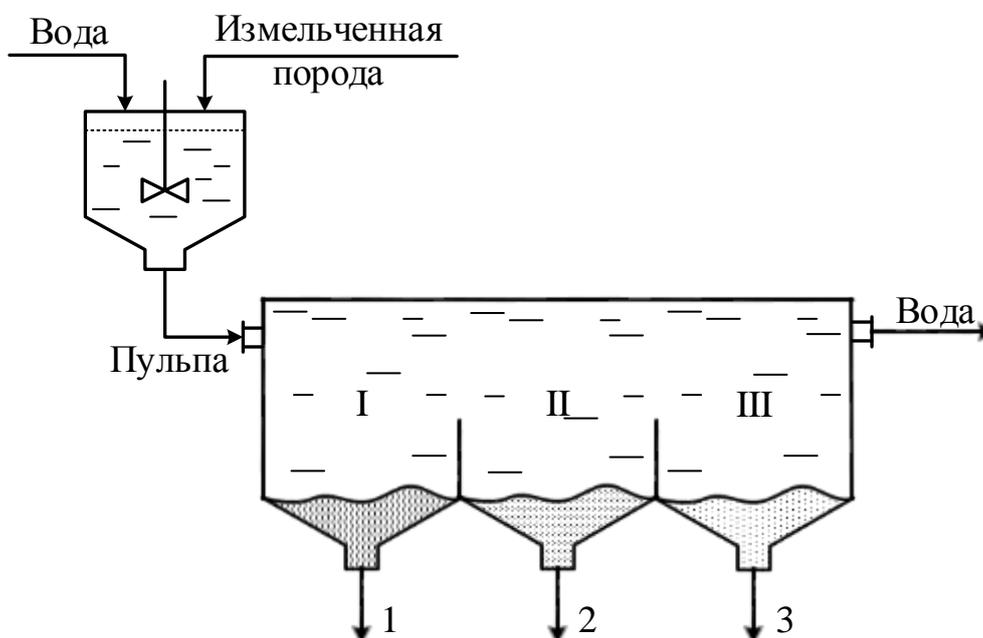


Рис. 4.12. Принципиальная схема мокрого гравитационного обогащения: I, II, III – осадительные камеры; 1 – выпуск тяжелой (крупнозернистой) фракции; 2 – выпуск средней фракции; 3 – выпуск легкой (мелкозернистой) фракции

Разновидностью гравитационного метода является осаждение в тяжелых средах. **Обогащение в тяжелых средах** – метод обогащения полезных ископаемых, основанный на различной плотности разделяемых компонентов и тяжелой среды (плотность которой больше плотности воды). Применяется для всех видов твердых горючих ископаемых (углей, антрацитов, сланцев), руд черных и цветных металлов, фосфатных руд и строительного щебня.

Достаточно четкое разделение компонентов достигается даже при небольшом различии их плотности. Другим преимуществом является возможность обогащать крупный материал (до 300 мм). Суспензии готовят из смеси тонкоизмельченных твердых частиц и воды. Твердые частицы (утяжелитель) являются дисперсной фазой, дисперсионной средой – вода. В качестве утяжелителей применяются минералы или продукты различных производственных процессов. Наиболее распространены при обогащении углей магнетит (магнетитовый концентрат, плотность 4500–5000 кг/м³), при обогащении руд и неметаллических полезных ископаемых – гранулированный ферросилиций (плотность 6900–7000 кг/м³) и их смесь. Плотность суспензии регулируется концентрацией в ней утяжелителя. Для снижения вязкости и улучшения свойств суспензий изготавливается гранулированный ферросилиций, а также вводятся специальные химические реагенты-стабилизаторы или пептизаторы.

Аппараты для обогащения в тяжелых средах – сепараторы, которые для обогащения крупного материала (от 6 до 300 мм) представляют собой ванны различных конфигураций (конусные, пирамидальные, барабанные и др.) с устройствами для вывода продуктов обогащения. Перспективы развития обогащения в тяжелых средах связаны с поиском новых недорогих и нетоксичных тяжелых сред и с расширением использования этого метода обогащения для углей и руд.

2. Электромагнитный метод – разделение по магнитной проницаемости, используется для разделения магнитных и немагнитных пород. Например, отделение магнитного железняка, хромистого железа, рутила и других магнитно-восприимчивых материалов от пустой породы. Электромагнитное обогащение происходит в магнитных сепараторах (рис. 4.13).

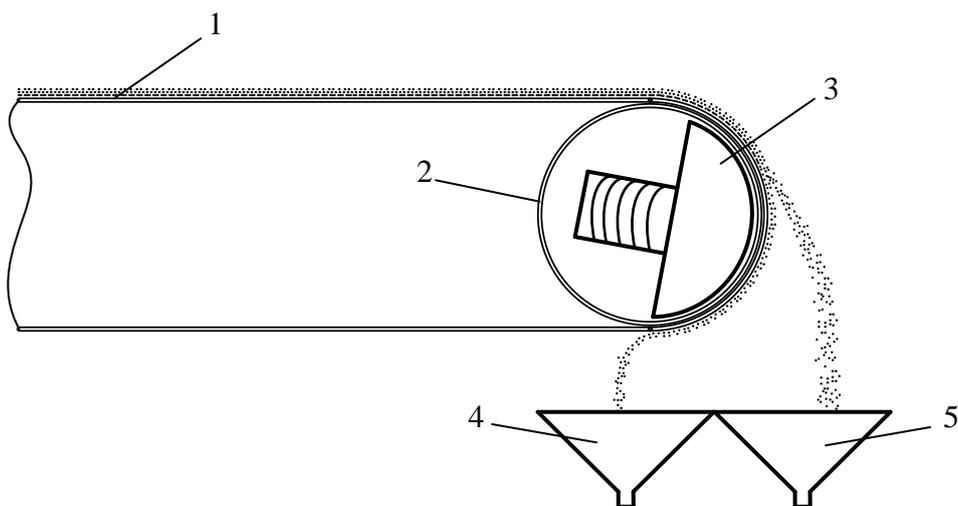


Рис. 4.13. Схема электромагнитного сепаратора:

- 1 – лента транспортера; 2 – барабан транспортера; 3 – электромагнит;
4 – бункер магнитной породы; 5 – бункер немагнитной породы

3. **Электростатический метод** – разделение по электрической проводимости, в зависимости от которой под действием электростатического поля изменяется траектория движения частиц. Процесс электростатической сепарации происходит в электростатических сепараторах и применяется для отделения электропроводных руд от диэлектрических пород: известняка, гипса и др. Электростатические сепараторы вместо магнита снабжены электродом, соединенным с отрицательным полюсом выпрямителя электрического тока.

4. **Флотация** основана на различной смачиваемости полезного компонента и пустой породы. Основным показателем смачиваемости минералов служит величина краевого угла смачивания, образующегося на твердой поверхности вдоль периметра смачивания, т.е. вдоль линейной границы раздела «твердое тело–жидкость–воздух». Жидкость образует с несмачиваемой частицей тупой угол, а со смачиваемой – острый. Силы поверхностного натяжения стремятся выровнять поверхность жидкости, в результате этого несмачиваемая частица выталкивается, а смачиваемая погружается. Результат флотации зависит от различия в гидрофобности компонентов обогащаемого сырья.

Виды флотации:

а) **масляная флотация** – закрепление частиц на границе раздела масло – воздух. Полезный компонент избирательно смачивается маслом и всплывает вместе с ним на поверхность воды;

б) **пленочная флотация** – закрепление частиц в поверхностном слое жидкости. Гидрофобные частицы всплывают, а гидрофильные тонут;

в) **пенная флотация** – закрепление частиц на пузырьках газа, образующих пену.

Чтобы флотация была эффективной необходимо тонкое измельчение частиц с целью увеличения поверхности соприкосновения.

Для улучшения процесса флотации вводят флотагенты:

1) **собиратели (коллекторы)** – это гетерополярные соединения, которые полярной частью прикрепляются к частице, а неполярной частью – наружу. Поверхность частицы становится неполярной и легче прикрепляется к пузырьку воздуха;

2) **активаторы** – вещества, улучшающие работу собирателя. Они разрушают пассивирующую пленку на поверхности частиц и способствуют более прочному закреплению собирателя;

3) **пенообразователи (ПАВ)** – гетерополярные соединения, содержащие группы ОН, СООН. Они способствуют образованию густой устойчивой пены;

4) **регуляторы кислотности** – кислоты, щелочи – создают оптимальное значение рН раствора;

5) подавители – вещества, увеличивающие смачиваемость твердых частиц (вводятся, как правило, при повторной флотации).

Флотация является наиболее универсальным и совершенным способом обогащения. Методом флотации извлекаются из минерального сырья почти все минералы. Например, флотационным методом разделяют на несколько фракций полиметаллические сульфидные руды (рис. 4.14), отделяют апатит от нефелина, обогащают каменные угли.

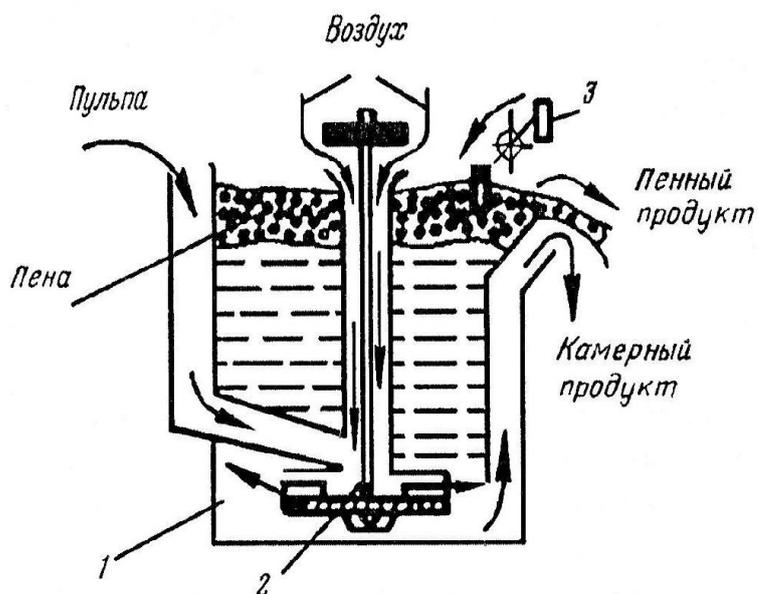


Рис. 4.14. Принципиальная схема пенной флотации:

1 – корпус; 2 – блок перемешивания и аэрации; 3 – пеногон

5. Рассеивание (грохочение) используется для разделения твердой породы, содержащей минералы различной прочности и образующей при измельчении зерна различного размера. После измельчения руду пропускают через грохоты – сита с отверстиями различного диаметра. Это позволяет выделять фракции, обогащенные целевыми материалами. Подробнее процесс рассейвания описан в разделе «Классификация (рассейвание)».

6. Химическое обогащение – технологии переработки полезных ископаемых по схемам, включающим химические процессы. При этом используются следующие процессы: гидрохимические, термохимические, гидрометаллургические, хлоридо- и фторидовозгонка и др. Наибольшее промышленное распространение получили гидрохимические процессы.

Гидрохимическим обогащением называются процессы извлечения ценных компонентов или удаления вредных примесей из руд и продуктов обогащения путем селективного растворения их водными растворами химических реагентов. При последующем выделении из растворов ценных компонентов получают высококачественные продукты, часто называемые

химическими концентратами. При этом выделяют физическое и химическое растворение.

7. Термическое обогащение основано на различии в температуре плавления компонентов твердого сырья. При нагревании легкоплавкие материалы вытекают из породы в жидком виде. Таким методом выплавляют серу из известняка, гипса.

ОБОГАЩЕНИЕ ЖИДКОГО СЫРЬЯ

К жидкому сырью, применяемому в химической промышленности, относят воду, нефть, растворы солей.

Вода является самым дешевым и доступным сырьем. Вода не только служит источником непосредственного получения из нее водорода и кислорода, но и участвует в разнообразных химических процессах, а также применяется для растворения твердых, жидких и газообразных веществ. Промышленная водоподготовка представляет собой комплекс операций, обеспечивающих очистку воды – удаление из нее вредных примесей, находящихся в растворенном, молекулярно-растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии.

Нефть представляет собой сложную смесь жидких углеводородов. Наличие в нефти нескольких полезных компонентов предполагает, что ее делят на отдельные фракции, обогащенные тем или иным компонентом и являющиеся сырьем для различных производств.

Обогащение растворов различных веществ заключается как правило в концентрировании природных рассолов.

Перед подачей жидкого сырья на обогащение технически и экономически целесообразно подвергать его первичной подготовке с целью удаления взвешенных примесей (фильтрованием, отстаиванием).

Для концентрирования и фракционного разделения природного жидкого сырья используют следующие методы:

1. Выпаривание растворителя. В результате выпаривания растворителя повышается концентрация растворенных веществ. Выпаривание воды применяется в производстве минеральных солей и щелочей, в цветной металлургии, для концентрирования труднолетучих кислот.

2. Донасыщение раствора полезным компонентом (добавление полезного компонента). Растворение дополнительных количеств твердых или газообразных компонентов в жидком сырье широко распространено в химических производствах. Например, в содовом производстве донасыщается природный рассол за счет растворения твердой поваренной соли. Донасыщение осуществляется также во многих производствах с циркулирующими растворами, например, при электролизе раствора поваренной соли.

3. **Осаждение из жидкостей примесей.** Для этого в раствор добавляют такие вещества, которые реагируют с примесями с образованием нерастворимых соединений, затем осадок отделяют.

4. **Кристаллизация (осаждение) примесей.** Примеси из раствора кристаллизуют, уменьшая их растворимость физическими и физико-химическими факторами: изменение температуры, добавка электролитов, добавка растворителя с другими свойствами и т.д. В органической технологии для кристаллизации из органических растворителей в качестве добавки часто используется вода, резко снижающая растворимость кристаллизуемых веществ.

5. **Десорбция (выделение) примесей.** Таким методом могут быть удалены газообразные примеси из жидкого сырья. Десорбция – выделение веществ из жидкой фазы при изменении технологических параметров, в основном давления и температуры. Десорбция активно протекает при интенсивном перемешивании и нагреве.

6. **Вымораживание.** Этот метод используют для концентрирования природных рассолов в зимнее время, путем частичного удаления из них растворителя в виде льда. Процесс включает кристаллизацию растворителя (воды) при понижении температуры. При вымораживании водных растворов растворенные вещества практически не входят в состав образующихся кристаллов льда, в результате исходный раствор концентрируется.

7. **Экстракция полезного компонента или примесей.** Экстракция – процесс избирательного извлечения одного или нескольких компонентов из растворов или твердых веществ с помощью жидкого растворителя, называемого экстрагентом. Если вещества извлекаются из жидких систем, то процесс называется жидкостной экстракцией. При этом экстрагент и жидкость, содержащая извлекаемые компоненты, должны обладать различной плотностью и не растворяться друг в друге, т.е. жидкости должны быть несмешивающиеся. Благодаря этим свойствам образованная однородная система легко разделяется. В качестве экстрагента для извлечения компонентов из водной фазы обычно используют органические жидкости. После разделения фаз последующей рекстракцией извлекаемый компонент вновь переводят в водную фазу в более концентрированном виде и одновременно регенерируют экстрагент.

8. **Дистилляция и ректификация.** Оба метода представляют собой разделение жидких смесей на фракции путем перегонки. Дистилляция – это перегонка (испарение жидкости), ее последующее охлаждение и конденсация паров. Предполагает в основном разделение смесей двух веществ. **Ректификация** – процесс разделения жидких смесей, основанный на многократном испарении жидкостей с конденсацией паров. Процесс ректификации за счет многократной перегонки позволяет разделять мно-

гокомпонентные (три компонента и более) смеси на два и более целевых компонента (продукта или фракции). Ректификацию используют для разделения нефти на отдельные компоненты. Перегонку осуществляют в ректификационных колоннах, где нагретая до 300–325 °С нефть разделяется на отдельные продукты. При этом пары легколетучих наиболее ценных компонентов (газы и бензин) отводятся с верха колонны, ниже конденсируются пары углеводородов, кипящих при 200–250 °С (керосин), в кубовом остатке остаются менее ценные тяжелые фракции (мазут) с температурой кипения выше 300 °С.

ОБОГАЩЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

К газообразному сырью химической промышленности относится прежде всего воздух, природный и попутный нефтяной газ.

Воздух – недорогой и доступный вид сырья, является практически неисчерпаемым источником дешевого азота и кислорода.

Природный газ, содержащий 92–98 % метана, является одним из основных видов сырья химической промышленности.

Попутный нефтяной газ (ПНГ) – природный углеводородный газ (смесь газов и парообразных углеводородных и неуглеводородных компонентов), растворенный в нефти или находящийся в так называемых «шапках» нефтяных месторождений. ПНГ является побочным продуктом нефтедобычи. В отличие от природного газа попутный нефтяной газ содержит в своем составе кроме метана и этана большую долю пропанов, бутанов и паров более тяжелых углеводородов. Во многих попутных газах в зависимости от месторождения содержатся также неуглеводородные компоненты: сероводород и меркаптаны, углекислый газ, азот, гелий и аргон.

Газовые смеси разделяют на отдельные компоненты следующим образом:

1. **Последовательной конденсацией** газов т.е. переводением газов в жидкое состояние при понижении температуры газовой смеси. Этот метод разделения основан на различии температур конденсации компонентов газовой смеси. Понижение температуры сочетают с предварительным сжатием (компрессией) газовой смеси, так как давление повышает температуру конденсации газа. В промышленности последовательной конденсацией природного газа выделяют из него отдельные фракции (бутан, пропан, этан), а также извлекают гелий из гелиеносных природных и попутных газов. Из коксового газа, содержащего 53 – 60 % H_2 , получают газообразный водород, последовательно конденсируя и отделяя содержащиеся в газе углеводороды, оксид углерода, кислород и азот.

