

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ ПРИ
ВЫПОЛНЕНИИ ДОМАШНИХ ЗАДАНИЙ**

по курсам:

«Технология основного неорганического синтеза»,
«Технология минеральных удобрений»,
«Выбор и технико-экономическое обоснование
технологических схем и аппаратов»

*для студентов специальности 25.02
«Химическая технология неорганических веществ»*

Составитель **Л.Н.Морозов**

Иваново 2009

Составитель Л.Н.Морозов

УДК 66.01:658(076.1)

Методические указания по решению задач при выполнении домашних заданий по курсам: «Технология основного неорганического синтеза», «Технология минеральных удобрений» и «Выбор и технико-экономическое обоснование технологических схем и аппаратов» для студентов специальности 25.02 «Химическая технология неорганических веществ»/ Сост. Л.Н.Морозов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2009. – 76 с.

Издание включает контрольные вопросы и задачи для выполнения самостоятельных домашних заданий по курсам «Технология основного неорганического синтеза», «Технология минеральных удобрений» и «Выбор и технико-экономическое обоснование технологических схем и аппаратов». Рассмотрены подходы к решению предлагаемых задач: составлению материальных и тепловых балансов технологических процессов основной химии и оценки размеров химических реакторов на основании уравнений химической кинетики и массообмена, а также экономической оценки расчетных технических и мероприятий.

Предназначено для студентов очной и заочной форм обучения при выполнении ими домашних заданий и контрольных работ.

Табл.8. Библиогр.33 назв.

Рецензент: доктор технических наук, профессор **Л.Н. Овчинников**
(Ивановский государственный химико-технологический университет)

ВВЕДЕНИЕ

В учебном пособии представлены задачи для выполнения самостоятельных домашних заданий по курсам «Технология основного неорганического синтеза», «Технология минеральных удобрений», «Выбор и технико-экономическое обоснование технологических схем и аппаратов». Задачи построены на общих принципах расчета химико-технологических процессов: составлении материальных и тепловых балансов, и оценке размеров аппаратов, исходя из кинетики химической реакции, условий массо- и теплопереноса. Задания по курсу «Выбор и технико-экономическое обоснование технологических схем и аппаратов» предполагают также оценку альтернативных вариантов по натуральному или экономическому критерию эффективности. В тексте пособий даются примеры выполнения расчетных задач, отражающих реальные технологические процессы производств основной химии, которые включают как газовые гетерогенно-каталитические, так и солевые обменные реакции. Данные процессы, несмотря на большое различие в аппаратном оформлении, имеют общие подходы как при расчете материально-тепловых балансов, так и размеров реакторов.

Контрольные работы содержат два вопроса описательного характера и одну расчетную задачу. В первом вопросе предлагается рассмотреть физико-химические основы отдельного процесса данного раздела курса. Во втором вопросе рассматривается конкретная технологическая схема процесса, реализующая получение заданного продукта или полупродукта, и третий вопрос - технологический расчет отдельного химического процесса.

При выполнении расчетной части задания следует схематически представить рассматриваемый узел и аппарат, показать материальные и тепловые потоки, написать уравнения химической реакции. Применяемые для расчетов формулы следует привести в общем виде с расшифровкой символов. Справочные данные приводить с указанием размерности и литературного источника. При составлении и решении уравнений материального, теплового балансов, термодинамического равновесия и кинетики самое пристальное внимание сле-

дует обратить на размерность физических параметров, которые должны быть выражены в системе СИ. Ход вычислений должен сопровождаться комментарием, а в конце работы нужно привести список использованной литературы.

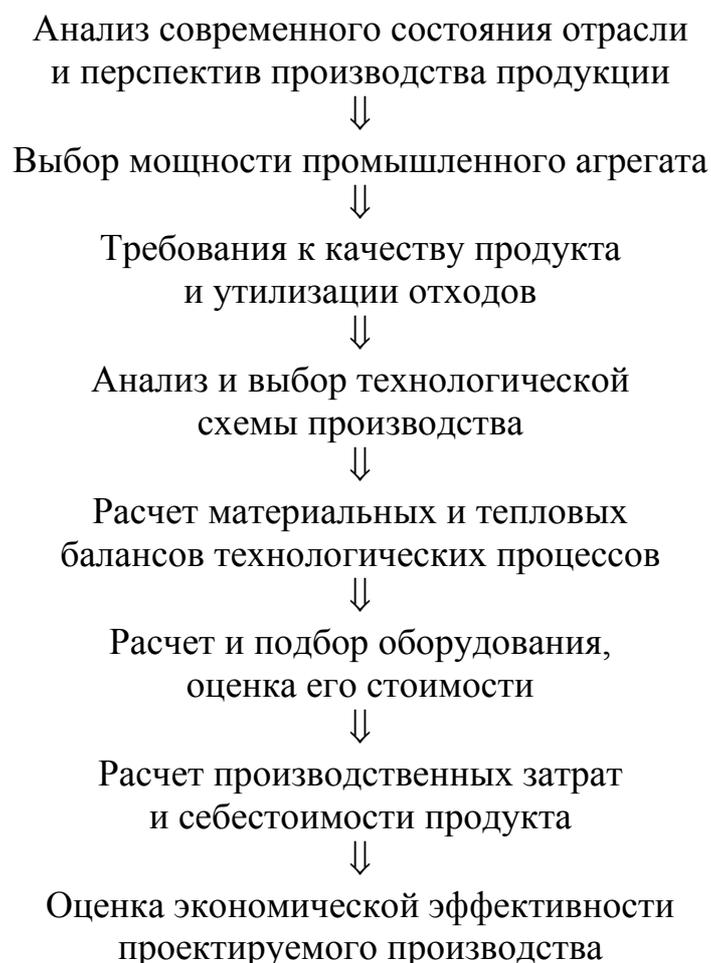
Таким образом, решение контрольной задачи проводится в следующей последовательности:

1. Написать уравнения химической реакции, на которой основывается рассматриваемый процесс.
2. Написать уравнения термодинамического равновесия и рассчитать равновесные и рабочие концентрации целевых веществ.
2. Составить и решить уравнения материального баланса процесса, результаты свести в таблицу.
3. Составить и решить уравнение теплового баланса, результаты свести в таблицу.
4. По кинетическому уравнению реакции и заданной производительности оценить необходимый объем катализатора или аппарата.
5. Провести сравнительную оценку альтернативных вариантов реализации расчетного процесса и сделать выводы.

1.Использование экономических критериев эффективности при выборе технологического процесса или схемы

1.1.Анализ альтернативных вариантов реализации химико-технологического процесса

Выбор оптимального варианта производства продукции в конечном итоге производится по экономическим критериям (себестоимость, прибыль, рентабельность и т.п.), хотя на отдельных этапах производственной иерархии пользуются и критериями, выраженными в натуральных единицах (объем выпуска продукции, степень использования сырья, энергоносителей и т.п.). Последовательность операций исследования экономической эффективности при проектировании химической установки или предприятия можно представить следующим образом:



Для полного расчета экономических показателей необходимы соответствующие данные, характеризующие как производственный процесс, так и конъюнктуру рынка (стоимость сырья, энергоносителей, вспомогательных материалов, отходов, фонд заработной платы, цены на продукт и т.д.). При расчете ожидаемого дохода следует учесть процентную ставку банковского кредита. В относительно коротких контрольных задачах данного пособия приводить столь подробные сведения не представляется возможным. Поэтому при расчете производительности, общих и средних затрат в задачах берется только часть реальной установки и оцениваются показатели только одного аппарата или небольшой части схемы. *Например*, текущие затраты - это энергозатраты на нагревание или охлаждение технологических потоков, а капитальные вложения - это оценочная стоимость только основного аппарата (теплообменник, реактор и т.п.). Детальный учет всех производственных факторов в большей мере отно-

сится к отдельным разделам конкретной экономики и принципиально не меняет сущности решаемых здесь технико-экономических задач.

При сопоставлении нескольких вариантов проектируемой установки в качестве первичной оценки удобно воспользоваться критерием **приведенных затрат** {ПЗ}:

$$\text{ПЗ} = \text{ТЗ} + E_n K,$$

здесь

ТЗ - текущие затраты, руб./год;

К - капитальные вложения, руб.;

E_n - нормативный коэффициент, год⁻¹.

Нормативный коэффициент в этой формуле отражает нормативный срок окупаемости капитальных вложений, который должен быть одинаков для сравниваемых вариантов. Минимальное значение приведенных затрат и характеризует для рассматриваемых условий лучший вариант реализации данного технологического узла.

1.2. Расчет оптимального объема выпускаемой продукции

При эксплуатации действующего производства предприятие регулирует подвижные производственные факторы в рамках имеющихся производственных мощностей, ориентируясь при этом на получение максимальной прибыли в расчетном временном интервале. Возможности для оптимизации здесь значительно уже, по сравнению с проектированием установки, но, тем не менее, они существуют и должны эффективно использоваться.

При определении оптимального объема выпуска продукции необходимо провести анализ зависимости производственных затрат предприятия от объема выпуска. Полные затраты включают стоимость сырья, энергоносителей, вспомогательных материалов, заработной платы, амортизационных отчислений, затрат на содержание помещений и т.д. Часть из них зависит от объема выпуска (переменные затраты), а часть практически не зависит (условно постоянные затраты). Показатели промышленных установок, выполняющих тождественные функции, существенно различаются по удельным затратам сырья и энергоноси-

телей и особенно при их эксплуатации не в проектных режимах. Законы изменения каждой из затратных статей довольно специфичны, и зависимость общих производственных затрат от объема выпуска продукта в целом не линейная. Она с приемлемой точностью может быть описана степенной функцией вида:

$$TC = \sum a_i q^{n_i},$$

здесь

TC - общие затраты, руб./год;
 q - объем выпуска продукции, т/год;
 a_i, n_i - параметры модели.

Оптимальный объем выпуска определяют из условия получения предприятием максимальной прибыли от реализации продукции при существующих ценах. Его величину рассчитывают путем исследования функции прибыли на экстремум. Для этого находят критические точки функции в области ее определения (производная функции равна нулю или не существует):

$$\frac{d PP}{d q} = 0,$$

здесь

PP - прибыль предприятия от реализации продукта, руб./год.

В свою очередь, прибыль определяются как:

$$PP = TR - TC,$$

здесь

$TR = p \cdot q$ - объем денежных поступлений от реализации продукта, руб./год;
 p - цена продукта, руб./т.

Производная функции общих затрат предприятия от объема выпуска продукта носит название **маржинальных** (предельных) **затрат** {MC - marginal cost}:

$$MC = \frac{d TC}{d q}.$$

Положение кривой маржинальных затрат (координаты “MC-q”) определяет объем выпуска продукта, обеспечивающий, при данной цене, максималь-

ную прибыль предприятия:

$$MC(q)=p.$$

Средние затраты {AC - average cost}, или себестоимость продукта, определяется как:

$$AC = \frac{TC}{q}.$$

Как правило, зависимость средних затрат от объема выпуска носит экстремальный характер, где положение минимума функции соответствует номинальному (проектному) режиму работы оборудования или предприятия в целом.

2. Расчет материальных балансов химико-технологических процессов

При решении материальных и тепловых балансов отдельных аппаратов или технологических схем возникают задачи разной степени сложности. Прежде всего, нужно определиться с неизвестными величинами, их количество определит размерность системы уравнений для математического описания данной схемы. Как правило, это балансовые уравнения по отдельным химическим элементам, общий баланс «приход-расход» по массе и теплоте, уравнения закона действующих масс, химической кинетики для отдельных маршрутов химической реакции и т.п. Важно, чтобы уравнения были независимыми, т.е. не выводились одно из другого. При составлении материальных балансов для химических процессов необходимо помнить закон эквивалентов: вещества реагируют друг с другом в количествах кратных их химическим эквивалентам, и в расчетах опираться на стехиометрические формулы рассматриваемых соединений.

В качестве примера^() рассмотрим процесс растворения бокситовой руды в водном растворе гидроксида натрия, имеющий место при получении глинозема по способу Байера (задание №4, ТМУ).*

Состав боксита задается обычно в пересчете на оксиды (мас.% или мас.д., p_i), например: $p_{Al_2O_3}$, $p_{Fe_2O_3}$, p_{SiO_2} , p_{H_2O} , мас.д.

^{)} Далее все примеры в пособии рассматриваются в контексте вариантов домашних заданий*

Пересчет состава производится через молярные массы соответствующих соединений. Так, формулу гидроксида алюминия можно представить в виде оксида алюминия и воды: $Al(OH)_3 \Leftrightarrow 1/2Al_2O_3 \cdot 3/2H_2O$. Поэтому при содержании гидроксида алюминия в образце - $p_{Al(OH)_3}$ пересчет на оксиды даст следующие значения концентраций:

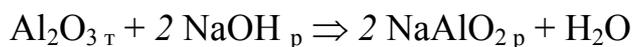
$$p_{Al_2O_3} = \frac{p_{Al(OH)_3} \cdot M_{Al_2O_3}}{2 \cdot M_{Al(OH)_3}}, \quad p_{H_2O} = \frac{3 \cdot p_{Al(OH)_3} \cdot M_{H_2O}}{2 \cdot M_{Al(OH)_3}}.$$

Поскольку в целом молекула вещества электронейтральна, количества эквивалентов основных и кислотных оксидов должны быть равными. Если в рассматриваемом образце имеется свободная вода (часто характеризуется влажностью вещества), общее ее содержание определится как сумма:

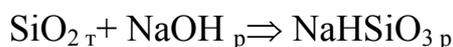
$$p_{H_2O(общ.)} = p_{H_2O(Al(OH)_3)} + p_{H_2O(своб.)}$$

При составлении материального баланса химического процесса вид влаги не имеет принципиального значения в плане его сходимости. Однако при проведении тепловых расчетов неправильное представление химического состояния воды может привести к серьезным ошибкам, поскольку теплоты образования рассматриваемых соединений с водой достаточно велики.