2. **Последовательным испарением** газов из предварительно сжатой их смеси. В методе используется различие компонентов смеси в

температурах кипения. Газовую смесь сжижают при низких температурах и высоком давлении, а затем разделяют на компоненты перегонкой в ректификационных колоннах. Применяется для получения индивидуальных углеводородов высокой чистоты.

3. Абсорбционно-десорбционным методом. Абсорбцией называют процесс поглощения газов жидкостью. Для большинства случаев этот процесс обратимый, т.е. в определенных условиях, например при нагревании, можно выделить газ из жидкости. Такой процесс называют десорбцией. Абсорбционно-десорбционный метод разделения основан на различии в растворимости газов в жидкости, в результате чего растворитель (абсорбент) способен избирательно абсорбировать отдельные компоненты газовой смеси, а при нагревании выделять их.

Смесь газов поступает в нижнюю часть абсорбционной колонны, в которой противотоком сверху вниз стекает растворитель. Конструкция абсорбера обеспечивает хороший контакт газа с растворителем, который селективно абсорбирует один из компонентов газовой смеси. Освобожденная от этого компонента газовая смесь идет в верхнюю часть абсорбера, абсорбционный раствор выходит из нижней части колонны, подогревается и поступает в десорбер, где поглощенный компонент выделяется из жидкой фазы. Освободившийся от этого компонента растворитель перекачивается через холодильник в верхнюю часть абсорбера для повторения цикла.

Абсорбционно-десорбционный метод используется, например, для извлечения двуокиси серы из дымовых газов, очистки газовых смесей от двуокиси углерода и сероводорода, разделения газов пиролиза и крекинга нефти, извлечения тяжелых углеводородов из газов поглотительным маслом и т.д.

4. Адсорбционно-десорбционным методом. Адсорбция – процесс поглощения одного или нескольких компонентов из газовой смеси поверхностью твердого вещества. Адсорбция обладает избирательностью и обратимостью. Благодаря этому возможно поглощение из парогазовых смесей одного или нескольких компонентов, а затем в других условиях, например, при нагревании – десорбирование, т.е. выделение нужного компонента из твердой фазы в более или менее чистом виде.

Адсорбентами являются твердые пористые вещества с большой удельной поверхностью. В качестве адсорбента для извлечения и разделения компонентов газа применяются активированный уголь, силикагель и др.

Поглощенные компоненты выделяют (процесс десорбции) нагреванием, обработкой водяным паром и т.п. Для восстановления адсорбционной активности угля, силикагеля их надо просушить и охладить.

Метод применяется для разделения смесей газообразных углеводов, а также как один из промышленных способов извлечения жидких компонентов из природного газа.

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ СЫРЬЯ

Обезвоживание – процесс удаления избыточной влаги из продуктов обогащения. Основными процессами обезвоживания являются: дренирование, центрифугирование, сгущение, фильтрование и сушка.

4.3. Энергетическая база химической промышленности

4.3.1. Энергопотребление в химической промышленности

Химическая промышленность является одной из энергоемких отраслей. В химических производствах энергия расходуется на подготовку сырья, осуществление химических превращений, выделение продукта, транспортировку веществ, физические операции (дробление, фильтрация, смешение, сжатие) и др. Энергоемкость химического производства, т. е. расход энергии на единицу получаемой продукции (расходный коэффициент по энергии) – один из важнейших показателей эффективности производства.

Химическая технология использует почти все виды энергии: электрическую, тепловую, ядерную, химическую, световую и др. Современная химическая промышленность является одним из крупнейших потребителей топлива и электроэнергии. Наиболее широко она использует *тепловую, электрическую и механическую* энергию.

Тепловая энергия применяется для осуществления самых разнообразных процессов. Тепловые процессы расходуют теплоту различных температурных потенциалов. По температурному потенциалу тепловая энергия классифицируется на энергию высокого, среднего и низкого потенциала.

По видам используемой тепловой энергии тепловые процессы бывают:

- высокотемпературные;
- среднетемпературные;
- низкотемпературные;
- криогенные.

Высокотемпературные процессы расходуют энергию высокого потенциала. Они протекают при температуре выше 500 °С и используются главным образом для изменения физико-химических свойств сырья или полуфабрикатов их обжигом, а также для интенсификации химических реакций. Эту энергию получают при сжигании различных видов топлива (угля и продуктов его переработки: кокса, доменного и коксового газа, жидкого топлива и природного газа) непосредственно в технологических устройствах.

Среднетемпературные (150–500 °С) процессы расходуют энергию среднего потенциала и используются для реализации химических, физико-

химических процессов, изменения физико-химических свойств обрабатываемых материалов, для осуществления которых требуются повышенные температуры и давления. Это термический пиролиз и крекинг, выпарка, дистилляция, конверсия, сушка и обогрев в химической, нефтеперерабатывающей промышленности и ряде других отраслей; очистка и сортировка обрабатываемых материалов (мокрое обогащение железных руд, промывка материалов в химической, целлюлозно-бумажной, легкой промышленности и т. п.).

Низкотемпературные (100–150 °С) процессы используют с той же целью, что и среднетемпературные процессы, но для этого расходуют энергию низкого потенциала. Низкопотенциальную энергию используют также для создания комфортных условий труда и быта в помещениях производственного и непроизводственного назначения, бытового и коммунального горячего водоснабжения, отопления, вентиляции, кондиционирования воздуха.

Основными энергоносителями, обеспечивающими тепловой энергией средне- и низкотемпературные процессы, являются пар и горячая вода. Их доля в составе энергоносителей достигает 80–85 % потребления тепловой энергии среднего и низкого потенциалов. Более 80 % потребляемой химической промышленностью тепловой энергии расходуется на технологические нужды.

Криогенные процессы протекают при температуре ниже -150 °С (сжижение и отверждение газов), их используют для осуществления процессов криохимической технологии (процессы криокристаллизации, криоэкстрагирования, криоизмельчения и криозакалки, а также комбинирования влияния низких температур с другими физическими воздействиями).

Электрическая энергия применяется для проведения электрохимических (электролиз растворов и расплавов) и электротермических (нагревание, плавление, возгонка, синтезы при высоких температурах и др.) процессов. В химической промышленности есть также процессы, связанные с электромагнитными (в дуговых и индукционных печах, отделение магнитопроницаемых веществ от непроницаемых и т. п.) и электростатическими явлениями (электроосаждение пылей и туманов, электрокрекинг и др.). Электронно-ионные и фотоэлектрические явления применяют для контроля процессов, телеуправления ими, сигнализации. Автоматизация химико-технологических процессов требует широкого использования электроники. Электрическая энергия используется также для освещения и получения механической энергии.

Механическая энергия необходима главным образом для физических операций: дробления, измельчения, смешения, центрифугирования, работы насосов, компрессоров и вентиляторов, а также для различных вспомогательных операций (транспортировка грузов и т. п.).

Из массовых видов продукции химической промышленности наибо-

лее энергоемкими являются аммиак, пластмассы и синтетические смолы, метанол, каустическая сода, кальцинированная сода, искусственные волокна, желтый фосфор, серная кислота, синтетический каучук, апатитовый концентрат. На производство их расходуется до 55 % электро- и теплоэнергии и 95 % топлива.

На расход энергоресурсов оказывает влияние правильный выбор сырья и методов его подготовки.

Так, при получении аммиака на основе газификации бурого угольного полукокса удельный объем энергии составляет 1780 кВт·ч/т азота; при переходе на газификацию тяжелых нефтяных остатков он снизился до 1310 кВт·ч/т азота. На новейших энерготехнологических установках, использующих в качестве исходного сырья природный газ, конвертируемый с водяным паром, удельный расход энергии может быть доведен до 60 кВт·ч/т. Тщательно подготовленное сырье (по химическому и агрегатному составу, содержанию примесей), как правило, обеспечивает снижение энергозатрат на процесс в целом.

В химической промышленности проводится последовательная работа по расширению масштабов применения прогрессивных технологических процессов, поиску новейших технических решений, позволяющих экономить топливно-энергетические ресурсы.

4.3.2. Классификация топливно-энергетических ресурсов

Основными источниками энергетических ресурсов в современных условиях являются: горючие ископаемые (уголь, нефть, природный газ, торф, сланцы); продукты переработки горючих ископаемых (кокс, керосин, солярка, мазут и т.д.); гидроэнергия (энергия воды); биомасса (древесина и другое растительное сырье); атомная энергия; геотермальная энергия (глубинная теплота Земли); энергия солнца, ветра, морских приливов и отливов.

Энергетические ресурсы разделяют по трем классификациям:

1. Топливные и нетопливные.

К топливным относятся уголь, нефть, природный газ, сланцы, битуминозные пески, торф, биомасса; к нетопливным – гидроэнергия, энергия ветра, лучистая энергия Солнца, глубинная теплота Земли и др.

2. Возобновляемые и невозобновляемые.

Возобновляемые энергетические ресурсы в целях удобства классифицированы по следующим категориям: солнечная энергия; гидроэнергетические ресурсы; энергия ветра и волн; биомасса (растительного и животного происхождения). К практически неисчерпаемым относят геотермальные и термоядерные энергетические ресурсы. В геотермальные ресурсы включена глубинная теплота Земли, которая может быть использована для теплоснабжения и выработки электроэнергии.

К *невозобновляемым* энергетическим ресурсам относятся те, запасы которых по мере их добычи необратимо уменьшаются. Например, уголь, сланцы, нефть, битуминозные пески и природный газ. Нефть, газ и уголь являются главными видами невозобновляемых энергетических ресурсов литосферы. В совокупности с энергией АЭС и ГЭС они составляют весь рынок коммерческих энергетических ресурсов.

3. **Первичные и вторичные.**

Первичные энергоресурсы – это потенциал различных видов топлива и природных источников энергии.

Вторичные энергоресурсы (ВЭР) – энергетический потенциал продукции, отходов, побочных и промежуточных продуктов, образующихся в технологических агрегатах, который не используется в самом агрегате, но может быть частично или полностью применен для энергоснабжения других агрегатов.

Так, вторичными энергоресурсами производства аммиака, наиболее энергоемкого в химической промышленности, являются жидкие углеводороды, танковые и продувочные газы, физическая теплота дымовых газов трубчатых печей и огневых подогревателей природного газа, физическая теплота конвертированных газов и физическая теплота синтез-газа.

4.3.3. **Топливо, его характеристика**

Энергетика химической промышленности базируется в основном на топливных невозобновляемых ресурсах.

Топливом называют природные или искусственные горючие органические вещества, являющиеся источником тепловой энергии и сырьем химической промышленности.

Различают **энергетическое** и **технологическое** топливо. *Энергетическое* топливо сжигают на электростанциях и в котельных для выработки электрической и тепловой энергии. *Технологическое* топливо непосредственно используется в промышленных установках и в печах для проведения технологических процессов и операций, например, для обжига силикатных материалов, в процессах сушки, выпарки, термообработки и др.

В зависимости от агрегатного состояния топливо подразделяют на **твердое, жидкое** и **газообразное**. К *твердым* топливам относятся бурые и каменные угли, антрациты, торф, сланцы и дрова, а также продукты их переработки: кокс, полукокс, брикеты торфяные и угольные, термоантрацит, древесный уголь; к *жидким* – нефть, газовый конденсат и продукты их переработки: бензин, керосин, дизельное топливо, мазут, смолы и т. п.; к *газообразному* – природный, нефтепромысловый (попутный) и шахтный газы, а также сжиженный нефтезаводской, коксовый, полукоксовый, генераторный, водяной, доменный и ваграночный газы, водород и газы процессов брожения.

По происхождению все топливо разделяют на **естественное** и **искусственное**. К *естественному* топливу относятся природные горючие вещества: бурые и каменные угли, антрациты, торф, сланцы и дрова, нефть, газовый конденсат, природный газ и др. *Искусственное* топливо – это продукты переработки естественных топлив: кокс, полукокс, брикеты торфяные и угольные, термоантрацит, древесный уголь, бензин, керосин, дизельное топливо, мазут и др.

Технологические характеристики топлива

Сжигание топлива обеспечивает энергией тепловые электростанции, промышленные предприятия, транспорт, быт. Различные виды естественного и искусственного топлива используются в качестве ценного сырья химической, нефтехимической и других смежных отраслей экономики.

Основными технологическими характеристиками топлива являются теплота сгорания и жаропроизводительность. Важное значение при использовании топлива имеет его состав.

Теплота сгорания (теплотворность) – это теплота реакции горения топлива, то есть количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании 1 кг твердого или жидкого топлива (кДж/кг) или 1 м³ газообразного топлива (кДж/м³) и при охлаждении продуктов горения до начальной температуры процесса.

Различают *низшую* и *высшую* теплоту сгорания топлива. Низшей теплотой сгорания называется количество теплоты, выделяющееся при сгорании 1 кг (1 м³) топлива с образованием водяного пара (без учета теплоты конденсации пара); высшей теплотой – количество теплоты, выделяющееся при сгорании 1 кг (1 м³) топлива с образованием воды (учитывает теплоту конденсации пара). В практических расчетах обычно пользуются низшей теплотой сгорания топлива.

Жаропроизводительность – максимальная температура горения, развиваемая при полном сгорании топлива без избытка воздуха, в условиях, когда вся выделяющаяся при сгорании теплота полностью расходуется на нагрев образующихся продуктов сгорания. При подсчете жаропроизводительности температуру исходных топлива и воздуха принимают равной нулю. Жаропроизводительность топлива прямо пропорциональна его теплоте сгорания и обратно пропорциональна расходу теплоты на нагрев продуктов сгорания до температуры T_{max} .

Жаропроизводительность положена в основу энергетической классификации топлива. В зависимости от жаропроизводительности топливо подразделяют на две группы: высокой ($T_{max} > 2300$ К) и пониженной ($T_{max} < 2300$ К) жаропроизводительности. К первой группе относятся природный, нефтезаводской, нефтепромысловый, сжиженный, коксовый, водяной, полуводяной газы, каменный уголь, кокс, антрацит, полукокс и

древесный уголь, ко второй группе – дрова, торф, бурые угли, сланцы, доменный воздушный, смешанный генераторный газы и газ подземной газификации углей.

Состав топлива

Твердое и жидкое топливо состоит из горючей массы и балласта. Основными балластными компонентами являются влага, азот и неорганические соединения – силикаты, фосфаты, сульфиды, сульфаты металлов – кальция, железа, алюминия, калия, натрия и др. Состав горючей массы топлива и содержание в нем балласта обуславливают теплотехнические и технологические характеристики топлива.

В состав твердых и жидких топлив входят углерод, водород, сера, кислород, азот, зола и влага. Состав газообразного топлива характеризуется наличием индивидуальных газов.

Сера, входящая в топливо, снижает его ценность и является источником загрязнения атмосферы. В твердом топливе сера содержится в виде сульфидов, сульфатов и органических соединений. При горении топлива сульфиды и сероорганические соединения окисляются с образованием диоксида серы, а сульфатная часть переходит в золу. В жидком топливе сера содержится преимущественно в виде органических соединений, а в газообразном – в виде сероводорода, частично углесероводорода и других соединений.

Наиболее ценные углеводородные топлива – природный газ и легкое жидкое топливо (бензин и т. п.) – содержат в своей горючей массе только два элемента (углерод и водород) и обладают наибольшей теплотворной способностью.

Важной задачей современной промышленности является повышение коэффициента полезного использования топлива. Средний мировой уровень полезного использования первичных энергоресурсов составляет всего 33 % (при сжигании угля – 20 %, нефти – 24 % и природного газа – 48 %). Должны также предусматриваться меры, направленные на экономию топлива и энергии, прежде всего совершенствование технологии, снижение материалоемкости производства, создание и внедрение энергоберегающего оборудования, машин и аппаратов, повышение уровня использования вторичных энергетических ресурсов, изменение структуры всей экономики в направлении снижения удельной энергоемкости общественного производства.

4.3.4. Вторичные энергетические ресурсы

Вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) – это энергетический потенциал продукции, отходов, побочных и промежуточных продуктов, образующихся в технологических агрегатах, который не используется в самом агрегате, но может быть частично или полностью использован для

энергоснабжения других агрегатов.

Используя вторичные энергетические ресурсы, само производство, являющееся источником ВЭР, не уменьшает свой расход энергии (тепла), но экономия энергии достигается в других энергопотребляющих установках.

Рациональное использование вторичных энергетических ресурсов является одним из крупнейших резервов экономии топлива в промышленности, способствующим снижению топливо- и энергоемкости промышленной продукции.

Наибольшими тепловыми вторичными ресурсами располагают предприятия химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, черной и цветной металлургии, промышленности строительных материалов, газовой промышленности, тяжелого машиностроения и некоторых других отраслей экономики.

Вторичные энергетические ресурсы могут использоваться непосредственно без изменения вида энергоносителя для удовлетворения потребности в топливе или теплоте либо с изменением энергоносителя выработкой теплоты, электроэнергии, холода или механической работы в утилизационных установках.

По виду энергии вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) разделяют на три группы:

1. Горючие (топливные) ВЭР – топливные побочные продукты и отходы, получаемые в технологическом процессе. Они содержат, как правило, H_2 , CO и другие горючие вещества. Примеры: продувочные газы производств аммиака и метанола (содержат 70 – 85 % H_2), отходящие газы производства термического фосфора (80 – 85 % CO), отходящие газы многих производств в нефтепереработке и нефтехимии (содержат углеводороды, H_2).

2. Тепловые ВЭР – тепло отходящих газов, основной, побочной, промежуточной продукции, отходов производства, рабочих тел систем охлаждения технологических агрегатов и установок, горячей воды и пара, отработанных в технологических и силовых установках.

3. Силовые ВЭР (ВЭР избыточного давления) – газы и жидкости, выходящие из технологических агрегатов с избыточным давлением.

В зависимости от видов и параметров рабочих тел различают четыре основных направления использования вторичных энергетических ресурсов:

– *топливное* (непосредственное использование горючих компонентов в качестве топлива);

– *тепловое* (использование теплоты, получаемой непосредственно в качестве вторичных энергетических ресурсов или теплоты и холода, вы-

рабатываемых за счет вторичных энергетических ресурсов в утилизационных установках, а также в абсорбционных холодильных установках);

– *силовое* (использование механической или электрической энергии, вырабатываемой в утилизационных установках (станциях) за счет вторичных энергетических ресурсов);

– *комбинированное* (использование теплоты, электрической или механической энергии, одновременно вырабатываемых за счет вторичных энергетических ресурсов).

Одной из важнейших задач совершенствования технологических процессов в любой отрасли экономики является по возможности полное выявление резервов вторичных энергетических ресурсов и экономически обоснованное их использование для целей производства и удовлетворения бытовых нужд. Направление преобразования вторичных энергетических ресурсов зависит от трех факторов: количества вторичной энергии, образующейся в единицу времени; степени непрерывности ее получения; температурного уровня.

Вторичные энергетические ресурсы могут быть использованы непосредственно как топливо, а также преобразуются в другие энергоносители утилизационными установками.

УТИЛИЗАЦИОННЫЕ УСТАНОВКИ

Оборудованием для использования тепловых ВЭР, а также ВЭР избыточного давления являются котлы-утилизаторы, установки сухого тушения кокса, газовые утилизационные бескомпрессорные турбины, абсорбционные холодильные машины.

Наиболее распространенными в различных отраслях экономики утилизационными установками являются котлы-утилизаторы и экономайзеры.

Котлы-утилизаторы используют теплоту дымовых и технологических газов и устанавливаются для выработки водяного пара различных параметров.

Котлы-утилизаторы обеспечивают большую экономию топлива благодаря генерированию энергетического или технологического пара, а также нагреву воды вследствие использования вторичной теплоты.

Так, например, при обжиге серосодержащего сырья и переработке диоксида серы в серную кислоту выделяется большое количество теплоты (7,1 млн кДж при получении 1 т H_2SO_4 из колчедана, 5,77 млн кДж – из серы и 8,03 млн кДж – из сероводорода). Температура газа на выходе из печей сжигания достигает 1073–1273 К.

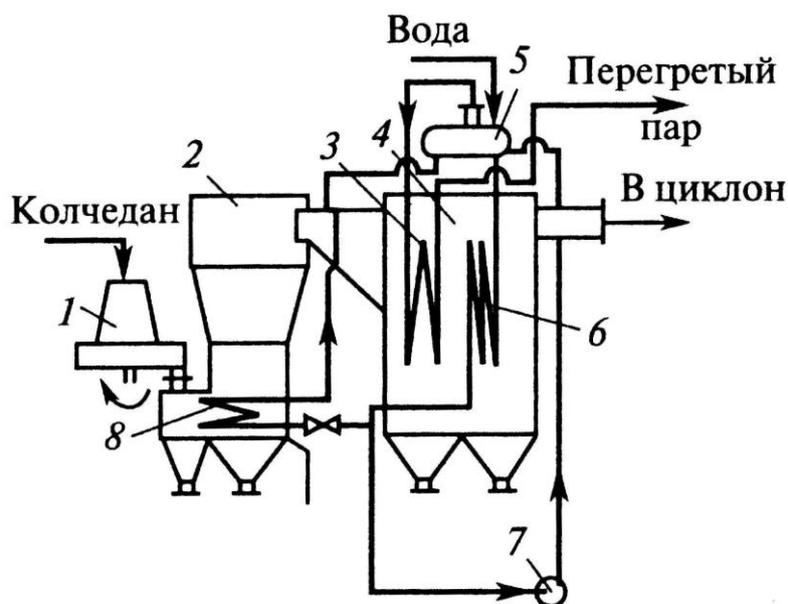


Рис. 4.15. Схема установки котла-утилизатора:
 1 – бункер-питатель; 2 – печь кипящего слоя; 3 – пароперегреватель;
 4 – котел-утилизатор; 5 – барабан-сепаратор;
 6, 8 – охлаждающие элементы; 7 – циркуляционный насос

В применяемой при производстве серной кислоты утилизационной установке (рис. 4.15) основным технологическим аппаратом является печь кипящего слоя 2, в которую поступает колчедан из бункера 1. Котел-утилизатор снабжен барабаном-сепаратором 5, куда подается пароводяная эмульсия из охлаждающих элементов 6, 8. Пар из барабана-сепаратора 5 направляется в пароперегреватель 3, откуда при температуре 703–723 К передается потребителям. Горячая вода, отделенная в барабане-сепараторе, вновь направляется циркуляционным насосом 7 в охлаждающие элементы 6, 8. Поступающая в барабан-сепаратор 5 вода предварительно очищается, нагревается и деаэрируется. В таких котлах вследствие использования теплоты реакции горения в печах кипящего слоя получают до 1,5 т пара на 1 т сжигаемого колчедана.

Рассмотрим котел-утилизатор (рис. 4.16), используемый при производстве азотной кислоты под давлением нитрозных газов до 0,68 МПа. На входной камере 1 имеется конус, в котором располагаются трубки пароперегревателя 8; к этому же конусу присоединяется нижняя часть контактного аппарата. Пароперегреватель работает в зоне нитрозных газов при температуре 1153–1273 К.

Испарительная часть котла представляет собой трубчатый теплообменник, по трубкам 4 которого проходят нитрозные газы. Вода находится в межтрубном пространстве. Давление газов составляет 0,68 МПа, воды – 1,27 МПа. Влажный газ собирается в паросборнике 6 и по трубкам 7 по-

стует в пароперегревателе 8, откуда выходит при температуре 503 К. Котел снабжен лазом 2, предохранительным клапаном 5 и выходной камерой 3.

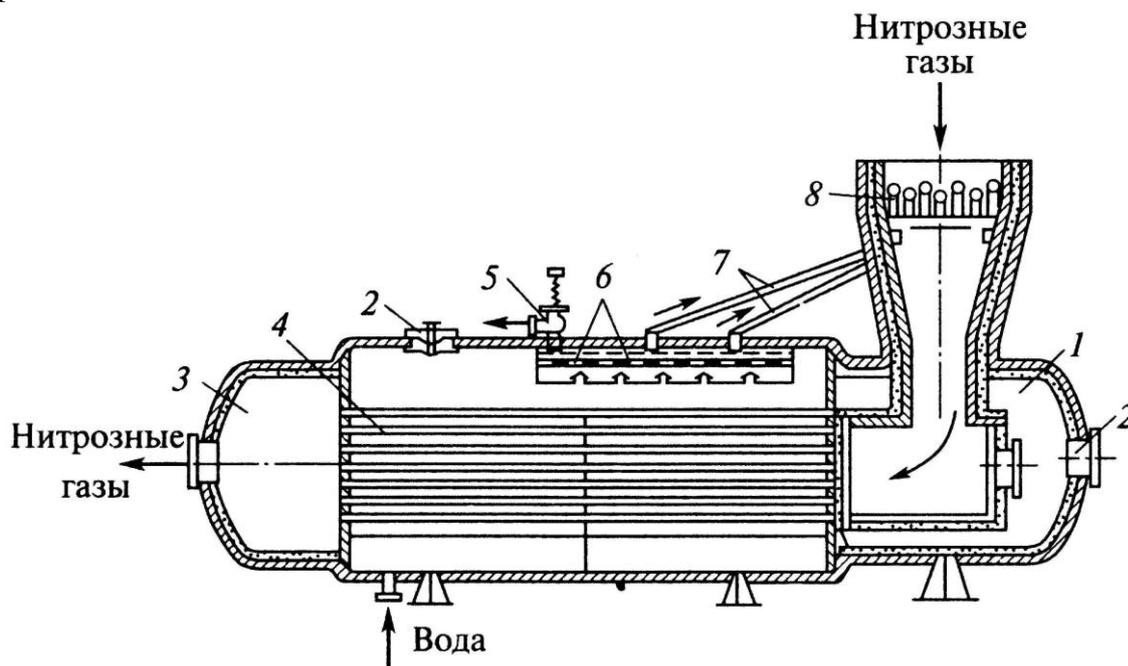


Рис. 4.16. Котел-утилизатор:

- 1 – входная камера; 2 – лазы; 3 – выходная камера;
 4 – испарительные трубки; 5 – предохранительный клапан;
 6 – паросборник; 7 – трубки насыщенного пара; 8 – пароперегреватель

Для нагрева воды на нужды технологического и бытового горячего водоснабжения, приготовления питательной воды котлов, а также для воздушного и низкотемпературного отопления и кондиционирования применяют *контактные экономайзеры*, в которых газы непосредственно соприкасаются с нагреваемой водой. Контактные экономайзеры обеспечивают весьма глубокое охлаждение дымовых газов (до 313 К) и конденсацию 70 – 80 % водяных паров, содержащихся в газе. Они отличаются сравнительно малой металлоемкостью, простотой конструкции и обслуживания.

Установки сухого тушения кокса применяют для охлаждения раскаленного кокса инертными газами, которые нагреваются при этом до 1073 К и используются для выработки пара в котлах-утилизаторах.

В *газовых утилизационных бескомпрессорных турбинах* используют избыточное давление отходящих газов для производства электроэнергии или для привода компрессоров.

Большой интерес представляют также системы, вырабатывающие при использовании ВЭР электроэнергию, пар и сжатый воздух. Одна из схем энерготехнологического агрегата, предназначенного для восстанов-

ления оксидов азота с использованием энергии контактных газов в производстве азотной кислоты, приведена на рис. 4.17.

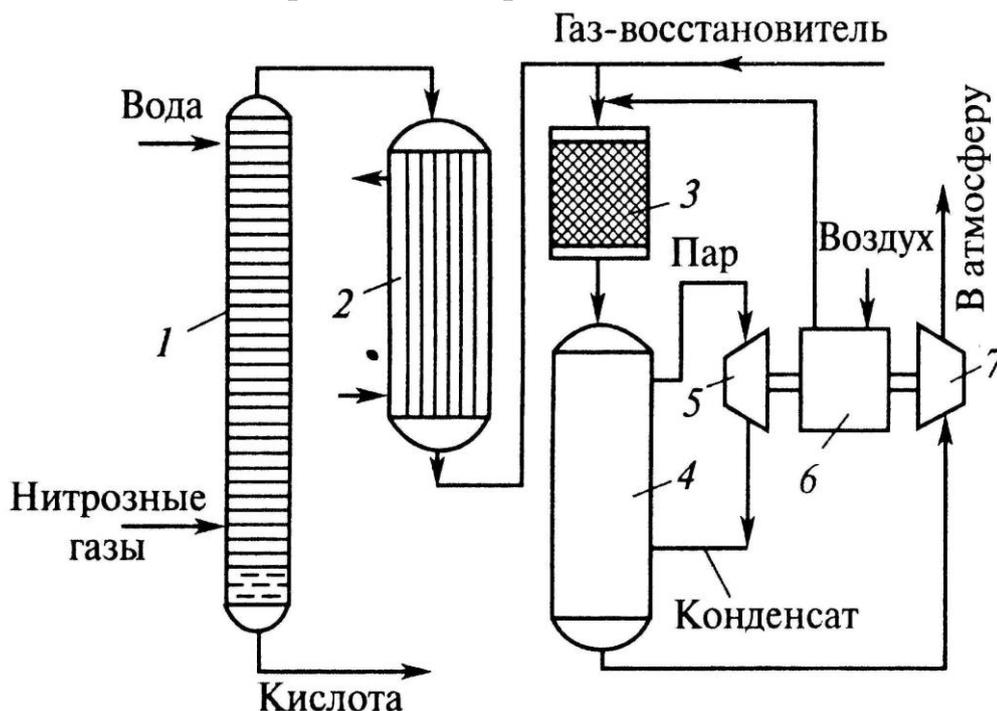


Рис. 4.17. Схема установки каталитической очистки газов от оксидов азота: 1 – абсорбционная колонна; 2 – подогреватель; 3 – контактный аппарат; 4 – котел-утилизатор; 5 – паровая турбина; 6 – воздушный компрессор; 7 – газовая турбина

Отходящие из абсорбционной колонны 1 газы с содержанием оксидов азота до 0,11 % во избежание загрязнения окружающей среды восстанавливают до азота. Для этого газы направляют в подогреватель 2, где они нагреваются до температуры 383–418 К и после смешения с газом-восстановителем (природный газ) поступают в реактор – контактный аппарат 3. Очистка происходит при температуре 1033 К. Очищенные газы проходят котел-утилизатор 4 и поступают в газовую турбину 7. Пар из котла-утилизатора 4 направляют в паровую турбину 5. Энергия, вырабатываемая турбинами за счет теплоты хвостовых газов и пара, используется для работы компрессора 6, подающего на производство сжатый воздух.

Низкопотенциальные вторичные энергетические ресурсы в производстве холода. Перспективным является использование ВЭР в абсорбционных холодильных машинах для производства искусственного холода, широко применяемого в химической, пищевой, нефтехимической технологии, в других отраслях экономики и для кондиционирования воздуха. Использование ВЭР отбросных источников низкотемпературной теплоты (до 273 К и ниже) – отходящие газы различных технологических печей и котлоагрегатов, вторичные пары, промышленные сточные воды, воды охлаждения оборудования, охлаждения продуктовых потоков и т.п. – зна-

чительно снижает стоимость получения холода и позволяет экономить до 50 млн т условного топлива в год.

Действие абсорбционных холодильных машин основано на поглощении (абсорбции) паров холодильного агента каким-либо абсорбентом (при давлении испарения) и последующем его выделении (при давлении конденсации) нагреванием. В качестве холодильного агента применяют водоаммиачный раствор, водный раствор бромида лития и фреоны.

4.3.5. Структура внутризаводского снабжения и использования энергии

Система внутризаводского энергоснабжения включает:

- 1) источники энергии – ТЭЦ, котельные, машинокомпрессорные, холодильные и воздухоразделительные станции, источники водоснабжения;
- 2) хранилища топлива и преобразователи энергии – топливные склады, мазутохранилища, газгольдеры, газораспределительные станции, электрические трансформаторы, установки осушки воздуха, станции водоподготовки;
- 3) энергетические коммуникации – электросети, трубопроводы мазута, газа, пара, воды, воздуха и др.;
- 4) энергоносители, подводимые к потребителям – топливо, тепловая и электрическая энергия, холод, сжатые воздух и газы, вода.

В систему внутризаводского энергоиспользования входят:

- 1) энергоприемники технологических установок – горелки, топки, теплообменники, двигатели и др.;
- 2) устройства для передачи энергии из энергоприемников в технологические аппараты – дымо- и газоходы, воздухопроводы, трубопроводы растворов, расплавов, а также валы, муфты, редукторы и т. д.;
- 3) технологические аппараты;
- 4) обрабатываемые технологические материалы, вещества.

4.3.6. Основные направления повышения эффективности использования топливно-энергетических ресурсов

Для повышения эффективности развития экономики немаловажное значение имеют рациональное использование и экономия топливно-энергетических ресурсов. Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы в области химической технологии и химического машиностроения развиваются в двух основных направлениях:

- 1) разработки по совершенствованию действующих технологических процессов, направленные на снижение удельных расходов сырья, материалов, энергозатрат, а также повышение качества и экологичности выпускаемых продуктов и технологических процессов;
- 2) разработки конкурентоспособных на мировом рынке прин-

ципиально новых видов химической и нефтехимической продукции, а также способов их получения.

Во многих отраслях экономики внедряются эффективное генерирующее и энергоиспользующее оборудование, технологические процессы, установки и машины, обеспечивающие высокий технический уровень производства при минимальных затратах сырьевых и энергетических ресурсов. Увеличивается доля комбинированной выработки электрической и тепловой энергии на теплофикационных электростанциях, создаются и осваиваются магнетогидродинамические установки на газообразном и твердом топливе.

Дальнейшее развитие получает централизованное теплоснабжение в результате строительства атомных теплоэлектроцентралей, атомных станций теплоснабжения и крупных котельных. Особое внимание уделяется сейчас повышению безопасности и экологической совместимости атомных реакторов. Экономии энергии можно добиться, повышая качество тепловой изоляции оборудования и трубопроводов.

Внедряются мощные энерготехнологические агрегаты и установки в химической промышленности.

К значительному снижению удельных расходов сырья, топлива, теплоты и электрической энергии приводит модернизация действующего оборудования, машин и механизмов, оптимизация режимов работы энергетических и технологических установок.

В химической промышленности и других отраслях экономики широко используют современные средства автоматизации для учета, контроля и оптимизации расхода топлива, теплоты и электрической энергии в химико-технологических процессах, котельных установках, тепловых и электрических сетях.

Значительная экономия энергии может быть достигнута при повышении уровня использования вторичных топливно-энергетических ресурсов, максимальном применении рекуперации теплоты в технологических агрегатах, а также при утилизации других видов низкопотенциальной теплоты с использованием тепловых насосов и абсорбционных холодильных машин.

Для решения этой задачи необходимо создание и усовершенствование конструкций реакторов для экзотермических процессов в комбинации с малогабаритными теплообменными устройствами, обеспечивающими достаточно полное использование теплоты химических реакций с одновременным приближением температурного режима процесса к оптимальному; создание и усовершенствование конструкций малогабаритных реакторов для эндотермических процессов с максимальным использованием подводимой извне энергии и с заменой дефицитных видов топлива

(нефти и газа) углем или сланцами; создание экономически эффективных установок, обеспечивающих использование низкопотенциальной теплоты технологических потоков химических производств.

Одним из важнейших направлений рационального использования энергии различных видов является создание комбинированных энерготехнологических установок, в том числе с использованием теплоты ядерных реакторов. Примером такого комбинирования может служить использование теплоты гелия, циркулирующего через ядерные реакторы, для проведения эндотермического процесса производства синтез-газов, диссоциации карбонатов, прямого восстановления оксидов железа и др.

Большое развитие получают мембранные методы, обладающие высокой экономичностью и малой энергоемкостью. В отличие от процессов ректификации, экстракции, выпаривания и сушки разделение смесей мембранными методами (ультрафильтрация, обратный осмос, электродиализ) проводится без фазовых превращений и обычно при температуре окружающей среды. Использование этих методов позволит решить ряд хозяйственных проблем со значительным экономическим эффектом, создать ресурсо- и энергосберегающие технологические процессы и улучшить защиту окружающей среды.