Оксид алюминия растворяется в щелочном растворе с образованием алюмината натрия:

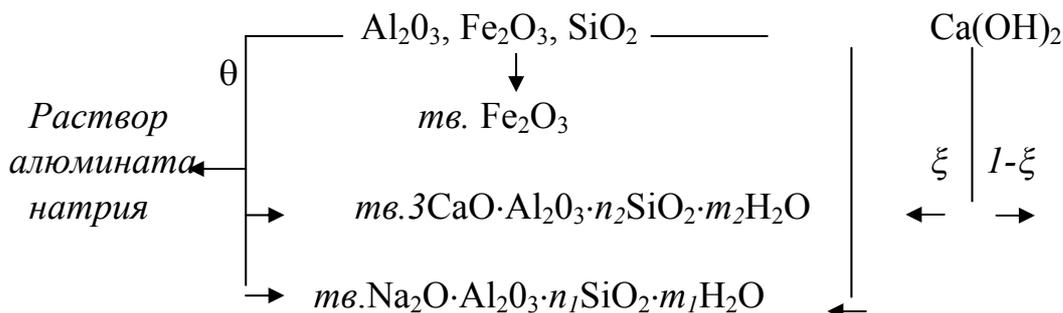


Оксид кремния растворяется по следующей реакции:



Оксид железа в щелочном растворе не растворяется. Наряду с этим, в данной системе образуются твердые соединения: гидроалюмосиликаты натрия - $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot n_1 SiO_2 \cdot m_1 H_2O$ и кальция - $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot n_2 SiO_2 \cdot m_2 H_2O$ (гидрогранат), стехиометрическое соотношение компонентов $\{n, m\}$ в которых зависит от условий проведения процесса. Источником кальция здесь является гидроксид кальция, который вводят в систему для удаления кремния в виде гидрограната и уменьшения потерь натрия с гидроалюмосиликатом натрия.

Схему перераспределения химических элементов при растворении бокситовой руды можно изобразить следующим образом:



здесь

θ - степень растворения боксита, д.е.;

ξ - доля растворившегося диоксида кремния, связанного в гидрогранате, д.е.

Таким образом, в твердой фазе присутствуют следующие соединения:

- нерастворившийся боксит, $\{1-\theta\}$;
- оксид железа, $\{\theta\}$;
- гидроалюмосиликат кальция, $\{\xi\}$;
- гидроалюмосиликат натрия, $\{1-\xi\}$.

Последовательность расчетных операций при составлении материального баланса процесса растворения (на 1 тонну боксита) можно представить следующим образом:

Приходные статьи баланса

1. Поступление щелочи (при избытке против стехиометрии полного растворения оксида алюминия - α , д.е.):

$$n_{щ} = \frac{1000 \cdot p_{Al_2O_3}}{M_{Al_2O_3}} \cdot 2 \cdot (1 + \alpha) \text{ кмоль } NaOH.$$

2. Поступление воды с раствором щелочи:

$$n_{в/щ} = \left(\frac{n_{щ}}{C_{щ}} \rho_{щ} - n_{щ} M_{NaOH} \right) \cdot \frac{1}{M_{H_2O}} \text{ кмоль } H_2O,$$

здесь

$C_{щ}$, $\rho_{щ}$ - концентрация, моль/л, и плотность, $кг/м^3$, щелочного раствора.

или с учетом воды, входящей в молекулу NaOH ($1/2Na_2O \cdot 1/2H_2O$):

$$n_{в/щ}^* = n_{в/щ} + n_{щ}/2, \text{ кмоль } H_2O$$

3. Поступление извести из расчета полного перевода растворившегося диоксида кремния в гидрогранат:

(стехиометрическая формула гидрограната– $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = 3 \cdot \frac{1000 \cdot p_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \theta \quad \text{кмоль Ca(OH)}_2.$$

Расходные статьи баланса

Твердая фаза

1. Нерастворившийся боксит:

$$G_6 = 1000 \cdot (1 - \theta) \quad \text{кг.}$$

2. Гидроалюмосиликат кальция (ГАСК- гидрогранат):

$$n_{\text{зак}} = \frac{1000 \cdot p_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \theta \cdot \xi \quad \text{кмоль ГАСК.}$$

3. Гидроалюмосиликат натрия:

(ГАСН - стехиометрическая формула $-\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$):

$$n_{\text{зан}} = \frac{1000 \cdot p_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2} \cdot 1,5} \cdot \theta \cdot (1 - \xi) \quad \text{кмоль ГАСН,}$$

здесь $1,5$ – стехиометрический коэффициент SiO_2 в формуле ГАСН.

4. Гидроксид кальция:

$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = 3 \cdot \frac{1000 \cdot p_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \theta \cdot (1 - \xi) \quad \text{кмоль Ca(OH)}_2.$$

5. Оксид железа:

$$G_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1000 \cdot p_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot \theta / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad \text{кмоль Fe}_2\text{O}_3.$$

Раствор алюмината натрия

1. Алюминий (в пересчете на Al_2O_3):

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1000 \cdot p_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \theta / M_{\text{Al}_2\text{O}_3} - (n_{\text{зак}} + n_{\text{зан}}) \quad \text{кмоль Al}_2\text{O}_3.$$

2. Натрий (в пересчете на Na_2O):

$$n_{\text{Na}_2\text{O}} = n_{\text{щ}} / 2 - n_{\text{зан}} \quad \text{кмоль Na}_2\text{O}.$$

3. Вода:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = (n_{\text{в/щ}}^* + 1000 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \theta / M_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot \xi) - (4 n_{\text{зак}} + 2 n_{\text{зан}}) \quad \text{кмоль H}_2\text{O}.$$

Таблица 1

**Сводная таблица материального баланса процесса
растворения бокситовой руды в щелочном растворе**

$$(\theta = 0,9 \text{ д.е.}, \zeta = 0,95 \text{ д.е.}, C_{\text{щ}} = 7,5 \text{ моль/л}, \rho_{\text{щ}} = 1250 \text{ кг/м}^3)$$

Приходные статьи баланса				Расходные статьи баланса			
компо- ненты	кмоли	кг	концен- трации, мас. %	компо- ненты	кмоли	кг	концен- трации, мас. %
1. <i>Боксит</i>		1000,0	100,0	1. <i>Алюм. раствор</i>			100,0
Al ₂ O ₃		550,0	55,0	Al ₂ O ₃	1,90	194,1	7,95
SiO ₂		20,0	20,0	Na ₂ O	6,37	394,9	16,17
Fe ₂ O ₃		10,0	10,0	H ₂ O	102,92	1852,6	75,88
H ₂ O			15,0				
2. <i>Щелоч- ной р-р</i>			100,0	2. <i>Шлам</i>			100,0
NaOH	12,94	517,6	23,81	Боксит		100,0	7,15
H ₂ O	92,00	1656,5	76,19	Fe ₂ O ₃	0,56	90,0	6,44
				Г.ал.сил. натрия	0,10	29,0	2,07
3. <i>Известь</i>				Г.ал.сил. кальция	2,85	1145,7	81,9
Ca(OH) ₂		666,00		Ca(OH) ₂	0,45	33,3	2,39
Всего		3840,0		Всего		3839,6	

Пример результатов расчета приведен в таблице 1.

В некоторых разделах технического описания химико-технологических систем приняты специальные термины, которые более удобны для пользования в конкретном производстве.

Например, в содовом и смежных с ним производствах концентрации растворов принято выражать в нормальных делениях: **1 н.д.=1/20 г-экв/л**, здесь же вводятся понятия “прямой титр” и “связанный аммиак”.