Весьма перспективным является широкое использование нетрадиционных возобновляемых источников энергии, в том числе солнечной, глубинной теплоты Земли, ветровой и приливной энергии, а также биомассы.

4.3.7. Основы энерготехнологии, ее значение и сущность

Одним из наиболее действенных средств повышения эффективности потребления топлива в народном хозяйстве является переход к комплексным энерготехнологическим методам использования топлива, к извлечению всех ценных его составляющих при обязательном комбинировании энергетического процесса сжигания части топлива для производства энергоносителя с различного рода технологическими процессами.

Комбинирование энергетического и различных технологических процессов позволяет интенсифицировать все основные процессы, включенные в энерготехнологическую схему, значительно повысить коэффициент использования теплоты топлива, его высокого температурного потенциала, а также с максимальной эффективностью и высоким энергетическим КПД использовать органическую и минеральную (зольную) составные части топлива.

Энерготехнологическое комбинирование и комплексные методы использования топлива обуславливают более эффективное теплоиспользование в крупнотоннажных и энергоемких технологических процессах химической и нефтехимической промышленности, промышленности строи-

тельных материалов, черной и цветной металлургии и по своей значимости приобретают широкое межотраслевое значение.

В Российской Федерации и за рубежом уделяется большое внимание созданию высокоэффективных энерготехнологических установок.

Энерготехнологическими установками называют комплексы энергетических и технологических агрегатов, тесно связанных между собой и состоящих из энергоблока, блока термической переработки топлива, блоков разделения и очистки получаемых продуктов. В таких установках, наряду с процессами чисто энергетическими (полное сжигание очищенных от вредных примесей горючего газа и полукокса, преобразование теплоты в работу), осуществляются и процессы технологические (газификация, пиролиз или коксование топлива).

Основным назначением энерготехнологических установок является максимально эффективное комплексное использование топлива как источника получения тепловой и электрической энергии и сырья для химической и нефтехимической промышленности, металлургии и других отраслей экономики при одновременном предотвращении загрязнения окружающей среды.

По виду топлива, используемого в качестве источника для производства тепловой и электрической энергии, энерготехнологические установки делят на два типа: энерготехнологические на органическом топливе (твердое, жидкое, газообразное) и атомные, в которых органическое топливо используется лишь как сырье для производства химической продукции. Тепловая энергия для термической переработки топлива, а также тепловая и электрическая энергия для энергоснабжения вырабатываются на ядерном горючем. В свою очередь, атомные энерготехнологические установки подразделяют на установки, потребляющие ядерное топливо, и установки, вырабатывающие дополнительное ядерное топливо, например плутоний и другие продукты деления.

В широком смысле к энерготехнологическим установкам относятся комплексы, в которых дополнительные технологические процессы переработки топлива радикально влияют на показатели и схему производства тепловой и электрической энергии, а энергетические процессы существенным образом меняют технологические показатели основной продукции.

Разработка эффективных методов комплексного использования топлива неразрывно связана с развитием энерготехнологии.

Энерготехнология – раздел науки, базирующийся на глубоких исследованиях кинетики и механизма соответствующих химических реакций, изучении физических процессов переноса теплоты и вещества при фазовых превращениях в реагирующих системах и на исследовании каче-

ственных физико-химических, а также экономических характеристик исходного топлива.

Энерготехнология имеет два главных практических направления. Первым является изыскание путей повышения эффективности использования органической и минеральной частей топлива, применяемого на электростанциях и в промышленной энергетике. Второе направление – создание интенсивных химико-энерготехнологических методов производства важных видов промышленной продукции (химическое сырье, строительные материалы и т. п.) при потреблении дешевого энергетического топлива, снижении их удельного расхода, а также использовании теплоты химических реакций.

Энерготехнологические системы использования топлива. Основной энерготехнологической системой повышения эффективности использования составных частей топлива (первое направление энерготехнологии) является так называемая простейшая система, в которой топливо перед сжиганием в котельной топке подвергается в определенных условиях термической переработке с получением высококалорийного газа и ценных жидких продуктов. Простейшая система применима при потреблении большинства твердых, жидких и газообразных видов топлива, однако ее назначение зависит от конкретных условий.

Такие простейшие схемы служат для получения жидких смол и газового бензина, содержащих ценные виды химического сырья; высококалорийного газа, содержащего компоненты так называемого сжиженного газа и непредельные углеводороды (олефины) – этилен, пропилен, бутилен; редких и рассеянных элементов: германия, вольфрама, урана, молибдена, тория, ванадия, титана и др.; цементного клинкера и других строительных материалов типа шлаковойлока, шлаковаты и т. п.

Энерготехнологические системы использования природного газа предусматривают его глубокую переработку с получением газовой серы, этана, гелия и других ценных компонентов.

Сочетание энергетике и технологии позволяет значительно полнее использовать энергию химических реакций и энергоресурсы, повысить качество продукта и производительность энерготехнологических агрегатов.

Энерготехнологические системы использования теплоты химических реакций. В современной химической технологии принципиальное значение имеет создание энерготехнологических процессов и систем, в которых использовалась бы теплота химических реакций.

Наиболее эффективными энерготехнологическими системами в химической промышленности являются системы крупнотоннажного производства аммиака, слабой азотной кислоты и карбамида.

В результате использования этих систем в производстве аммиака удельные расходы электроэнергии снизились почти в 8 раз (с 6840 до 900 МДж/кг); в установках производства карбамида на 40 % сократился расход пара, получаемого со стороны, на 35–40 % уменьшились удельные капитальные вложения, на 10 % снизилась себестоимость продукции; в производстве слабой азотной кислоты в несколько раз сократился расход электроэнергии, а также вырабатывается свыше 5 ГДж теплоэнергии, которая может быть передана другим потребителям.

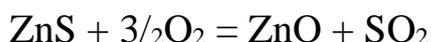
5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5.1. Определение лимитирующей стадии гетерогенного процесса обжига сульфида цинка

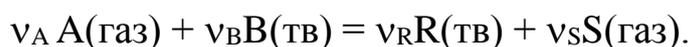
ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определение лимитирующей стадии гетерогенного процесса газ – твердое вещество методом сравнения экспериментальных и теоретических зависимостей степени превращения твердого реагента от времени путем обработки полученных данных на компьютере.

Задача рассматривается на примере обжига сульфида цинка:



с корректировкой измеренных данных на искажения, вносимые изменением концентрации O_2 в течение эксперимента. Возможна также обработка данных другой гетерогенной реакции типа:



ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Твердый реагент – сульфид цинка – помещают в реактор, через который продувается воздух. Протекание реакции контролируют по концентрации продукта – SO_2 – после слоя твердого компонента. Изменение концентрации SO_2 на выходе из слоя показано кривой 1 на рис. 5.1 при условии, что процесс протекает при неизменной концентрации кислорода C_{O_2} , равной, например, его содержанию в воздухе.

В действительности, вследствие расходования кислорода на реакцию, концентрация O_2 в слое меньше начальной и будет меняться во времени по мере изменения скорости превращения – пунктир на рис. 5.1. Соответственно из-за меняющейся концентрации O_2 по иному будет меняться и выход продукта SO_2 (кривая 2 на рис. 5.1). Скорость полного превращения $\tau_{\text{к.э}}$ в этом случае будет больше, чем $\tau_{\text{к}}$ при постоянной начальной концентрации O_2 .

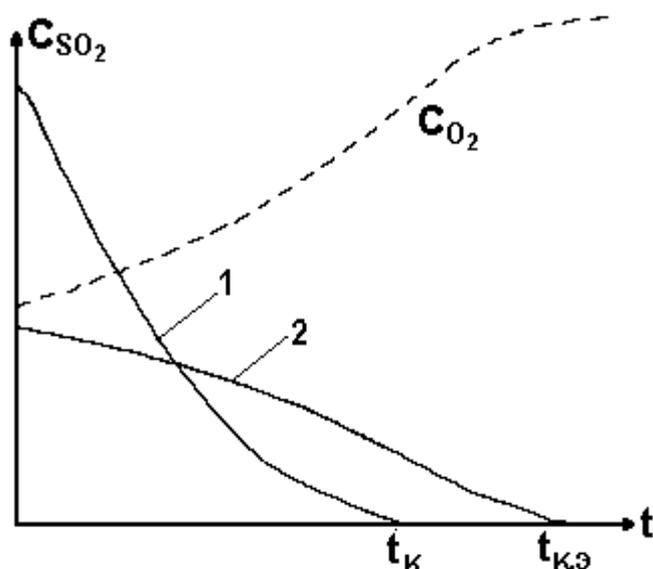


Рис. 5.1. Изменение концентрации продукта реакции газ – твердое (SO_2) при постоянной концентрации (1) и в эксперименте при изменяющейся в реакторе концентрации (пунктир) исходного реагента (O_2) в газе (2)

Для анализа процесса, т.е. определения режима его протекания: кинетического, внутри- или внешнEDIффузионного, необходимо экспериментальную зависимость $C(\tau)$ привести к зависимости, которую можно было бы получить при постоянной концентрации O_2 в реакторе (этого принципиально можно достичь, но при очень большой нагрузке по газу в реакторе, что практически трудно реализуемо).

РАСЧЕТНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Первичная обработка данных

Сглаживание экспериментальных точек – их описание уравнением, которое аппроксимировало бы экспериментальные точки гладкой кривой. Использована кусочно-непрерывная аппроксимация полиномом третьей степени. Весь интервал разбит на несколько участков. Они перекрываются одним интервалом измерений. Левая точка каждого участка закреплена (первая точка измерений на первом участке есть первая экспериментальная точка, предпоследняя точка первого участка есть первая точка на втором участке и т.д.). Экспериментальные точки на каждом интервале аппроксимируются полиномом третьей степени вида:

$$c = a_1\tau + a_2\tau^2 + a_3\tau^3. \quad (5.1)$$

Степень превращения твердого компонента X_B определяют как отношение количества образовавшегося SO_2 в момент времени τ к его общему количеству, полученному ко времени полного превращения ZnS – τ_k (прекращение выделения SO_2).

$$X_B = \frac{\int_0^{\tau} V_o - (\tau) d\tau}{\int_0^{\tau} V_o - (\tau) d\tau} = \frac{\int_0^{\tau} -(\tau) d\tau}{\int_0^{\tau} -(\tau) d\tau} \quad (5.2)$$

Концентрация $C_{и}$ исходного компонента (O_2) в процессе связана с концентрацией C продукта (SO_2) стехиометрическим соотношением:

$$C_{и} = C_o - 1,5C \quad (5.3)$$

или в общем виде

$$C_A = C_{A_o} - \frac{v_A}{v_S} C_S. \quad (5.4)$$

Корректировка на изменение концентрации O_2

Процесс в слое рассматриваем как протекающий в режиме смешения:

$$V_T n_o \frac{dX_B}{d\tau} = V_T W(C') = \nu \cdot V_o (C_o - C'), \quad (5.5)$$

где V_T – объем твердого материала;

n_o – количество реагента (ZnO) в единице твердого материала;

$W(C') = n_o \frac{dX_B}{d\tau}$ – скорость превращения твердого компонента;

C_o, C' – концентрация O_2 на входе в реактор и в слое твердого компонента (на выходе из слоя);

$\nu = v_A / v_B$ – стехиометрическое соотношение между газообразным и твердым реагентами (для окисления ZnS : $\nu = 1,5$).

Введем обозначения: время контакта $\tau = V_T / V_o$; безразмерная концентрация газообразного компонента $y = C' / C_o$ и приведем уравнение (5.5) к виду:

$$y = 1 - \nu \tau \frac{n_o}{C_o} \frac{dX_B}{d\tau} \quad (5.6)$$

Превращение протекает по первому порядку по кислороду:

$$n_o \frac{dX_B}{d\tau} = W(C') = K_H C' = K_H C_o y = W(C_o) y = n_o y \left(\frac{dX_B}{d\tau} \right)_o \quad (5.7)$$

Здесь $\left(\frac{dX_B}{d\tau}\right)_o$ определяет скорость изменения степени превращения твердого компонента при концентрации C_o . Используя последние преобразования в (5.6), получим

$$y = \left[1 + v\tau \frac{n_o}{C_o} \left(\frac{dX_B}{d\tau}\right)_o \right]^{-1}. \quad (5.8)$$

Из (5.6, 5.8) получим связь скоростей изменения X_B при концентрации O_2 начальной и текущей в реакторе:

$$\left(\frac{dX_B}{d\tau}\right)_o = \frac{\left(\frac{dX_B}{d\tau}\right)}{1 - v\tau \frac{n_o}{C_o} \left(\frac{dX_B}{d\tau}\right)}. \quad (5.9)$$

Это уравнение позволяет скорректировать экспериментальные данные на начальную концентрацию кислорода.

Область протекания процесса

Скорректированные данные позволяют определить область протекания процесса, сопоставляя экспериментальную зависимость $\alpha(\theta)$ с теоретическими (рис. 5.2). Здесь $\theta = \tau / \tau_k$ – относительное время реакции, τ_k – полное время превращения, определяемое также из эксперимента.

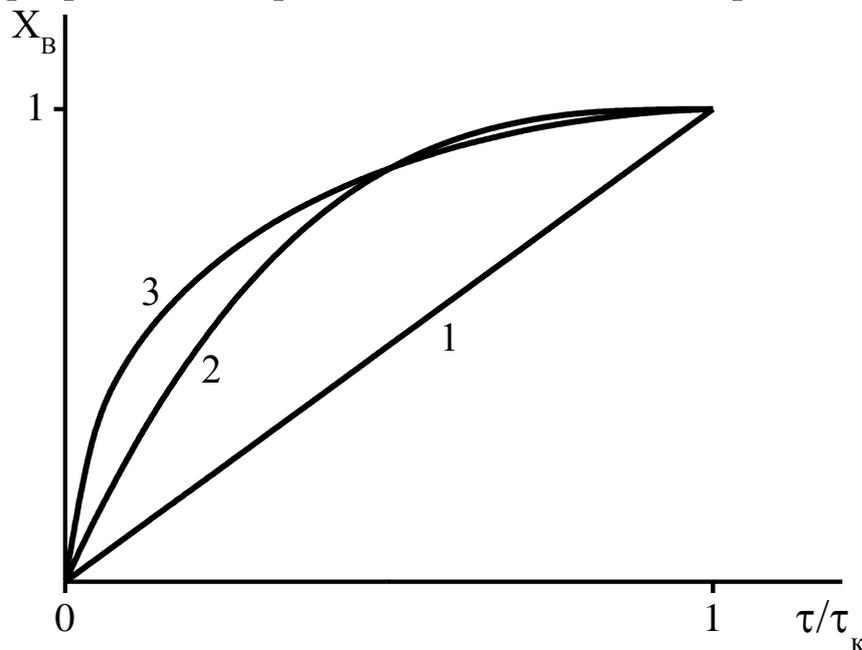


Рис. 5.2. Зависимость степени превращения X_B твердого компонента от относительного времени превращения τ/τ_k во внешнедиффузионной (1), внутридиффузионной (2) и кинетической (3) областях

Теоретические зависимости строятся по уравнениям:

кинетическая область:

$$X_B = 1 - (1 - \theta)^3; \quad (5.10)$$

внутридиффузионная область:

$$1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 1(1 - X_B) = \theta; \quad (5.11)$$

внешнедиффузионная область:

$$X_B = \theta. \quad (5.12)$$

Из сопоставления экспериментальных $X_{B,э}$ и расчетных $X_{B,р}$ данных определяют среднеквадратичное $\Delta_{кв}$ и среднеарифметическое $\Delta_{ар}$ отклонения:

$$\Delta_{кв} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_{B,э,i} - x_{B,р,i})^2}, \quad (5.13)$$

$$\Delta_{ар} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_{B,э,i} - x_{B,р,i}|, \quad (5.14)$$

где i – номер экспериментальной точки; N – число экспериментальных данных.

Исходные данные задаются в виде набора значений C_i – концентраций SO_2 (газообразного продукта S) и времени их измерения τ_i , причем τ_i задаются с постоянным интервалом. Вычисления производятся по уравнениям (5.1–5.3), (5.8–5.14). Экспериментальные точки аппроксимируют полиномом (5.1), используя метод наименьших квадратов.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

N – число экспериментальных точек (общее количество вводимых данных);

$\tau_э$ – полное время эксперимента (время полного превращения);

$C_{Si,э}$ – значения концентраций SO_2 или газообразного продукта S , измеренные через равные интервалы времени $\Delta\tau = \tau_к / (N - 1)$; конечное значение $C_N = 0$;

C_0 – начальная концентрация O_2 или газообразного реагента A , на которую производится перерасчет;

ν_A, ν_S – стехиометрические коэффициенты перед компонентами в стехиометрическом уравнении реакции;

$n = \nu_A / \nu_S$ – стехиометрическое соотношение между газообразными реагентом и продуктом (в обжиге ZnS $\nu_{O_2} / \nu_{SO_2} = 1,5$);

$\tau_{э,i}$ – время измерения;

$C_{S,i}$ – "сглаженные" значения измеренных концентраций газообразного продукта S (SO_2);

$X_{B,i}$ – степени превращения твердого реагента B (ZnO) в точках $\tau_{э,i}$;

τ_{oi} – время достижения C_i , если бы реакция протекала при концентрации C_o (последняя точка при $\tau_{ок}$ соответствует τ_k);

τ_{oi}/τ_k – относительное время превращения при C_o ;

$X_{теор}$ – степень превращения твердого компонента в кинетическом, внутри- и внешнедиффузионных режимах при значениях τ_{oi}/τ_k (уравнения 5.10–5.12);

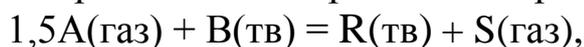
$\Delta_{кв}$, $\Delta_{ар}$ – среднеквадратичное и среднеарифметическое отклонения $X_{B,i}$ от $X_{теор}$ для всех режимов.

Результаты можно также просмотреть в графическом виде в координатах $C(\tau)$ и $X_B(\tau/\tau_k)$.

ЗАДАНИЯ

Задание № 1

Определить область протекания гетерогенного процесса



если начальная концентрация реагента A в газе равна 75 кмоль/м^3 , а время полного превращения реагента B составляет 20 мин.

В результате эксперимента установлено, что концентрация продукта S, по которому контролировалось протекание реакции, после реактора в зависимости от времени замера имеет значения:

τ , мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_S , кмоль/м ³	50	48	45	42	40	38	35	33	30	27	25

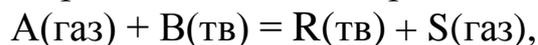
τ , мин	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
C_S , кмоль/м ³	23	20	17	15	13	10	8	5	3	0

Общее количество вводимых данных $N = 21$.

Примечание. Можно принимать $v_A = 0,5$ или 1.

Задание № 2

Определить область протекания гетерогенного процесса



если начальная концентрация реагента A в газе равна $0,98 \text{ кмоль/м}^3$, а время полного превращения реагента B составляет 70 мин.

В результате эксперимента установлено, что концентрация продукта S, по которому контролировалось протекание реакции, после реактора в зависимости от времени замера имеет значение:

τ , мин	0	5	10	15	20	25	30	35	40
C_S , кмоль/м ³	0,98	0,60	0,46	0,36	0,28	0,20	0,15	0,12	0,10

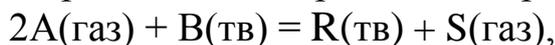
τ , мин	45	50	55	60	65	70
C_s , кмоль/м ³	0,09	0,05	0,02	0,01	0,005	0

Общее количество вводимых данных $N = 15$.

Примечание. Можно принимать $v_A = 0,5$.

Задание № 3

Определить область протекания гетерогенного процесса



если начальная концентрация реагента А в газе равна 0,2 кмоль/м³, а время полного превращения реагента В составляет 40 мин.

В результате эксперимента установлено, что концентрация продукта S, по которому контролировалось протекание реакции, после реактора в зависимости от времени замера имеет значения:

τ , мин	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
C_s , кмоль/м ³	0,10	0,08	0,06	0,05	0,048	0,045	0,04	0,036	0,032	0,028	0,024

τ , мин	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40
C_s , кмоль/м ³	0,02	0,017	0,014	0,011	0,008	0,006	0,004	0,002	0,001	0

Общее количество вводимых данных $N = 21$.

Примечание. Можно принимать $v_A = 0,5$; 1 или 1,5.

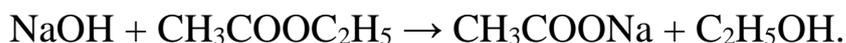
5.2. Реактор смешения периодического действия

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

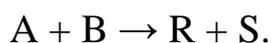
Изучение реактора смешения периодического действия и сравнение его эффективности с моделью РИС-П.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Исследование работы реактора смешения периодического действия осуществляется на основе определения скорости реакции омыления этилового эфира уксусной кислоты раствором щелочи:



Для удобства запишем эту реакцию в виде:



Реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$W_A = k C_A C_B, \quad (5.15)$$

где k – константа скорости химической реакции, дм³/(моль·мин);

A – щелочь, B – этилацетат.

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (5.16)$$

где $k_0 = 6,3 \cdot 10^{12}$, $E = 67,8$ кДж/моль.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Схема лабораторной установки представлена на рис. 5.3. Водный раствор щелочи смешивается с водным раствором этилового эфира уксусной кислоты в реакторе при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Начальная (C_{A0}) и текущие концентрации щелочи в реакторе (C_A) определяются кондуктометрически по электропроводности (χ) раствора. Затем по графику $C_A - F(\chi)$ находят соответствующие концентрации.

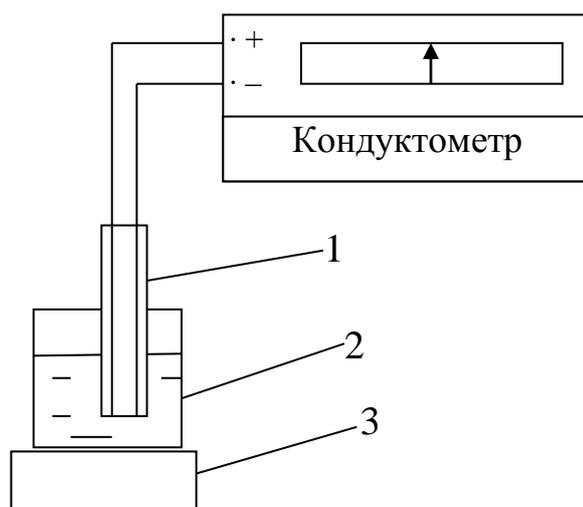


Рис. 5.3. Схема лабораторной установки: 1 – датчик электропроводности; 2 – реактор смешения; 3 – магнитная мешалка

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Проверить состояние лабораторной установки, включить и прогреть кондуктометр или другой измерительный прибор.

2. Согласно заданию преподавателя отобрать необходимое количество исходных реагентов. Влить в реактор отмеренный объем раствора этилацетата, включить магнитную мешалку, опустить в реактор измерительный датчик. Внести в реактор необходимое количество раствора щелочи и начать фиксировать электропроводность через определенные промежутки времени. По калибровочному графику определить концентрацию щелочи. Все полученные результаты занести в табл. 5.1.

3. Начальная концентрация раствора щелочи определяется в отдельном опыте по разбавлению водой. Значение электропроводности раствора пересчитать на концентрацию щелочи по калибровочному графику щелочь – вода.

4. По окончании работы выключить установку и отдельные приборы, закрыть регулировочные вентили, промыть реактор водой.

Экспериментальные данные

Время реакции, мин	Электропроводность раствора, χ , сим	Концентрация NaOH в реакторе, моль/дм ³
0		
0,5		
1		
1,5		
2		
2,5		
3		
...		

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

1. Согласно заданию рассчитайте время процесса, проводимого в идеальных условиях, необходимое для достижения заданной степени превращения X_A :

$$\tau_{x.p} = C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{W_A}. \quad (5.17)$$

2. Используя данные табл. 5.1, постройте график изменения концентрации щелочи во времени для реального реактора в координатах $C_A = f(\tau)$. Из графика найдите время, необходимое для достижения концентрации щелочи, соответствующей заданной степени превращения.

3. Сравните и обсудите время реакции, необходимое для достижения заданной степени превращения в реакторе, работающем в идеальных и реальных условиях.

4. Согласно заданию рассчитать объем реактора или количество реакторов (если объем реактора задан), необходимых для достижения заданной годовой производительности.

Пример расчета

В зависимости от режима работы цеха, участка и т.д. рассчитывают количество циклов работы реактора за сутки и за год (если цех работает в одну или две смены, то за сутки можно выполнить только целое количество циклов; если цех работает непрерывно, то количество циклов может быть дробным). Количество циклов в сутки и в год рассчитывается по формулам (5.18) и (5.19):

$$n_{ц/сут} = \frac{\tau_{ч/см} n_{см}}{\tau_{ц}}, \quad (5.18)$$

$$n_{ц/г} = n_{ц/сут} N_{сут/г}, \quad (5.19)$$

где $\tau_{ч/см}$ – количество рабочих часов в смену;

$n_{см}$ – количество рабочих смен цеха в сутки;

$N_{сут/г}$ – количество рабочих суток в году;

$\tau_{ц}$ – время рабочего цикла, рассчитываемое по формуле:

$$\tau_{ц} = \tau_{хр} + \tau_{всп}, \quad (5.20)$$

где $\tau_{всп}$ – вспомогательное время;

$\tau_{хр}$ – время химической реакции в реальном реакторе.

Если известен внутренний объем одного реактора и коэффициент его заполнения, рассчитывают реакционный (заполненный) объем реактора V_p , м³

$$V_p = V_{\text{реак}} K_3, \quad (5.21)$$

где K_3 – коэффициент заполнения реактора (берется наиболее часто в пределах 0,5–0,8 в зависимости от свойств реакционной смеси).

Для простой необратимой реакции типа $aA + bB = rR + sS$ количество полученного за один цикл продукта R в выбранном (заданном) объеме реактора рассчитывают как

$$П_{ц} = V_p C_{A0} X_A \frac{r}{a} M_R, \quad (5.22)$$

где $П_{ц}$ – производительность реактора за один цикл работы;

C_{A0} – начальная концентрация щелочи в реакторе;

X_A – степень превращения NaOH;

M_R – масса 1 моль (1 кмоль) продукта R (в данной работе C_2H_5OH);

a, r – коэффициенты перед A и R в уравнении реакции.

Рассчитывают годовую производительность одного реактора $П_{п/г}$:

$$П_{п/г} = П_{ц} n_{ц/г}. \quad (5.23)$$

Рассчитывают количество реакторов N_p , необходимых для обеспечения требуемой производительности цеха:

$$N_p = \frac{P_2}{P_{p/2}}, \quad (5.24)$$

где P_2 – годовая производительность цеха (из задания).

Последовательность расчета может быть другой в зависимости от задания.

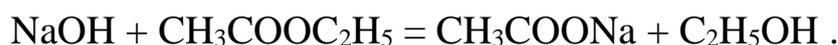
5.3. Каскад реакторов смешения непрерывного действия

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

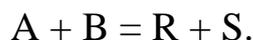
Изучение работы реального каскада реакторов смешения и сравнение эффективности его работы с КРИС-Н.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Исследование процесса работы проточного реактора смешения и каскада реакторов идеального смешения осуществляется на основе определения скорости реакции омыления этилового эфира уксусной кислоты раствором щелочи:



Для удобства запишем эту реакцию в виде:



Реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$W_A = kC_A C_B, \quad (5.25)$$

где k – константа скорости химической реакции, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$;
 A – NaOH; B – $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (5.26)$$

где $k_0 = 6,3 \cdot 10^{12}$; $E = 67,8$ кДж/моль,

$$C_A = C_{A0}(1-X_A), \quad (5.27)$$

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}X_A, \quad (5.28)$$

$$C_{A0} = \frac{C_{Aн} V_A}{V_A + V_B} \text{ и } C_{B0} = \frac{C_{Bн} V_B}{V_A + V_B}, \quad (5.29)$$

где $C_{Aн}$ – концентрация щелочи до момента смешения растворов, моль/дм³;

$C_{Bн}$ – концентрация этилацетата до момента смешения растворов, моль/дм³;

V_A – объемный расход потока раствора щелочи, мл/мин;

V_B – объемный расход потока раствора этилацетата, мл/мин.

Начальную и текущие концентрации вещества A в реакторах опре-

деляют кондуктометрически по электропроводности (χ) растворов, на основании которой по графику $C_A = F(\chi)$ находят соответствующие концентрации.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Схема лабораторной установки представлена на рис. 5.4. Исходные реагенты подаются в реактор P_1 из емкостей E_A (раствор щелочи) и E_B (раствор этилацетата).

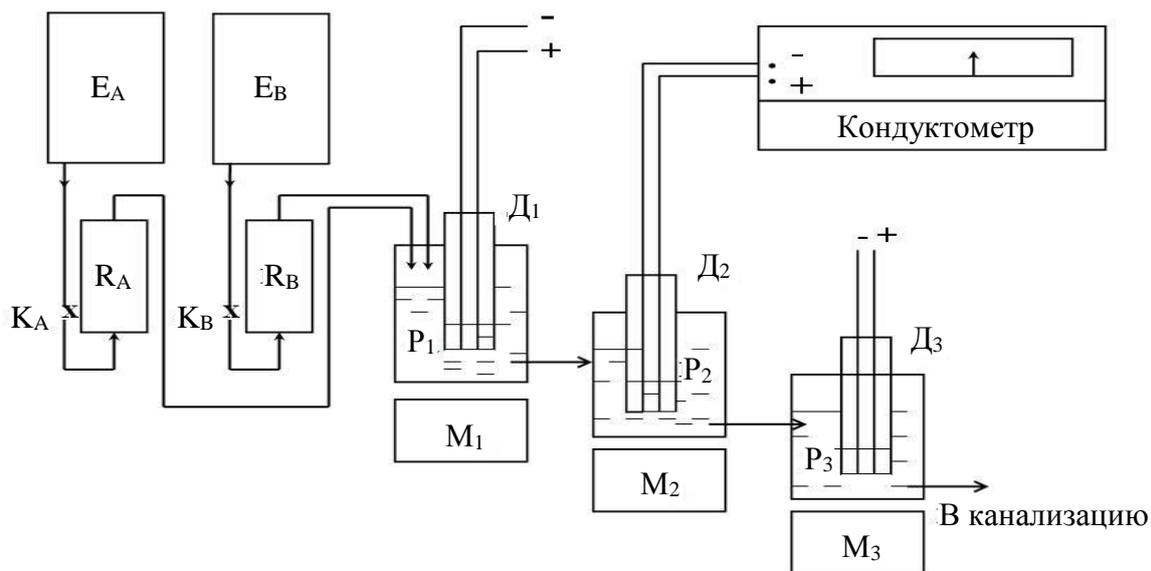


Рис. 5.4. Схема лабораторной установки: R_A , R_B – ротаметры; K_A , K_B – вентили регулирования расхода; E_A – емкость для раствора щелочи; E_B – емкость для раствора этилацетата; P_1 , P_2 и P_3 – реакторы смешения; D_1 , D_2 и D_3 – датчики электропроводности; M_1 , M_2 и M_3 – магнитные мешалки

Необходимый расход каждого раствора (соотношение потоков) устанавливается по показаниям ротаметров R_A и R_B при помощи регулировочных вентилях K_A и K_B (калибровочные графики расхода находятся на щите установки).

Измерение концентрации щелочи осуществляется кондуктометрически по изменению сопротивления раствора в реакторах P_1 , P_2 и P_3 при помощи датчиков электропроводности D_1 – D_3 . Для перемешивания растворов используются магнитные мешалки M_1 – M_3 .

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Проверить состояние лабораторной установки.
2. Согласно заданию преподавателя (общего объемного расхода жидкой фазы и соотношения объемов растворов щелочь/этилацетат) рассчитать расходы каждого из реагентов и определить по графику соответствующую

ющие им показания ротаметров.

3. Регулируемыми вентилями расхода K_A и K_B установить требуемый расход реагентов и тщательно поддерживать его в течение всего эксперимента.

4. Включить магнитные мешалки по мере заполнения реакторов раствором, установить необходимый режим перемешивания.

5. Периодически измерять электропроводность растворов в реакторах до достижения постоянных значений, которые пересчитываются по калибровочному графику на концентрацию щелочи и заносятся в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Экспериментальные данные

Номер реактора	Объемный расход растворов, мл/мин		Концентрация щелочи в реакторах (C_A), моль/л	Степень превращения щелочи (X_A)
	щелочи	этилацетата		
1			$C_{A0} =$	
2			$C_{A1} =$	
3			$C_{A2} =$	
			$C_{A3} =$	

6. В отдельном реакторе (стакане) приготовить смесь раствора щелочи и воды в соотношении, соответствующем смеси щелочь/этилацетат. Замерить электропроводность полученного раствора и по калибровочному графику определить начальную концентрацию щелочи C_{A0} . Полученные результаты занести в табл. 5.2

7. По окончании работы закрыть регулировочные вентили, выключить магнитные мешалки и промыть реактор водой.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

1. По формуле (5.26) рассчитайте значение константы скорости при рабочей температуре процесса.

2. Рассчитайте среднее время пребывания частиц в реакторах каскада лабораторной установки:

$$\bar{\tau}_i = \frac{V_p}{V_o}, \quad (5.30)$$

где V_p – реакционный объем лабораторного реактора (300 мл);

V_o – суммарный объемный расход реакционной смеси в лабораторной работе ($V_o = V_A + V_B$), мл/мин.

3. Используя формулы (5.25, 5.27, 5.28), рассчитайте степень превращения щелочи на выходе из первого реактора КРИС-Н, решив уравне-

ние (5.31) относительно X_{A1} :

$$\bar{\tau}_1 = \frac{C_{Ao} X_{A1}}{W_{A1}} = \bar{\tau}_i. \quad (5.31)$$

4. Полученное значение X_{A1} используется для расчета следующих реакторов:

$$\bar{\tau}_2 = \frac{C_{Ao} (X_{A2} - X_{A1})}{W_{A2}}, \quad (5.32)$$

$$\bar{\tau}_3 = \frac{C_{Ao} (X_{A3} - X_{A2})}{W_{A3}}. \quad (5.33)$$

5. Обсудить полученные результаты.

5.4. Реактор вытеснения

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение реактора вытеснения, работающего в стационарном режиме, и сравнение эффективности его работы с РИВ.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Лабораторная установка состоит из реактора вытеснения 7, представляющего собой стеклянную трубку длиной ~10 м и внутренним диаметром 6 мм (рис. 5.5). По мере прохождения реагентов через реактор концентрация щелочи и этилацетата уменьшается.

Для измерения концентрации гидроксида натрия по длине реактора он снабжен гребенкой с трехходовыми кранами 1–6. Для измерения концентрации щелочи на входе в реактор краном 8 реакционную смесь направляют, минуя реактор, в измерительную ячейку 9, снабженную электродами. Концентрация щелочи определяется по электропроводности раствора из калибровочного графика. Электропроводность раствора в ячейке 9 измеряется кондуктометром АКК-201, состоящим из преобразователя измерительного 10, микроамперметра 11 и потенциометра КСП-2 12.

Исходные реагенты подаются в реактор через ротаметры 13 (для этилацетата или воды) и 14 (для щелочи), с помощью которых устанавливается заданный расход веществ из емкостей 15, 16 и 17.

Из емкости 15 поступает раствор гидроксида натрия концентрацией 0,2 моль/л, из емкости 16 – дистиллированная вода, из емкости 17 – раствор этилацетата. Подача реагентов в реактор осуществляется созданием давления в емкостях 15, 16, 17 сжатым воздухом, поступающим от компрессора 19. Давление в емкостях (не более 0,4 атм) поддерживается на

постоянном уровне с помощью редуктора 18.