Согласно этой терминологии, концентрация исходного солевого рассола по хлору {Cl} 100 н.д. соответствует массовой концентрации хлорида натрия:

$$\frac{100}{20} \cdot M_{\text{NaCl}} = 292,5 \frac{\text{г NaCl}}{\text{л}}$$

Прямой титр (ПТ) характеризует щелочную реакцию раствора, обусловленную наличием растворенного аммиака, а связанный аммиак - концентрацию ионов аммония, эквивалентную количеству выделившегося из раствора твердого бикарбоната натрия, и не определяемую прямым титрованием кислотой:



Изменение прямого титра при карбонизации аммонизированного рассола количественно характеризует процесс кристаллизации NaHCO_3 . С учетом уноса части аммиака из раствора с отходящими газами количество выделившегося бикарбоната натрия можно определить, при условии неизменного объема раствора, следующим образом (задание):

$$m_{\text{NaHCO}_3} = [V_p \cdot (\text{ПТ}_1 - \text{ПТ}_2) / 20 - n_{\text{NH}_3^{\Gamma}}] \cdot M_{\text{NaHCO}_3}, \text{ кг},$$

здесь

V_p - объем аммонизированного рассола, м³;
 $\text{ПТ}_1, \text{ПТ}_2$ - прямой титр раствора до и после карбонизации, н.д.;
 $n_{\text{NH}_3^{\Gamma}}$ - количество отгоняемого аммиака с отходящими газами карбонизации, кмоль.

Диоксид углерода, поступающий на карбонизацию, растворяется в аммонизированном рассоле, частично расходуется на образование бикарбоната натрия, а также отводится с отходящими газами карбонизационных колонн. Поэтому материальный баланс процесса карбонизации по CO_2 будет выглядеть следующим образом:

$$n_{\text{CO}_2^{\Gamma_0}} + V_p \cdot C_{\text{CO}_2^{\Gamma_0}} / 20 / 2 = n_{\text{NaHCO}_3} + V_p \cdot C_{\text{CO}_2^{\Gamma_к}} / 20 / 2 + n_{\text{CO}_2^{\Gamma_к}},$$

здесь

$n_{\text{CO}_2^{\Gamma_0}}, n_{\text{CO}_2^{\Gamma_к}}$ - количество диоксида углерода, поступающего и отходящего при карбонизации рассола, кмоль;
 $C_{\text{CO}_2^{\Gamma_0}}, C_{\text{CO}_2^{\Gamma_к}}$ - концентрации диоксида углерода в растворе до и после карбонизации, н.д.

Если количества аммиака и диоксида углерода в отходящих газах заданы в виде доли от их прихода, балансовые уравнения решаются достаточно просто. Если же такие условия не поставлены, необходимо привлечение справочных

Таблица 2

Сводная таблица материального баланса процесса
карбонизации аммонизированного рассола

(Ст.уноса NH_3 – 5%, ст.использ. CO_2 - 80 %, $\rho_p = 1150 \text{ кг/м}^3$)

Приходные статьи баланса				Расходные статьи баланса			
компо- ненты	кмоли	кг	концент- рации	компо- ненты	кмоли	кг	концен- трации
1.Амм. рассол		1000,0	н.д.	1.Карб. рассол		889,72	н.д.
NaCl	3,91	229,03	90,0	NaCl	1,51	88,33	34,8
NH_3	4,13	70,25	95,0	NH_4Cl	2,4	128,42	55,2
CO_2	4,52	66,99	70,0	NH_3	1,52	5,88	35,0
H_2O	35,21	633,73		CO_2	1,74	76,56	80,0
2.Газ на карбон.			100,0 об.%	H_2O	32,81	590,53	
CO_2	3,00	132,80	40,0	2.Отход. газы			100,0 об.%
N_2	4,50	126,00	60,0	CO_2	0,38	16,72	7,5
				NH_3	0,21	3,51	4,1
				N_2	4,50	126,0	88,4
				3.Тверд. $NaHCO_3$	2,40	201,6	100,0
Всего		1258,0		Всего		1257,5	

данных по термодинамике и кинетике процесса абсорбции реагентов, а также массо- и теплообменным процессам, что существенно усложняет задачу.

Пример результатов расчета приведен в таблице 2 (задание №3, ТМУ).

Если химическая реакция описывается несколькими маршрутами, для решения материального баланса необходимо составлять систему алгебраических уравнений. Как правило, это балансовые уравнения, учитывающие перераспределение элементов при протекании химической реакции, и какие-либо дополнительные условия, отражающие специфику данного процесса.

Например, при паровом риформинге природного газа: CH_4 – 95,0, C_2H_6 – 3,5, C_3H_8 – 1,5 об.% и соотношении пар/газ $\{n_o\}$, на выходе из реактора в смеси содержатся: моно- и диоксид углерода, водород, метан и водяной пар, количе-

ство которых неизвестно (*задание №7, ТЭО ХТС*). Остаточная концентрация метана в газе $\{N_m\}$ задается, она не должна быть ниже равновесного значения для рассматриваемых условий процесса. Принимая в качестве неизвестных количества (кмоли) монооксида углерода $\{x_1\}$, диоксида углерода $\{x_2\}$, водорода $\{x_3\}$, водяного пара $\{x_4\}$ и метана $\{x_5\}$, составим мольные балансовые уравнения на 1000 м^3 ($\sim 44,643$ кмоль) природного газа следующим образом:

1. Баланс по углероду:

$$44,643(0,95 + 0,035 \cdot 2 + 0,015 \cdot 3) = x_1 + x_2 + x_5$$

2. Баланс по водороду:

$$44,643(0,95 \cdot 2 + 0,035 \cdot 3 + 0,015 \cdot 4 + n_0) = x_3 + x_4 + 2 \cdot x_5$$

3. Баланс по кислороду:

$$44,563 \cdot 0,5 \cdot n_0 = 0,5 \cdot x_1 + x_2 + 0,5 \cdot x_4$$

4. Выражение для конц.метана на выходе (по сух.газу):

$$N_m = x_5 / (x_1 + x_2 + x_3 + x_5)$$

5. Выход на равновесие маршрута паровой конверсии CO:

$$K_{p2}(T_{\text{вых}}) = \frac{x_2 \cdot x_3}{x_1 \cdot (44,643n_0 - x_4)}$$

Численные значения констант равновесия маршрутов паровой конверсии метана $\{K_{p1}\}$ и монооксида углерода $\{K_{p2}\}$ вычисляются по уравнениям нормального сродства - как правило, это хорошо выверенные температурные регрессии. Системы подобных алгебраических уравнений удобно решать в редакторе Mathcard на персональной ЭВМ. После решения системы уравнений ($n_0=3$, $N_m=0,1$ мол.д., $t_k=850$ °C) необходимо составить сводную таблицу материального баланса процесса. (таблица 3).

В ряде случаев на условия ведения процесса налагаются дополнительные условия, что вызывает появление новых уравнений связи.