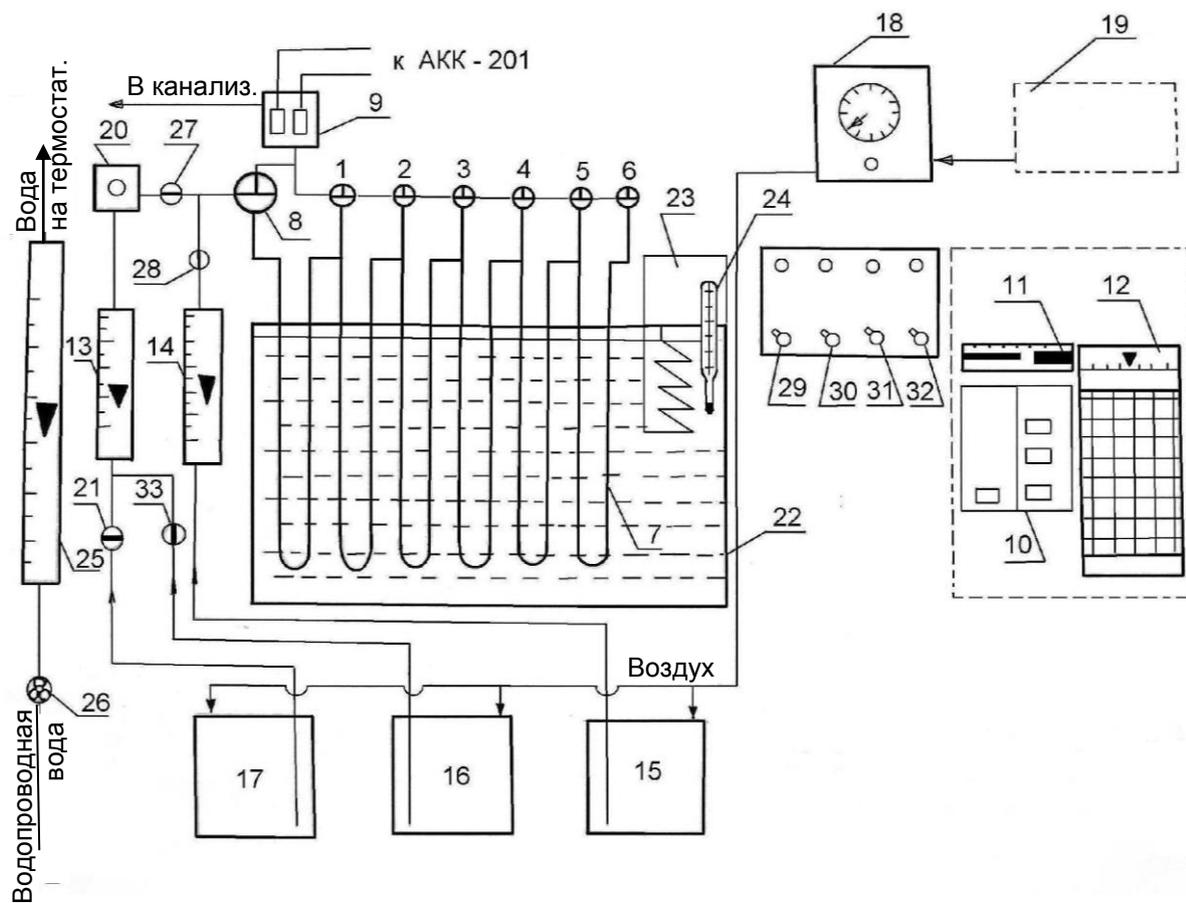


Рис. 5.5. Схема лабораторной установки исследования реактора вытеснения: 1–6 – трехходовые краны; 7 – реактор вытеснения; 8, 21, 27, 28, 33 – краны; 9 – измерительная ячейка, снабженная электродами; 10 – преобразователь измерительный; 11 – микроамперметр; 12 – потенциометр КСП-2; 13 – ротаметр для этилацетата или воды; 14 – ротаметр для щелочи; 15 – емкость для гидроксида натрия; 16 – емкость для дистиллированной воды; 17 – емкость для раствора этилацетата; 18 – редуктор для поддержания постоянного давления в емкостях; 19 – компрессор; 20 – устройство для введения шприцем определенного количества щелочи; 22 – термостат; 23 – блок термостатирования; 24 – контактный термометр; 25 – ротаметр; 26 – кран; 29, 30, 31, 32 – тумблеры

Реактор вытеснения помещен в термостат 22 с блоком термостатирования 23. Заданная температура в термостате устанавливается контактным термометром 24. Для охлаждения термостата в блок термостатирования подается водопроводная вода через ротаметр 25 и кран 26.

С целью изучения функций распределения времени пребывания установка снабжена устройством 20 для введения шприцем определенного

количества щелочи при создании импульсного возмущения.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Подготовка установки к работе:

а) включить концентратомер кондуктометрический АКК-21. Для этого:

- преобразователь измерительный 10 поставить на контроль, нажав кнопку "контроль";

- включить тумблер 31;

б) создать давление в емкостях 15, 16, 17 в пределах $0,2 \div 0,4$ ат. Для этого:

- закрыть вентиль на редукторе 18;

- закрыть вентиль на ротаметрах 13, 14 и краны 27, 28, 21, 33;

- включить тумблером 30 компрессор 19;

в) включить термостатирование реактора. Для этого:

- контактным термометром 24 установить заданную преподавателем температуру (не более 40°C);

- краном 26 подать воду через ротаметр 25 с расходом 30 делений в блок термостатирования 23;

- тумблером 29 включить блок термостатирования.

Если по заданию преподавателя работа выполняется при комнатной температуре, то пункт (в) опускается.

2. Порядок проведения работы при определении параметров процесса в реакторе вытеснения:

а) направить реакционную смесь в измерительную ячейку 9, минуя реактор. Для этого:

- кран 8 поставить в положение ;

- кран 1 поставить в положение ;

б) через ротаметр 13 подать дистиллированную воду, для этого:

- открыть краны 27 и 33;

- вентилем ротаметра 13 установить расход воды, соответствующий расходу раствора этилацетата;

в) через ротаметр 14 подать раствор щелочи, для этого:

- открыть кран 28;

- вентилем ротаметра 14 установить заданный расход щелочи;

г) переключить преобразователь – измерительный 10 с "контроля" на диапазон измерений 10^{-2} и через определенный промежуток времени зафиксировать с помощью микроамперметра 11 начальную концентрацию щелочи;

д) направить реакционную смесь в измерительную ячейку 9 через реактор 7. Для этого:

- кран 1 поставить в положение ;

- краны 2 - 6 поставить в положение ;

- кран 8 поставить в положение .

При таком положении кранов реагенты будут проходить в измерительную ячейку через кран 1.

е) через ротаметр 13 подать раствор этилацетата. Для этого:

- закрыть кран 33;

- открыть кран 21;

- проверить показания ротаметров 13 и 14, если они изменились, то установить заново заданные расходы этилацетата и щелочи;

ж) через определенный промежуток времени зафиксировать с помощью микроамперметра 11 концентрацию щелочи на выходе из реактора вытеснения N1 (номер крана соответствует номеру реактора);

з) зафиксировать концентрацию щелочи на выходе из реактора N2. Для этого:

- кран 2 поставить в положение .

- кран 1 поставить в положение . Чтобы не нарушить режим движения реагентов в реакторе, изменение положения кранов должно проводиться именно в такой последовательности, а не наоборот;

- проверить показания ротаметров 13 и 14;

к) в зависимости от задания по аналогии с пунктом (з) измеряют концентрацию щелочи на выходе из реакторов 3, 4, 5, 6.

3. Отключение установки после проведения работы:

а) промыть реактор дистиллированной водой, для этого:

- закрыть вентиль ротаметра 14;

- закрыть кран 21 и открыть кран 33;

- кран 8 должен стоять в положении , кран, соответствующий промываемому реактору, в положении , а остальные краны реактора в положении .

- через ротаметр 13 установить максимальный расход воды и промыть реактор до установления на шкале микроамперметра 11 нуля;

б) отключить тумблеры 29, 30, 31;

в) закрыть вентиль на ротаметре 13 и краны 26, 27, 28, 33.

Полученные данные заносятся в табл. 5.3.

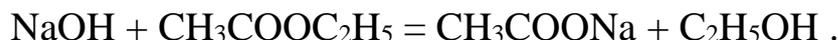
Таблица 5.3

Экспериментальные данные

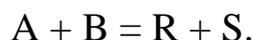
Номер точки	Длина реактора l , мм	Объемный расход растворов, л/ч		Электропроводность раствора	Концентрация щелочи в реакторе C_A , моль/л	Степень превращения щелочи X_A
		щелочи	этилацетата			

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для исследования работы реактора вытеснения в нем проводится реакция омыления этилацетата щелочью:



Для удобства запишем эту реакцию в виде:



Реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$W_A = kC_A C_B , \quad (5.34)$$

где k – константа скорости химической реакции, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин})$;
 A – NaOH; B – $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

$$k = k_0 \exp(-E/RT) , \quad (5.35)$$

где $k_0 = 6,3 \cdot 10^{12}$; $E = 67,8$ кДж/моль.

Степень превращения гидроксида натрия рассчитывается по уравнению:

$$X_A = \frac{\Delta C_A}{C_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} , \quad (5.36)$$

где ΔC_A – количество прореагировавшей щелочи, моль/л;

C_{A0} – начальная концентрация щелочи, моль/л, замеряется на входе в реактор с помощью кондуктометра;

C_A – концентрация щелочи в конкретной точке реактора вытеснения, моль/л.

Степень превращения этилацетата определяется по уравнению:

$$X_B = \frac{\Delta C_B}{C_{B0}} , \quad (5.37)$$

где ΔC_B – количество прореагировавшего этилацетата, ($\Delta C_B = \Delta C_A$);

C_{B0} – начальная концентрация этилацетата, моль/л.

$$C_{B0} = \frac{C_{Bн} V_B}{V_0} , \quad (5.38)$$

где $C_{Bн}$ – концентрация этилацетата в исходном растворе; V_B – объемный расход этилацетата; $V_0 = V_A + V_B$ – объемный расход реакционной смеси.

Степень превращения гидроксида натрия в реакторе идеального вытеснения (РИВ) рассчитывается по уравнению (5.39) или (5.40):

$$X_{A_{\text{РИВ}}} = \frac{kC_{A_0}\bar{\tau}}{1 + kC_{A_0}\bar{\tau}} \quad (\text{если } C_{A_0} = C_{B_0}), \quad (5.39)$$

$$X_{A_{\text{РИВ}}} = \frac{C_{B_0}e^n - C_{B_0}}{C_{B_0}e^n - C_{A_0}} \quad (\text{если } C_{A_0} \neq C_{B_0}), \quad (5.40)$$

$$\text{где } n = k\bar{\tau}(C_{B_0} - C_{A_0}); \quad (5.41)$$

k – константа скорости реакции;

$\bar{\tau}$ – время пребывания реагентов в РИВ.

Выражения (5.39) и (5.40) получены из уравнения (2.77) путем его интегрирования и решения относительно X_A .

Время пребывания реагентов в РИВ определяется по уравнению:

$$\bar{\tau} = \frac{V_p}{V_o}. \quad (5.42)$$

Объем реактора вытеснения V_p рассчитывается по уравнению:

$$V_p = \frac{\pi d^2 l}{4}, \quad (5.43)$$

где d – внутренний диаметр реактора, равный 6 мм;

l – длина реактора.

Эффективность работы исследуемого реактора вытеснения можно оценить по уравнению:

$$\mathcal{E} = \frac{X_A}{X_{A_{\text{РИВ}}}}. \quad (5.44)$$

Полученные экспериментальные и теоретические результаты представить графически в виде зависимости степени превращения реагента A от длины реактора. Провести обсуждение результатов.

5.5. Анализ работы и управление производством азотной кислоты

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является изучение основных понятий и свойств ХТС; определение причин, вызвавших нарушение технологического режима производства и восстановление регламентного режима химико-технологического процесса (управление технологическим режимом химико-технологической системы) на примере производства азотной кислоты.

ОПИСАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА

Функциональная схема производства азотной кислоты представлена на рис. 5.5.

Технологические процессы протекают под давлением, для чего в подсистеме компрессии воздух сжимается турбокомпрессором до давления 0,73 МПа. Отходящие газы после абсорбции имеют, естественно, меньшее давление. Их нагревают, сжигая природный газ. Это необходимо для каталитического восстановления оставшихся оксидов азота.

Высокая температура (700 °С) и повышенное остаточное давление (0,5 МПа) отходящих газов обеспечивают их необходимый энергетический потенциал, чтобы в газовой турбине превратить его в механическую энергию и полностью обеспечить привод воздушного турбокомпрессора. Такое самообеспечение энергией делает производство азотной кислоты энерготехнологической системой. В ней не потребляется энергия со стороны.

Упрощенная (для выполнения лабораторной работы) технологическая схема производства азотной кислоты представлена на рис. 5.6. В нее включены устройства, обеспечивающие задачи управления технологическим процессом, предусмотренные программой-тренажером.

На этой схеме показаны управляющие органы (вентили, задвижки), меняющие технологические потоки и потоки теплоносителей и позволяющие воздействовать на режим работы отдельных аппаратов и ХТС в целом.

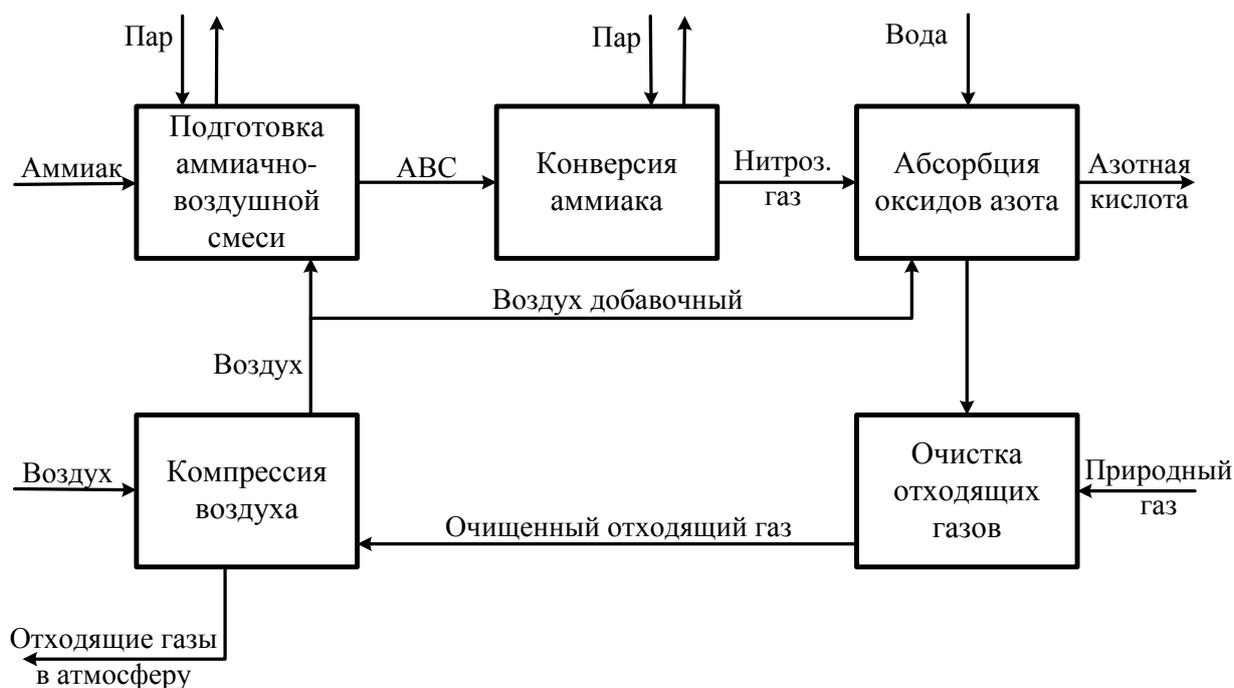


Рис. 5.5. Функциональная схема производства азотной кислоты

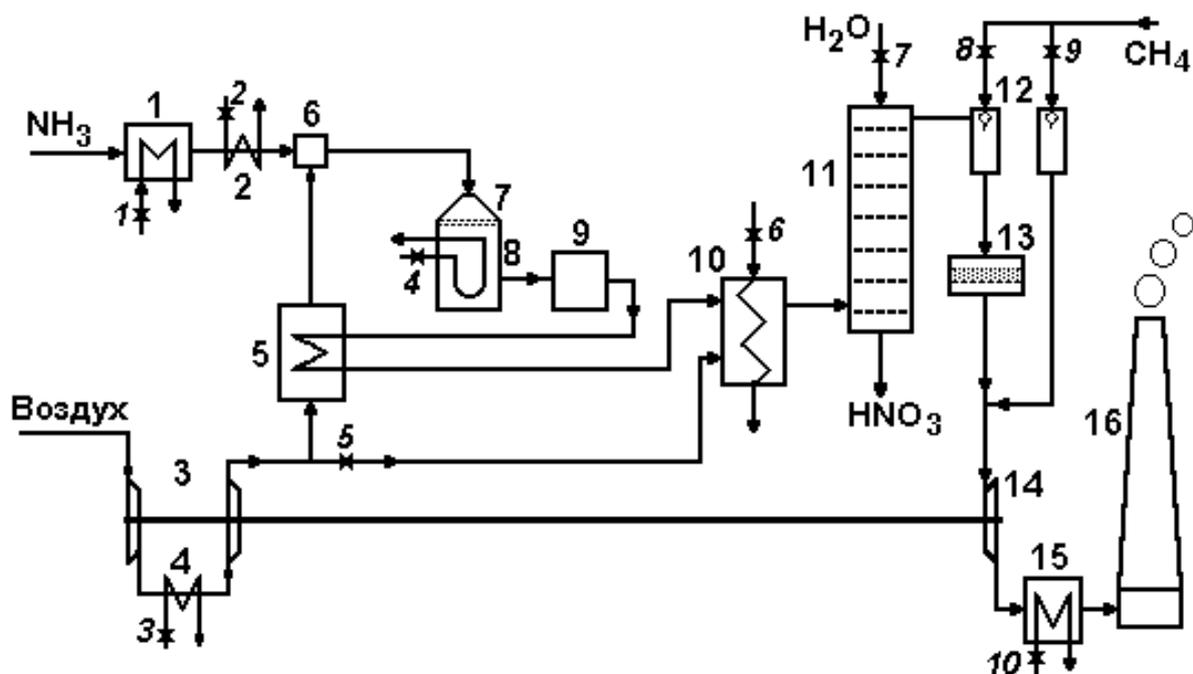


Рис. 5.6. Технологическая схема производства азотной кислоты
(курсивом обозначены номера регуляторов)

Технологические аппараты:

- 1 – испаритель NH_3 ;
- 2 – нагреватель NH_3 ;
- 3 – компрессор;
- 4 – холодильник воздуха;
- 5 – теплообменник;
- 6 – смеситель;
- 7 – реактор окисления NH_3 ;
- 8 – котел-утилизатор;
- 9 – окислитель;
- 10 – конденсатор;
- 11 – абсорбционная колонна;
- 12 – горелки;
- 13 – реактор очистки газов;
- 14 – турбина;
- 15 – экономайзер.

Регуляторы (▶◀) и их действие:

- 1 – подача греющего пара на испарение аммиака;
- 2 – подача греющего пара на подогрев испаренного аммиака;
- 3 – подача воды на промежуточное охлаждение воздуха в компрессоре;
- 4 – подача химически очищенной воды в котел-утилизатор реакционного узла;
- 5 – подача добавочного воздуха на охлаждение нитрозных газов;
- 6 – подача охлажденной воды в холодильник-конденсатор;
- 7 – подача воды на орошение абсорбционной колонны;
- 8 – подача природного газа на нагрев отходящих газов перед реактором каталитической очистки;
- 9 – подача природного газа на подогрев отходящих газов перед турбиной;
- 10 – подача химически очищенной воды в экономайзер узла очистки нитрозных газов.

Подсистемы, показанные на рис. 5.5, включают следующие аппараты технологической схемы (рис. 5.6):

Подготовка аммиачно-воздушной смеси: испаритель аммиака 1, нагреватели аммиака 2 и воздуха 5, смеситель аммиака с воздухом 6.

Компрессия воздуха: воздушный турбокомпрессор 3, газовая турбина 14, холодильник воздуха 4.

Конверсия аммиака: реактор 7, котел-утилизатор 8.

Абсорбция оксидов азота: холодильник-конденсатор 10, абсорбционная колонна 11.

Очистка отходящих газов: горелки природного газа 12, реактор каталитической очистки 13, экономайзер 15.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ УПРАВЛЕНИЯ

На рис. 5.6 показана технологическая схема производства азотной кислоты и обозначены все технологические аппараты. Режимы аппаратов заранее определены как "нормальные". Запуск программы осуществляется из файла "Lab_OXT" или "Trenet". Дальше при выполнении лабораторной работы руководствоваться текстом на экране монитора. При нормальной работе агрегата азотной кислоты на экране монитора появляется бегущая строка "**режим нормальный**". Через некоторое время вносятся изменения в режим, и появляется сигнализация "**нарушение режима**" с информацией: в каком узле произошло нарушение, параметры процесса в этом узле и "нормальные" значения параметров. В реальных условиях производства управление процессом осуществляется (автоматически или вручную) поворотом штурвала задвижки, вентиля и т.д. по принципу "открывать-закрывать" или "больше-меньше". Производственный принцип управления процессом положен в основу управления моделью-тренажером.

На схеме указаны регуляторы некоторых потоков, с помощью которых можно изменять режим отдельных аппаратов и технологических узлов. В нормальном состоянии значение регулирующего воздействия равно 1, при ином значении происходит нарушение режима. Интервал изменения регулирующего параметра 0–2.

После сигнала о нарушении режима требуется определить регулятор (указать его номер) и провести его корректировку (ввести коэффициент его изменения). Возможно, потребуются корректировать режим не одним регулятором. После ввода воздействий устанавливается новый режим. Если он совпадает с нормальным с определенной точностью, то корректировка заканчивается. Иначе предлагается продолжить восстановление режима.

После завершения работы определяется число попыток и производится оценка действий. Допускается не более 10 попыток. На выполнение работы отводится до 10 минут.

КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ПАРАМЕТРЫ

- U – общее количество поступающего воздуха, м³/ч;
 U_B – количество поступающего в смеситель воздуха, м³/ч;
 $U_{амм}$ – количество поступающего в смеситель аммиака, м³/ч;
 L – количество воды, идущей на орошение абсорбера;
 T_B – температура воздуха в холодильнике компрессора (140–180 °С);
 $T_{в.см}$ – температура воздуха на входе в смеситель;
 $T_{амм}$ – температура аммиака после испарителя (140–180 °С);
 $T_{авс}$ – температура аммиачно-воздушной смеси (220–250 °С);
 $T_{конв}$ – температура конверсии аммиака (890–920 °С);
 $T_{н.г}$ – температура нитрозных газов перед абсорбером (40–70 °С);
 $T_{о.г}$ – температура отходящих газов на входе в реактор очистки (350–430 °С);
 $T_{турб}$ – температура отходящих газов перед турбиной (690–710 °С);
 $C_{амм}$ – концентрация аммиака в смеси (10–11 об.‰);
 $C_{а.к}$ – концентрация продукционной азотной кислоты (> 55 %);
 $C_{отх}$ – концентрация нитрозных газов после абсорбера (< 0,15 об.‰);
 P – давление воздуха, МПа;
 $P_{к.у}$ – давление пара в котле-утилизаторе узла конверсии (12–14 атм);
 $P_{экон}$ – давление пара в экономайзере отходящих газов.

5.6. Определение ионообменной способности катионообменной смолы

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Исследование процесса умягчения воды методом ионного обмена. Экспериментальное определение динамической обменной емкости катионита КУ-2 или сульфогля. Расчет числа рабочих фильтров ионообменной установки на основе экспериментальных данных и заданной производительности.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Лабораторная работа выполняется на установке, схема которой представлена на рис. 5.7.

1. Исследуемую воду заливают в делительную воронку 1 ионообменной установки и пропускают через слой катионита 2 в капельном режиме. Количество воды в приемной колбе 3 должно составить 100 мл. Затем подставляют другую колбу.

2. Определяют концентрацию солей жесткости в исходной воде, а затем в обработанной воде. Для этого пипеткой отбирают 50 мл воды и переносят ее в коническую колбу. Добавляют приблизительно 3 мл аммиачного буферного раствора и индикатор хромоген черный (на кончике стеклянной палочки). После этого титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода фиолетовой окраски раствора в синюю. Полученные данные за-

носят в табл. 5.4.

3. Пропускание воды через ионит продолжают, согласно заданию преподавателя, либо до проскока поглощаемого иона через ионит, либо до выравнивания концентрации иона на входе и выходе ионита.

4. Рассчитывают содержание солей жесткости в воде, мг-экв/л:

$$C = \frac{0,1 K V_{Tp} 1000}{V_1}, \quad (5.45)$$

где K – поправочный коэффициент к титру трилона Б; V_{Tp} – объем трилона Б, пошедшего на титрование, мл; V_1 – объем титруемой пробы (50 мл).

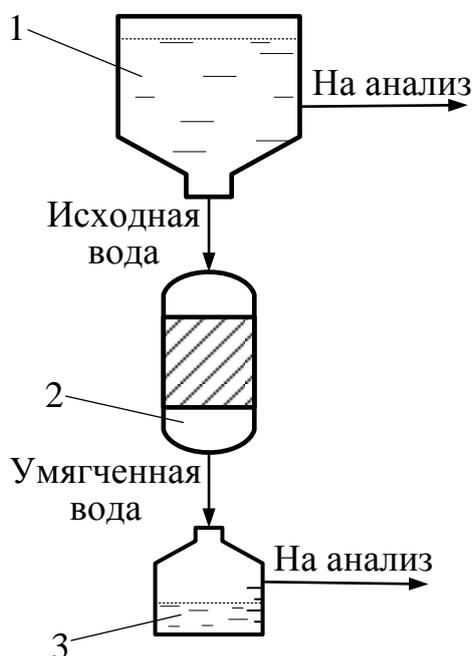


Рис. 5.7. Схема лабораторной установки умягчения воды:

- 1 – дозатор исходной воды (делительная воронка);
- 2 – катионообменный фильтр; 3 – сборник умягченной воды

Таблица 5.4

Экспериментальные данные процесса умягчения воды

Величина	Общий объем обработанной воды $V_в$, мл						
	0	100	200	300	400	500	...
Объем трилона $V_{тр}$, мл							
C , мг-экв/л							
$C_0 - C$, мг-экв/л							

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

По данным табл. 5.4 строят график $(C_o - C) = f(V_e)$ (рис. 5.8). Горизонтальной прямой **а-б** усредняют точки, соответствующие практически полному поглощению соли жесткости. Вертикальную прямую **б-в** проводят в месте резкого увеличения количества прошедших через катионит ионов (ДОЕ), либо в точке, где $C_o - C$ будет стремиться к нулю (ПДОЕ).

Площадь прямоугольника **а-б-в-г** характеризует количество поглощенной соли, мг-экв:

$$N_{\text{экв}} = V_e (C_o - C). \quad (5.46)$$

Нисходящая ветвь кривой характеризует проскок ионов через ионит.

Таким образом, динамическая емкость, определенная на опыте, будет равна, мг-экв/л:

$$E_{\text{оп}} = \frac{N_{\text{экв}}}{V_{\text{ион}}}, \quad (5.47)$$

где $V_{\text{ион}}$ – объем ионита (задает преподаватель).

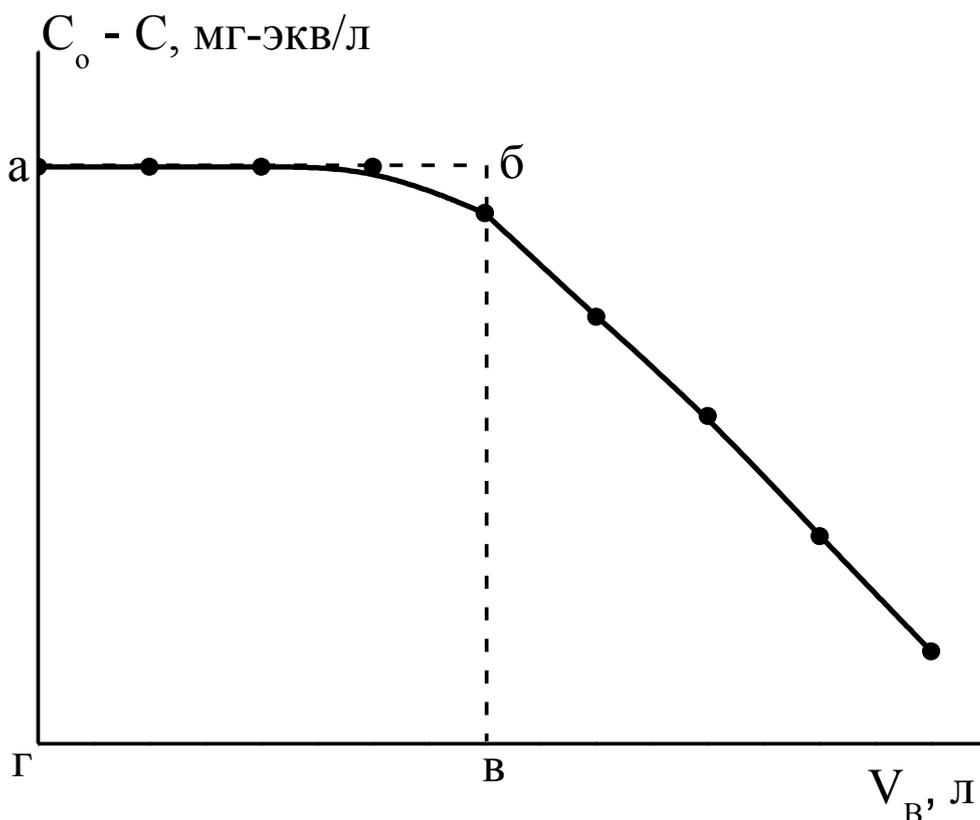


Рис. 5.8. График для расчета динамической обменной емкости ионитов

Расчет промышленной установки

Находим объем катионита в промышленных фильтрах, м³:

$$W_H = \frac{\alpha Q_{сут} C_o}{n E_{дин}}, \quad (5.48)$$

где α – коэффициент, учитывающий расход воды на собственные нужды установок (принимают 1,10–1,35);

$E_{дин}$ – динамическая обменная емкость ионита ($E_{дин} = E_{оп}$);

n – число циклов работы фильтра в сутки (принимаем равным 1);

$Q_{сут}$ – суточная производительность установки (задает преподаватель).

Динамическая обменная емкость ионита, мг-экв/л, также может быть вычислена по уравнению:

$$E_{дин}^* = \alpha_{э} \gamma E_{полн} - 0,5 q C_o, \quad (5.49)$$

где $\alpha_{э}$ – коэффициент эффективности, зависящий от расхода воды (составляет 0,85 – 0,92);

γ – коэффициент для учета снижения обменной способности Н-катионита по Na^+ или K^+ по сравнению с обменной способностью по катионам жесткости (равен 0,8–0,9);

q – удельный расход осветленной воды на отмывку 1 м³ катионита (равен 10 м³/м³);

$E_{полн}$ – полная обменная способность ионита:

КУ-1: 600 г-экв/м³;

КУ-2: 1600 г-экв/м³.

Отношение динамической обменной способности, найденной на опыте, к рассчитанному значению характеризует эффективность работы установки:

$$КПД = \frac{E_{дин}}{E_{дин}^*}. \quad (5.50)$$

По данным табл. 5.5 выбираем размеры фильтра.

Таблица 5.5

Варианты размеров фильтра

Вид размера	Номер варианта					
	I	II	III	IV	V	VI
D , м	1,0	1,5	2,0	2,6	3,0	3,4
h , м	2,0	2,0	2,5	2,5	2,5	2,5

При высоте загрузки катионита h суммарная площадь катионитовых фильтров будет равна:

$$\sum F_H = \frac{W_H}{h} . \quad (5.51)$$

Рассчитываем площадь одного фильтра, м²:

$$F_1 = \frac{\pi D^2}{4} . \quad (5.52)$$

Тогда число рабочих фильтров равно:

$$n = \frac{\sum F_H}{F_1} . \quad (5.53)$$

Скорость фильтрации воды при нормальном режиме, м/ч:

$$W = \frac{Q_{\text{сут}}}{24 \sum F_H} . \quad (5.54)$$

Значение W должно находиться в пределах 5–20 м/ч.

5.7. Электрокоагуляционная очистка воды

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение методов удаления из воды мелкодисперсных и коллоидных частиц. Экспериментальное определение оптимальных условий осветления воды и расчет производительности и времени непрерывной работы промышленной электрокоагуляционной установки.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ КРАСИТЕЛЕЙ

Процесс осветления растворов красителей на установках с растворимыми электродами состоит из анодного растворения электродов, образования большого количества хлопьевидного осадка гидроксида металла (по объему до 20 % раствора), на поверхности которого сорбируется краситель и часть продуктов деструкции красителя, их осаждения или выноса скоагулированных частиц на поверхность вследствие пенной флотации. На эффективность осветления воды и характер удаления образующихся осадков влияют: плотность тока, напряжение, время обработки, вид и концентрация красителя в обрабатываемой воде и т.д.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Лабораторная электрокоагуляционная установка (рис. 5.9) состоит из напорной емкости 1, из которой очищаемый раствор самотеком через регулировочный вентиль 2 и ротаметр 3 направляется в электрокоагуляционную камеру 4 емкостью 400 мл и далее, минуя узел отбора проб 6, уходит в канализацию через слив 7. Камера электрокоагуляционной установ-

ки работает в режиме вытеснения, содержит два алюминиевых или железных электрода 5 с известной рабочей поверхностью (см. информацию на установке).

В нижней части реактора предусмотрен вентиль 11 для слива отработанного раствора и промывки реактора.

Регулировка силы тока осуществляется с помощью выпрямителя 8. Сила тока и напряжение на электродах измеряются амперметром 9 и вольтметром 10.