Например, при проведении паро-кислородной конверсии природного газа объем подаваемого в реактор кислорода должен обеспечить заданную температуру в аппарате за счет экзотермической реакции горения компонентов смеси. Поэтому количество кислорода также становится неизвестной величиной – эта

Сводная таблица материального баланса процесса
парового риформинга смеси углеводородов

компо- ненты	кмоль	кг	состав, об. %		ком- пон.	кмоль	кг	об. % вл. газ
			сух. газ	вл. газ				
1. Прир. газ	44,643	754,90	100,0		1. Кон- вер. газ			
CH ₄	42,411	678,56	95,0	31,67	CO	23,294	670,43	9,59
C ₂ H ₆	1,562	46,87	3,5	1,16	CO ₂	8,538	375,67	3,51
C ₃ H ₈	0,669	29,46	1,5	0,50	H ₂	103,083	206,17	42,44
					CH ₄	15,063	241,01	6,20
2. Водян ой. пар, п/г=3	133,929	2410,72	100,0	66,67	H ₂ O	92,908	1672,34	38,26
Всего	133,929	3165,62		100,00	Всего	242,886	3165,62	100,00

величина находится при совместном решении уравнений материального и теплового балансов процесса.

В некоторых задачах, наряду с температурой в реакторе, предъявляются дополнительные требования к составу конвертированного газа:

- для последующего синтеза аммиака необходимо выдерживать стехиометрическое соотношение водорода к азоту:

$$\frac{n_{H_2} + n_{CO}}{n_{N_2}} \cong 3,$$

здесь n_{CO} - учитывает дальнейшую переработку монооксида углерода до водорода в процессе паровой конверсии CO;

- для синтеза органических соединений этим условием является значение функционала:

$$f = \frac{n_{H_2} - n_{CO_2}}{n_{CO} + n_{CO_2}},$$

здесь

n_{CO_2} - учитывает расход водорода в условиях синтеза по маршруту обратной конверсии монооксида углерода.

В первом случае заданное соотношение компонентов обеспечивается по-

дачей в конвертор воздуха, во втором - диоксида углерода. В обоих примерах появляется новая переменная (объем воздуха или диоксида углерода) и, следовательно, для их нахождения необходимо еще одно уравнение связи. Таким образом, размерность системы уравнений увеличивается.

После решения балансовых уравнений необходимо найти равновесный состав смеси, соответствующий полученному начальному составу и заданным температуре и давлению. Если он противоречит первоначально принятым концентрациям ключевых компонентов на выходе, следует изменить начальные условия и провести новый расчет состава конвертированного газа.

3. Расчет равновесного состава реакционной смеси

Равновесный состав реакционной смеси определяется путем решения одного или системы алгебраических уравнений, отображающих закон действующих масс: $K_{pj}(P_i^*)$, (K_{pj} - константа равновесия j -го маршрута, P_i^* - равновесное парциальное давление (или концентрация) i -го компонента, $i=1, I, j=1, J$). Численное решение таких систем в широком диапазоне изменения параметров может оказаться достаточно сложным вследствие неустойчивости применяемых вычислительных алгоритмов.

При расчете следует, прежде всего, определить количество **независимых маршрутов** (или число уравнений), описывающих рассматриваемую химическую реакцию: $M=B-\mathcal{E}$ (B - число участвующих в реакции веществ, \mathcal{E} - число элементов, в результате перераспределения которых образуются данные вещества). Далее в каждом маршруте нужно выбрать так называемые **ключевые компоненты**, по изменению которых, используя стехиометрические соотношения компонентов, можно рассчитать количество всех остальных веществ участвующих в реакции.

Например, реакция синтеза метанола описывается двумя маршрутами (B - CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₃OH, \mathcal{E} - C, H, O):



здесь в качестве ключевых компонентов следует взять метанол - CH_3OH и диоксид углерода - CO_2 , поскольку в описании реакции они встречаются только один раз, что в дальнейшем упрощает балансовые расчеты. Закон действующих масс в этом случае запишется следующим образом:

$$K_{p1}(T) = \left(\frac{P_m}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2} \right)_{eq}$$

$$K_{p2}(T) = \left(\frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{eq},$$

здесь

P_i - парциальное давление i -го компонента смеси.

K_{pj} - константа равновесия j -го маршрута

Если газовая смесь не подчиняется законам идеальных газов, вместо парциальных давлений используют фугитивности компонентов $\{f_i = \gamma P_i, \gamma$ - коэффициент активности компонента для данных условий $\}$. В условиях заданий настоящего пособия законы газовых смесей не слишком сильно отличаются от идеальных и при решении задач можно пользоваться величинами парциальных давлений компонентов.

Константы равновесия вычисляются по уравнению нормального сродства $\{\Delta G^0(T) = -RT \cdot \ln K_p\}$; для рассматриваемых в настоящих задачах реакций это хорошо выверенные температурные регрессии. При пользовании ими следует обратить внимание на размерность константы равновесия.

Например, если размерность вычисленной константы K_{p1} - атм^2 , а парциальные давления измеряются в МПа, рассчитанное значение константы равновесия необходимо перевести в МПа^2 :

$$K_{p1} \{ \text{МПа}^2 \} \cong K_{p1} \{ \text{атм}^2 \} \cdot (0,1)^2$$

Парциальные давления рассчитывают через состав как:

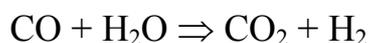
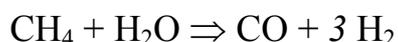
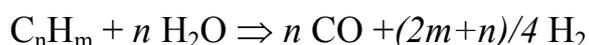
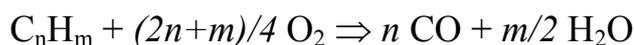
$$P_i = N_i \cdot P_{\text{общ}},$$

здесь

N_i - концентрация i -го компонента, мол.д.

В ряде случаев расчет равновесного состава для конкретного процесса можно существенно упростить, т.к. константы равновесия и скорости превращения веществ по отдельным маршрутам оказываются достаточно большими, и состав смеси на выходе из реактора определится расчетом равновесия только части их с учетом полного превращения компонентов по быстрым маршрутам.

Например, при паро-кислородном риформинге углеводородов на никелевых катализаторах:



первые два маршрута оказываются достаточно быстрыми и на выходе из реактора углеводороды C_nH_m и кислород в пределах точности проводимых расчетов не обнаруживаются. Это дает возможность рассчитать равновесный состав смеси по последним двум маршрутам: паровой конверсии метана и паровой конверсии монооксида углерода (*задания №5,8 ТОИС*).

Закон действующих масс для них запишется следующим образом:

$$K_{p1}(T) = \left(\frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O}} \right)_{eq}$$

$$K_{p2}(T) = \left(\frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \right)_{eq}$$

В свою очередь, концентрации компонентов необходимо выразить через начальный состав паро-газовой смеси, который в технологических расчетах обычно задается в виде соотношений потоков перед их смешением: пар/газ $\{n_{вп}\}$, кислород/газ $\{n_k\}$, углекислота/газ $\{n_{ук}\}$. Таким образом, сначала нужно записать начальный состав паро-газовой смеси по влажному газу.

Пример. Для процесса паро-кислородной конверсии природного газа состава (сухой газ):

CH_4 – 92,0 об.%

C_2H_6 – 3,5 “

C_3H_8 – 2,0 “

$C_4H_{10} - 1,0$ “
 $CO_2 - 1,5$ “
 Соотношение пар/газ – 2,0
 Соотношение кислород/газ – 0,5,

пересчет концентраций компонентов на влажный газ проводится следующим образом:

- технический кислород, подаваемый в реактор, содержит примеси азота (в данном примере содержание азота в кислороде - 3 об.%), что необходимо учесть при расчете концентраций;

- общий объем смеси (на 100 нм³ природного газа):

$$V_0 = \sum V_{oi} = 100 + 100n_{\text{вп}} + 100n_{\text{к}}/N_{\text{ок}},$$

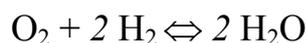
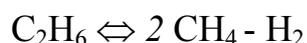
здесь

$N_{\text{ок}}$ - концентрация кислорода в техн.кислороде, мол.д.

- концентрации компонентов смеси (влажн.газ) определяются по формуле:

$$N_i (\text{вл.г.}) = \frac{V_{oi}}{\sum V_{oi}} \text{ об.д.}$$

Расчет равновесного состава конвертированного газа ведется по уравнениям двух маршрутов: паровой конверсии метана и монооксида углерода, т.к. остальные углеводороды и кислород по условиям данного гетерогенно-каталитического процесса расходуются полностью, однако они должны быть учтены в общем балансе химической реакции. Для этого данные реагенты нужно расписать на вещества, участвующие в расчетных уравнениях:



При этом общий объем смеси уменьшится на величину объема кислорода, начальные приведенные (N_i^*) концентрации метана и воды увеличатся, а водорода уменьшится, в соответствии со стехиометрией балансовых реакций, и для рассматриваемого примера, составят:

$$N_{CH_4}^* = \frac{26,17 + 2 \cdot 1,0 + 3 \cdot 0,57 + 4 \cdot 0,28}{100,0 - 14,22} = 0,3614 \text{ мол.д.}$$

$$N_{H_2}^* = \frac{-1,0 - 2 \cdot 0,57 - 3 \cdot 0,28 - 2 \cdot 14,22}{100,0 - 14,22} = -0,3663 \text{ мол.д.}$$

$$N_{H_2O}^* = \frac{56,9 + 2 \cdot 14,22}{100,0 - 14,22} = 0,9949 \text{ мол.д.}$$

Далее вводятся две неизвестные величины (по ключевым компонентам смеси):

- x - количество молей прореагировавшего метана из одного моля исходной паро-газовой смеси;

- y - количество молей диоксида углерода, образовавшегося из одного моля исходной смеси.

Используя введенные неизвестные, выражаем текущие числа молей всех компонентов, приведенные текущие концентрации и парциальные давления компонентов. Подставляя их выражения в уравнения законов действующих масс, получаем систему нелинейных алгебраических уравнений:

$$K_{p1}(T) = \frac{(x-y)(3x+y-0,3663)^3}{(0,3614-x)(0,9949-x-y)} \cdot \frac{P_{общ.}^2}{(1+2x)^2}$$

$$K_{p2}(T) = \frac{(0,005+y)(3x+y-0,3663)}{(x-y)(0,9949-x-y)}$$

из решения которых и определяются равновесные значения x и y . После этого рассчитываем равновесный состав конвертированного газа (на сухой или влажный газ – таблица 4).

Поскольку в реальном промышленном процессе равновесное состояние системы, как правило, не достигается, необходимо количественно оценить приближение состава реакционной смеси к равновесному значению. Степень приближения конкретного маршрута к состоянию термодинамического равновесия можно оценить различным образом. Этой величиной может быть соотношение текущих парциальных давлений компонентов и константы равновесия: $\varphi_j(P_j)/K_{pj}$, или соотношение величин текущей и равновесной концентраций (парциальных давлений) ключевого компонента: P_j/P_j^* , или температура, при

Таблица 4

Расчет равновесного состава паро-газовой смеси
($t=950^{\circ}\text{C}$, $P=3\text{ МПа}$, $n_{\text{вп}}=2$, $n_{\text{к}}=0,5$)

{Решение системы уравнений: $x=0,341$, $y=0,107$ }

Технологические потоки	Состав потоков, об.%	Объемы потоков (на 100 нм ³ прир.газа)	Состав смеси по влажн. газу, об.%		Текущие числа молей смеси (на 1 моль прив.состава)	Равновесный состав смеси, об.%	
			реальн. привед.			по вл.газу	по сух.газу
1.Природный газ	100,0	100,0					
CH ₄	92,0	92,0	26,17	36,14	0,3614-x	1,21	1,80
C ₂ H ₆	3,5	3,5	1,00	-	-	-	-
C ₃ H ₈	2,0	2,0	0,57	-	-	-	-
C ₄ H ₁₀	1,0	1,0	0,28	-	-	-	-
CO ₂	1,5	1,5	0,43	0,50	0,0050+y	6,66	9,87
CO	-	-	-	-	x-y	13,91	20,61
H ₂	-	-	-	-36,63	-0,3663+3x+y	45,41	67,28
2.Водяной пар	100,0	200,0	56,10	99,49	0,9949-x-y	32,51	$n_{\text{вп}}=0,48$
3.Технический кислород	100,0	51,5					
O ₂	97,0	50,0	14,22	-	-	-	-
N ₂	3,0	1,5	0,43	0,50	0,0050	0,30	0,44
Всего		351,5	100,00	100,00	1+2x	100,00	100,00

которой должна находиться система, чтобы данный состав смеси оказался равновесным.

Задаваясь степенью приближения к равновесию $\{\zeta\}$ через соотношение $\varphi_j(P_j)/K_{pj}$, можно получить рабочие концентрации компонентов реакционной смеси сразу после решения системы уравнений закона действующих масс. Для этого в математическом описании системы необходимо домножить константу равновесия соответствующего маршрута на заданное соотношение - ζ .

В производстве карбамида, где в качестве реагентов также выступают аммиак, диоксид углерода и вода, составы технологических потоков выражают в виде мольного соотношения этих веществ: $L=NH_3/CO_2$, $W=H_2O/CO_2$, и большинство уравнений для расчета термодинамических и кинетических показателей данной системы включает эти величины (*задание №4, ТОИС*).

Гетерогенная система $NH_3 - CO_2 - H_2O$ в условиях синтеза карбамида не подчиняется законам идеальных смесей, поэтому расчет параметров процесса необходимо проводить с введением в математическое описание коэффициентов активности для реагентов, что значительно усложняет задачу. Очень часто в этих случаях используют регрессионные уравнения, которые с достаточной точностью описывают экспериментальные данные.

В частности, для расчета равновесной степени конверсии диоксида углерода в карбамид в литературе предлагается следующее уравнение:

$$\theta_{CO_2} = 34,3 L - 1,77 L^2 - 29,3 W + 3,7 LW + 0,913 t - 0,0748 Lt - 5,4 \cdot 10^{-6} t^3 + 0,0234 P - 112,1 \%$$

здесь

t - температура реакционной смеси, $^{\circ}C$;

P - давление в системе, МПа.

При пользовании такими уравнениями следует обязательно обращать внимание на диапазон параметров, для которых они составлены, т.к. выход за рекомендуемые пределы приводит к неверным результатам. В технологических схемах реагенты в колонну синтеза поступают потоками свежих реагентов (NH_3 , CO_2) и рециклового потока - как правило, это раствор углеаммонийных

солей (УАС). Если в условии задачи заданы объем рецикла $\{G_{УАС}, \text{кг/ч}\}$ и объемы свежих потоков $\{G_{NH_3}^o, G_{CO_2}^o, \text{кг/ч}\}$, значения L_o и W_o - можно определить, решив систему линейных уравнений:

$$\begin{aligned} n_{CO_2} &= \frac{G_{CO_2}^o + G_{УАС} P_{CO_2}}{M_{NH_3}} \text{ кмоль/ч}; \\ n_{NH_3} &= \frac{G_{NH_3}^o + G_{УАС} P_{NH_3}}{M_{NH_3}} \text{ кмоль/ч}; \\ n_{H_2O} &= \frac{G_{УАС} P_{H_2O}}{M_{H_2O}} \text{ кмоль/ч}; \end{aligned} \quad \begin{aligned} L_o &= \frac{n_{NH_3}}{n_{CO_2}}, \\ W_o &= \frac{n_{H_2O}}{n_{CO_2}}, \end{aligned}$$

здесь

P_{NH_3}, P_{CO_2} - концентрации аммиака и диоксида углерода в растворе углеаммонийных солей, мас.д.