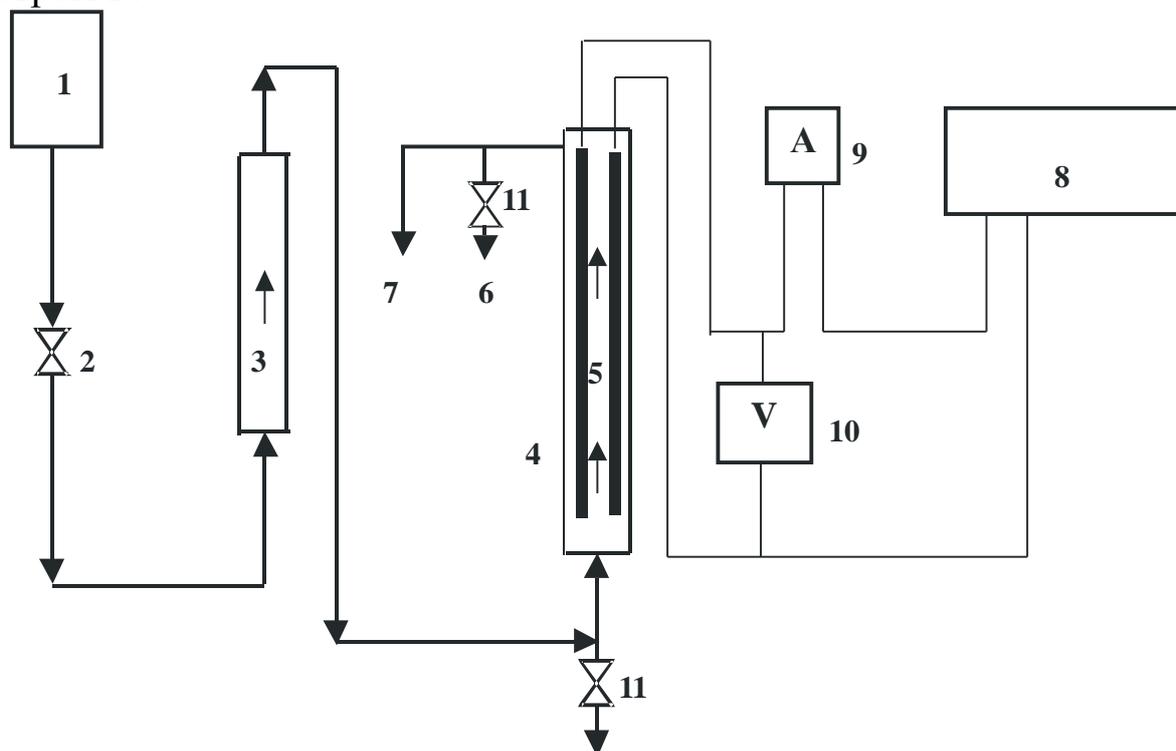


Рис. 5.9. Схема лабораторной электрокоагуляционной установки:

- 1 – напорная емкость с очищаемым раствором; 2 – регулировочный вентиль; 3 – ротаметр; 4 – электролизер; 5 – железные или алюминиевые электроды; 6 – линия отбора проб; 7 – слив отработанного раствора; 8 – выпрямитель; 9 – выносной амперметр; 10 – выносной вольтметр; 11 – запорные краны на сливах отработанного раствора

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Проверить наличие исследуемого раствора в напорной емкости. Она должна быть заполнена минимум на 2/3 объема. В состав очищаемого раствора входит около 1 г/л хлористого натрия для улучшения электропроводности раствора и уменьшения возможности пассивации электродов.

2. Включить фотоколориметр КФК-2 (или любой другой, используемый для измерения оптической плотности растворов) предварительно ознакомившись с инструкцией работы на приборе, прогреть его в течение 15 минут. Во время прогрева кюветное отделение держать открытым.

3. Открыть кран 2, заполнить электролизер 4 исследуемым раствором, установить заданный расход раствора по ротаметру.

4. Отобрать примерно 50 мл исследуемого раствора (до очистки) и проанализировать его на содержание красителя.

5. Включить выпрямитель 8 и установить силу тока по амперметру 9 согласно заданию.

6. Через промежуток времени, соответствующий $1,5-2\tau_{cp}$, отобрать 30–40 мл очищаемого раствора.

$$\tau_{cp} = \frac{V_p}{V_o}, \quad (5.55)$$

где τ_{cp} – среднее время пребывания раствора в аппарате, мин;

V_p – объем электролизера, равный 400 мл;

V_o – объемный расход очищаемого раствора, мл/мин.

7. Фильтрованием через бумажный фильтр отделить раствор от осадка и проанализировать его на содержание красителя.

8. По окончании работы вывести ток на 0, выключить выпрямитель, закрыть кран 2, слить раствор из реактора через кран 11.

9. Рассчитать степень очистки раствора от красителя при каждом значении силы (плотности) тока, используемого для обработки раствора.

$$X_{оч} = \frac{C_n - C_k}{C_n}, \quad (5.56)$$

где C_n, C_k – начальная и конечная концентрации красителя в воде.

Плотность тока в электролизере рассчитывается по формуле:

$$i = \frac{I}{S_{ан}}, \quad (5.57)$$

где I – сила тока в электролизере;

$S_{ан}$ – поверхность анода экспериментальной установки, м².

10. Все экспериментальные данные свести в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Экспериментальные данные

Объемный расход V_o , мл/мин	Плотность тока i , А/м ²	Сила тока I , А	Напряжение U , В	Время электролиза τ , мин	Оптическая плотность раствора		Концентрация красителя в растворе, г/л		Степень очистки $X_{оч}$
					D_n	D_k	C_n	C_k	

11. По полученным данным строится график зависимости степени

очистки $X_{оч}$ от силы тока I (или плотности тока i) в электролизере, выбирается оптимальное значение силы (плотности) тока.

ПОРЯДОК РАБОТЫ НА ФОТОКОЛОРИМЕТРЕ КФК-2

1. Ополоснуть, а затем заполнить одну из кювет объемом 10 мл дистиллированной водой. Кювету поставить в дальний от исследователя держатель.

2. В ближний держатель установить кювету с исследуемым раствором. Перед заполнением кювету ополоснуть исследуемым раствором минимум 1 раз.

3. Установить светофильтр, соответствующий максимальному поглощению для исследуемого раствора.

4. В световой поток поместить кювету с водой и закрыть крышку кюветного отделения.

5. Ручками "ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ" и "УСТАНОВКА "ГРУБО" и "ТОЧНО" установить 0 по шкале оптической плотности.

6. Ручкой на передней части колориметра переместить в световой поток кювету с исследуемым раствором.

7. Замерить оптическую плотность раствора по шкале D .

8. По калибровочному графику $D = f(C)$ определить концентрацию красителя в растворе.

9. По окончании работы все кюветы промыть дистиллированной водой.

10. Выключить КФК-2.

Расчет промышленной установки

Расчет промышленной установки сводится к определению общего объема электродного отделения или его производительности при известных габаритных размерах и отстойной части, а также необходимых конструктивных и электрических параметров.

Данные для расчета (заданные и полученные в результате эксперимента): сила тока I , А; объемный расход воды V_o , м³/ч; степень очистки $X_{оч}$.

Последовательность расчета:

1. Объем флотокамеры:

$$V_k = B L H, \quad (5.58)$$

где B , L , H – соответственно ширина, длина и высота камеры (м) берутся из табл. 5.7 согласно заданию преподавателя.

$$H = h_1 + h_2 + h_3, \quad (5.59)$$

где h_1 – высота электродов, равная 1 м;

h_2 – высота раствора над электродами (0,3–0,5 м);

h_3 – слой шлама (раствора под электродами) (0,4–0,5 м).

Таблица 5.7

Варианты размеров электрокоагуляционной камеры

Вид размера	Номер варианта					
	1	2	3	4	5	6
Длина L , м	1,0	1,5	1,5	2,0	2,0	2,5
Ширина B , м	2,0	2,0	2,5	2,5	3,0	3,0

2. Число пластин электродов n , размещенных в установке шириной B :

$$n = \frac{B - 2d + C}{P + C}, \quad (5.60)$$

где d – зазор между крайними пластинами (краями пластин) и стенками камеры, равный 50–100 мм;

C – зазор между пластинами электродов, равный 15–20 мм;

P – толщина пластин (6–10 мм).

3. Активная поверхность электродов S_A , м²:

$$S_A = (n - 1)(L - 2d)h_1, \quad (5.61)$$

4. Сила тока в электролизере I , А:

$$I = i_{opt} S_A, \quad (5.62)$$

где i_{opt} – экспериментальная оптимальная плотность тока, А/м².

5. Эффективная площадь (сечение), электрокоагуляционной камеры S' , м²:

$$S' = S - S_{эл} = LB - n(L - 2d)P, \quad (5.63)$$

где S – общая площадь электролитической камеры, м²;

$S_{эл}$ – площадь (сечение) камеры, занимаемая электродами, м².

6. Линейная скорость движения сточной воды, поступающей на очистку U , м/ч:

$$U = \frac{V_o}{S'_{экс}}, \quad (5.64)$$

где $S'_{экс}$ – эффективная площадь (сечение) экспериментальной установки, м²;

V_o – объемный расход очищаемого раствора в экспериментальной установке, м³/ч.

7. Рассчитывается часовая и суточная производительность установки

Π_u , м³/ч и $\Pi_{сут}$, м³/сут:

$$\Pi_u = U S', \quad (5.65)$$

8. Суммарная масса электродов m_{Me} , кг:

$$m_{Me} = V_{эл} \rho_{Me} = n(L - 2d) P h_1 \rho_{Me}, \quad (5.66)$$

где $V_{эл}$ – общий объем электродов, м³;

ρ_{Me} – плотность металла электродов ($\rho_{Fe} = 7870$ кг/м³; $\rho_{Al} = 2720$ кг/м³).

9. Масса металла, растворяющаяся при электролизе, кг:

$$m'_{Me} = m_{Me} k_1, \quad (5.67)$$

k_1 – коэффициент использования материала электродов равный 0,8–0,9.

10. Количество металла, переходящего в 1 м³ раствора, г/м³:

$$m_p = k_{Me^{3+}} K Y, \quad (5.68)$$

где K – коэффициент выхода по току, равный 0,5–0,95 (на практике определяется экспериментально, для железных электродов при обработке воды с рН = 3–5 близок к 100 %);

Y – удельное количество электричества, А·ч/м³;

$k_{Me^{3+}}$ – электрохимический эквивалент, г/(А·ч), рассчитываемый по формуле:

$$k_{Me^{3+}} = \frac{M_{Me}}{n F}, \quad (5.69)$$

где M_{Me} – молярная масса металла;

n – число электронов, передаваемое в электродном процессе;

F – число Фарадея (26,8 А·ч).

Удельное количество электричества Y находится из уравнения:

$$Y = \frac{Q}{V_p} = \frac{I \tau}{V_p} = \frac{I}{V_o'}, \quad (5.70)$$

где Q – количество электричества (А·ч), прошедшее через электролизер за время процесса;

V_o' – объемный расход раствора, очищаемого в промышленном электролизере, м³/ч ($V_o' = \Pi_u$).

11. Срок службы электродной системы, сут:

$$\tau_c = \frac{1000 m'_{Me}}{m_p \Pi_{сут}}, \quad (5.71)$$

где $\Pi_{сут}$ – суточная производительность установки, м³/сут.

12. Объем отстойной части, м³:

$$V_{отс} = \Pi_{ч} \tau_{осв}, \quad (5.72)$$

где $\Pi_{ч}$ – часовая производительность установки, м³/ч; $\tau_{осв}$ – продолжительность осветления, определяемая экспериментально и равная обычно 0,3–0,75 ч.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

6.1. Химические процессы

6.1.1. Гомогенные химические процессы

1. Понятие о химическом процессе, их классификация.
2. Характеристика и скорость гомогенных химических процессов. Кинетические уравнения.
3. Способы интенсификации гомогенных химических процессов.
4. Влияние температуры, давления, концентрации реагентов и продуктов на равновесный выход продукта (равновесную степень превращения реагента).

6.1.2. Каталитические процессы

1. Каталитические процессы, их классификация, общие представления о катализе.
2. Технологические характеристики твердых катализаторов.
3. Основные стадии и кинетические особенности гетерогенно-каталитических процессов.

6.1.3. Гетерогенные процессы

1. Понятие и классификация гетерогенных некаталитических процессов, их общие особенности.
2. Характеристика скорости гетерогенного некаталитического процесса и его отдельных стадий (химические реакции, диффузионные стадии).
3. Дать понятия выражениям «кинетическая область», «диффузионная область» и «переходная область» гетерогенного процесса.
4. Способы интенсификации гетерогенных некаталитических процессов.
5. Характеристика гетерогенных некаталитических процессов в системе газ – твердое вещество. Кинетические модели, используемые для их описания.
6. Модель с фронтальным перемещением зоны реакции. Характеристика

стадий, их кинетика и способы интенсификации.

7. Вывод уравнения скорости гетерогенного процесса газ – твердое вещество и его анализ.

8. Понятие лимитирующей стадии химического процесса.

9. Способы определения лимитирующей стадии.

6.2. Химические реакторы

6.2.1. Реактор идеального смешения периодического действия

1. Требования, предъявляемые к химическим реакторам.

2. Классификация химических реакторов и режимов их работы.

3. Понятие моделирования и модели.

4. Понятия элементарного объема, элементарного промежутка времени.

5. Общее уравнение материального баланса химических реакторов.

6. Общее уравнение теплового баланса химических реакторов.

7. Конструкционные элементы реакторов смешения периодического действия.

8. Реактор идеального смешения периодического действия РИС-П: его характеристика и свойства. Условия идеальности.

9. Вывод уравнения материального баланса РИС-П.

10. Анализ уравнения теплового баланса РИС-П для различных тепловых режимов.

11. Методика выполнения лабораторной работы.

12. Методика расчета производительности РИС-П или количества реакторов, необходимых для получения заданной производительности.

6.2.2. Реактор идеального смешения непрерывного действия и каскад реакторов смешения

1. Сформулируйте допущения модели реактора идеального смешения непрерывного действия.

2. Каскад реакторов идеального смешения: характеристика, применение, допущения модели об идеальности.

3. Каковы основные причины отклонения от идеальности в реальных реакторах смешения?

4. Уравнение материального баланса реактора смешения непрерывного действия и его анализ.

5. Уравнения материального баланса каскада реакторов идеального смешения непрерывного действия и их анализ.

6. Расчет объема единичного реактора каскада.

6. Аналитический и графический методы расчета количества реакторов в КРИС-Н.

7. Сравнение эффективности работы проточных реакторов, работающих в изотермических условиях.

8. Уравнение теплового баланса реактора РИС-Н. Его анализ.
9. Методика выполнения лабораторной работы.

6.2.3. Реактор идеального вытеснения

1. Классификация химических реакторов и режимов их работы.
2. Реактор идеального вытеснения. Его характеристика и свойства.
3. Понятия элементарного объема и элементарного промежутка времени. Элементарный объем и элементарный промежуток времени в РИВ.
4. Уравнение материального баланса РИВ в общем виде и выраженное через параметры процесса, его анализ.
5. Вывод характеристического уравнения РИВ. Расчет объема РИВ.
6. Уравнения теплового баланса РИВ в общем виде и выраженные через параметры процесса для различных тепловых режимов.
7. Математическое описание РИВ с различными температурными режимами (политермическим, адиабатическим, изотермическим).
8. Причины отклонения от идеальности в реальном реакторе вытеснения.
9. Методика выполнения лабораторной работы.

6.3. Химико-технологическая система

1. Критерии оценки эффективности функционирования производства.
2. Основные понятия ХТС: элементы, связи, подсистемы.
3. Виды элементов ХТС.
4. Понятие технологического потока. Виды технологических потоков.
5. Виды связей ХТС.
6. Подсистемы ХТС. Состав и структура химического производства.
7. Модели ХТС: качественные и количественные.
8. Иконографические модели ХТС на примере производства аммиака.
9. Иерархическая структура ХТС. Ее анализ.
10. Анализ ХТС. Задачи, решаемые на стадии анализа ХТС.
11. Синтез ХТС. Задачи, решаемые на стадии синтеза ХТС.
12. Синтез ХТС. Концепция оптимального использования сырья.
13. Синтез ХТС. Концепция оптимального использования энергии.
14. Синтез ХТС. Концепция эффективного использования оборудования.
15. Синтез ХТС. Концепция минимизации отходов.
16. Анализ построения технологической схемы производства азотной кислоты.

6.4. Промышленная водоподготовка

1. Классификация природных вод и их характеристика.
2. Классификация примесей, содержащихся в воде.
3. Основные показатели качества воды, их определение.
4. Основные стадии водоподготовки, их краткая характеристика.
5. Удаление из воды грубодисперсных частиц. Аппаратурное оформление

процессов отстаивания.

6. Удаление из воды коллоидных примесей. Коагуляция, электрокоагуляция, электрофлотация и их аппаратурное оформление.

7. Фильтрование. Виды фильтров. Устройство самотечного фильтра.

8. Понятие жесткости воды, виды жесткости и способы ее определения. Физические и химические методы умягчения воды.

9. Метод ионного обмена, его использование для умягчения воды.

10. Физические методы деминерализации воды.

11. Физико-химические методы деминерализации воды.

12. Физические и химические методы дегазации воды.

13. Физические и химические методы обеззараживания воды.

14. Общие принципы и схемы организации промышленных систем оборотного водоснабжения.

15. Методика выполнения лабораторной работы.

7. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

По разделам «Химические процессы», «Химические реакторы» и «Химико-технологическая система»

1. Бесков, В.С. Общая химическая технология: учеб. для вузов / В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.

2. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Высш. шк., 1990. – 520 с.

3. Автоматизированная система расчетных работ в общеинженерных курсах по химической технологии / В.С. Бесков, М.Г. Давидханова, В.И. Царев. – М.: Рос. хим-технол. ун-т, 1997. – 78 с.

4. Расчет материальных балансов сложных химико-технологических систем: сборник задач / [Б.Т. Кунин и др.]; Иван. гос. хим. технол. ун-т. – Иваново, 2010. – 96 с.

По разделу «Энергетическая и сырьевая база химической промышленности»

1. Родионов, А.И. Техника защиты окружающей среды: учеб. для вузов / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. – М.: Химия, 1989. – 512 с.

2. Очистка и использование промышленных сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский [и др.] – М.: Химия, 1983. – 287 с.

3. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2003. – 528 с.

4. Абалонин, Б.Е. Основы химических производств: учеб. пособие для вузов / Б.Е. Абалонин, И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампиди; под ред. Б.Е. Абалонина. – М.: Химия, 2001. – 472 с.

5. Кульский, Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л.А. Кульский. – Киев: Наук. думка, 1980. – 564 с.

6. Возная, Н.Ф. Химия воды и микробиология: учеб. пособие для вузов / Н.Ф. Возная. – М.: Высш. шк., 1979. – 340 с.

По разделу «Химические производства»

1. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М.: Академкнига, 2003. – 528 с.

2. Основы химической технологии: учеб. для вузов / И.П. Мухленов [и др.] – М.: Высш. шк., 1991. – 463 с.

3. Прикладная электрохимия: учеб. для вузов / Р.И. Агладзе [и др.]; под ред. Н.Т. Кудрявцева. – М.: Химия, 1975. – 552 с.

4. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.

Учебное издание

Граждан Константин Владимирович, **Исаева** Вера Александровна,
Кунин Борис Тимофеевич и др.

Сборник лабораторных работ
по дисциплине
«Общая химическая технология»

для студентов направления
«Технологические машины и оборудование»

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 9.08.2017. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 10,93. Тираж 60 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7