4. Расчеты тепловых балансов технологических процессов

Составление теплового баланса процесса базируется на уравнении теплового потока для открытых систем при условии неизменной линейной скорости материальных потоков. В балансовых интегральных уравнениях удобно пользоваться значениями средних теплоёмкостей веществ, в этом случае необходимо принять некоторую температурную точку отсчёта, т.к. гораздо проще считать не абсолютное теплосодержание потока, а только его часть. Для реакций, протекающих при температурах выше окружающей среды, как правило, в качестве такой точки принимают 0°C .

При отсутствии стока тепла теплосодержание материальных потоков на входе и выходе из системы равны:

$$\sum_i X_{in} H_i(T_n) = \sum_i X_{ik} H_i(T_k),$$

X_i – потоки веществ на входе и выходе из системы,

$H_i(T)$ – энтальпии веществ при соответствующей температуре

Согласно закону Кирхгофа теплосодержание потока при температуре T :

$$H_i(T) = H_i(T^*) + \int_{T^*}^T c_{pi} dT$$

или через среднюю теплоёмкость:

$$H_i(T) = H_i(T^*) + \overline{c_{pi}}(T - T^*),$$

Подставим данное выражение в балансовое уравнение:

$$\sum_i X_{in} (H_i(T^*) + \overline{c_{pi}}(T_n - T^*)) = \sum_i X_{ik} H_i(T^*) + \overline{c_{pi}}(T_k - T^*),$$

проведём перегруппировку членов:

$$\sum_i X_{in} \overline{c_{pi}}(T_n - T^*) + \sum_i H_i(T^*)(X_{in} - X_{ik}) - \sum_i X_{ik} \overline{c_{pi}}(T_k - T^*) = 0,$$

согласно закону Гесса:

$$\sum_i H_i(T^*)(X_{in} - X_{ik}) = \sum_j \Delta H_{rj}(T^*) = Q_x(T^*),$$

$\Delta H_{rj}(T^*)$ – изменение энтальпии системы за счёт химической реакции,

$Q_x(T^*)$ – тепловой эффект химической реакции при температуре T^* ,

Если за температурную точку отсчёта взять 0°C , получим следующее выражение:

$$t_n \cdot \sum_i X_{in} \overline{c_{pi}} + Q_x(273) = t_k \cdot \sum_i X_{ik} \overline{c_{pi}}$$

и, при наличии в системе стоков тепла (например, теплоотвода – Q_{mo}), интегральное выражение теплового баланса запишется как:

$$Q_n + Q_{xp} = Q_k + Q_{mo}$$

Величину тепловыделения за счет химической реакции, описываемой несколькими маршрутами, удобно определить по закону Гесса. Если же количество прореагировавшего вещества по каждому независимому маршруту известно, тепло химической реакции можно определить по правилу аддитивности:

$$Q_{xp} = -\sum \Delta H_{rj} \cdot \Delta n_{ij},$$

здесь

ΔH_{rj} – изменение энтальпии при протекании химической реакции по j -му маршруту, кДж/кмоль;

Δn_{ij} – изменение количества i -го компонента по j -му маршруту, кмоль.

Теплосодержание потока (отсчет от $t_0=0^\circ\text{C}$) определится как:

$$Q_n = t_k \sum c_{pi} \cdot n_i,$$

здесь

c_{pi} - средняя теплоемкость i -го компонента в интервале температур $0-t_k$, $^{\circ}\text{C}$, кДж/кмоль.К;
 t_k - температура k -го потока, $^{\circ}\text{C}$.

при этом теплосодержание водяного пара следует определять как:

$$Q_{en} = H_{en}(t_k) \cdot n_{en},$$

здесь

$H_{en}(t_k)$ - энтальпия водяного пара при температуре k -го потока, кДж/кмоль.

Фазовое состояние воды в точке отсчета энтальпии следует брать в соответствии с таковым в конкретном уравнении химической реакции.

И из уравнения теплового баланса конкретной химической реакции и процесса в целом:

$$\Sigma Q_{k \text{ пр.}} + Q_{xp} = \Sigma Q_{k \text{ расх.}} + Q_{m/n},$$

здесь

$Q_{m/n}$ - величина теплопотерь (или теплоподвода).

можно определить неизвестную температуру входного (или выходного) потока, или количество подводимой (или отводимой) теплоты.

Например, для определения температуры в слое катализатора необходимо составить тепловой баланс реакции. Для адиабатических условий проведения процесса он запишется следующим образом:

$$Q_1 + Q_x = Q_2,$$

здесь

Q_1, Q_2 - потоковое тепло парогазовой смеси на входе и выходе из аппарата,

$$Q_1 = t_1 \Sigma c_{pi} \cdot n_i + H_{en}(t_1) \cdot n_{en} \text{ кДж,}$$

$H_{en}(t_1)$ - энтальпия водяного пара при темп. t_1 , кДж/кмоль;

n_i - расход i -го компонента смеси, кмоль;

c_{pi} - средняя теплоемкость i -го компонента в интервале температур $0-t$, $^{\circ}\text{C}$, кДж/кмоль.К;

Q_{xp} - тепло химической реакции (опред. по закону Гесса),

$$Q_{xp} = \Delta H_{fi}(n_i^H - n_i^K), \text{ кДж,}$$

ΔH_{fi} - изменение энтальпии при образовании компонента из простых веществ [32], кДж/кмоль

Если температура потока на входе задана, из уравнения теплового баланса определяется выходная температура парогазовой смеси.

Таблица 5

Сводная таблица теплового баланса процесса паровой конверсии углеводородов (на 1000 нм³ сухого газа)

Приход тепла ($t_{\text{вх}}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$)			Расход тепла ($t_{\text{вых}}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$)		
Статьи прихода	кДж	отн. %	Статьи расхода	кДж	отн. %
1. Углеводороды	1091819,4	8,2	1. Конвертированный газ	7170078,7	53,5
2. Водяной пар	2377239,7	17,7	2. Тепло химической реакции	6233500,0	46,5
3. Подвод тепла	9934519,6	74,1			
Всего	13403578,7	100,0	Всего	13403578,7	100,0

При составлении теплового баланса процесса риформинга углеводородов в трубчатом реакторе (*задание №5, ТОНС*):

$$Q_1 + Q_x + Q_{m/n} = Q_2,$$

здесь

$Q_{m/n}$ - количество теплоты, подводимое к реакционным трубам печи риформинга.;

температуры на входе и выходе из аппарата задаются, поэтому здесь определяется необходимое количество теплоты, которое подводится к реакционным трубам, т.к. химическая реакция процесса парового риформинга углеводородного сырья, в целом, эндотермична.

Результаты тепловых расчетов также следует свести в таблицу и оценить сходимость теплового баланса (таблица 5)

Совместное решение уравнений материального и теплового балансов - достаточно распространенный прием при расчете химико-технологических процессов. Он обязательно используется при расчете реального аппарата, поскольку при изменении температуры и состава реакционной смеси изменяется скорость химической реакции и, соответственно, размеры реактора, обеспечивающие заданную производительность.

В качестве примера рассмотрим задачу, возникающую при расчете материального баланса процесса обжига известняка в производстве кальцинированной соды (задание №1, ТМУ).

В данном процессе тепло экзотермической реакции горения кокса:



компенсирует поглощение тепла за счет эндотермической реакции разложения известняка и испарения воды:



В реакционной части известковой печи создается высокая температура (~ 1200 °С), однако на выходе из аппарата температура отходящих потоков обожженной извести и дымовых газов оказывается на порядок ниже в результате рекуперации тепла на нагревание входящих потоков известняка, кокса и воздуха. Значения этих температур, а также концентрации веществ рассчитываются достаточно точно при решении математической модели процесса, где наряду с химической реакцией учитывается перенос массы и тепла между газовым потоком и твердыми реагентами. В настоящих контрольных работах температуры на входе и выходе из печи даются, и задача состоит в определении количества кокса, обеспечивающего заданные температурный режим и степень использования сырья. Оно может быть найдено при совместном решении уравнений материального и теплового балансов.

Уравнение теплового баланса запишется следующим образом:

$$Q_1 + Q_2 + Q_{xp} = Q_3 + Q_4,$$

здесь

Q_1 - приход тепла с известняком и коксом;

Q_{xp} - тепло, обусловленное протеканием химической реакции, включая горение кокса и разложение известняка;

Q_2 - приход тепла с воздухом;

Q_3 – тепло потока газов известково-обжиговой печи;

Q_4 - тепло потока обожженной извести.

Уравнения материального баланса должны отражать стехиометрию маршрутов горения кокса и разложения известняка, что позволяет выразить расходы воздуха и дымовых газов через количество сгораемого углерода:

Таблица 6

Сводная таблица материального баланса процесса
обжига карбонатного сырья в производстве соды

$$(\theta_{изв.} = 0,95 \text{ д.е.}, \alpha_g = 5 \%)$$

Приходные статьи баланса				Расходные статьи баланса			
компоненты	кмоли	кг	концен- трации	компо- ненты	кмоли	кг	концен- трации
<i>1.Известняк</i>			100,0	<i>1.Обож. известь</i>		595,13	100,0 мас.%
CaCO ₃	9,45	945,0	94,5	CaO	8,98	502,88	84,5
Al ₂ O ₃	0,15	15,0	1,5	CaCO ₃	0,47	47,25	7,94
SiO ₂	0,42	25,0	2,5	Al ₂ O ₃	0,15	15,00	2,52
Fe ₂ O ₃	0,03	5,0	0,5	SiO ₂	0,42	25,00	4,20
H ₂ O	0,55	10,0	1,0	Fe ₂ O ₃	0,03	5,00	0,84
<i>2. Кокс</i>		49,8	100,0	<i>2.Газы изв.печи</i>		1052,0	100,0 об.%
C	4,07	48,8	98,0	CO ₂	13,05	574,05	42,90
H ₂ O	0,05	1,0	2,0	O ₂	0,20	6,51	0,66
<i>3.Воздух</i>			100,0	N ₂	16,25	454,91	53,42
O ₂	4,87	136,64	20,5	H ₂ O	0,92	16,52	3,02
N ₂	16,25	454,91	78,0				
H ₂ O	0,37	5,62	1,5				
Всего		1647,0		Всего		1647,1	

$$n_{взд} = \frac{m_k(1-p_g)}{A_C} \frac{(1+\alpha_g)}{N_{O_2}} \text{ кмоль,}$$

здесь

m_k - искомая масса кокса, кг;

p_g - содержание влаги в коксе, мас.д.;

N_{O_2} - концентрация кислорода в воздухе, мол.д.;

α_g - избыток воздуха против стехиометр.горения, д.е.

Поскольку источником диоксида углерода в данном процессе является известняк и кокс, количество CO₂ (на 1 т известняка) определится как:

$$n_{CO_2} = \frac{1000 \cdot p_{CaCO_3} \cdot \theta}{M_{CaCO_3}} + \frac{m_k(1-p_g)}{A_C} \text{ кмоль,}$$

здесь

p_{CaCO_3} - содержание карбоната кальция в известняке, мас.д.;

θ - степень разложения карбоната кальция, д.е.

Количество воды в дымовых газах определится как сумма паров воды, приходящей с воздухом, известняком и коксом:

$$n_{H_2O} = n_{H_2O}^{взд} + \frac{1000 \cdot p_{H_2O}^u}{M_{H_2O}} + \frac{m_k \cdot p_{H_2O}^k}{M_{H_2O}} \text{ кмоль,}$$

здесь

$n_{H_2O}^{взд}$ - количество воды, поступающей с воздухом, кмоль.

Таким образом, все неизвестные компоненты выражаются через массу кокса, величина которой и определяется при решении уравнения теплового баланса.

Пример результатов расчета приведен в таблице 6.

При составлении тепловых балансов для гетерогенных систем необходимо учитывать: во-первых, фазовое состояние реагентов и, во-вторых, концентрации растворов, если исходные вещества и продукты находятся в растворенном состоянии. При расчете потокового тепла раствора лучше воспользоваться экспериментальными данными по теплоемкостям этого раствора. За неимением такого справочного материала теплоемкость можно рассчитать по правилу аддитивности: $c_p = \sum c_{pi} N_i$, $\{N_i - \text{долевая концентрация компонентов раствора}\}$ однако этот прием дает меньшую точность.

Расчет тепловых эффектов реакций удобно производить по закону Гесса, при этом теплоты образования реагентов должны соответствовать их реальному фазовому состоянию.

Например, тепловой эффект экзотермического маршрута образования жидкого карбамата аммония из аммиака и диоксида углерода в производстве карбамида, согласно справочным данным, составляет 125,6 кДж/моль:



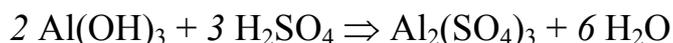
Однако, если аммиак находится в жидком состоянии, значение теплового эффекта изменится на величину теплоты испарения аммиака (21,6 кДж/моль):

$$\Delta H_{r2} = \Delta H_{r1} - 2 \Delta H_{с ам} = -125,6 - 2 \cdot (-21,6) = -82,4 \text{ кДж/моль};$$

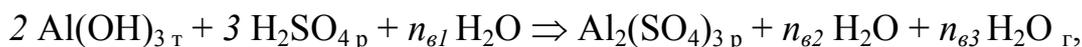


Если же исходные реагенты находятся в растворе (раствор углеаммонийных солей) при расчете теплового эффекта реакции необходимо учесть теплоты растворения аммиака и диоксида углерода в воде и выделение тепла, обусловленное взаимодействием между ними. В свою очередь, величины интегральных теплот растворения этих веществ зависят от концентрации раствора. Необходимые данные можно найти в соответствующей справочной литературе.

Например, растворение гидроксида алюминия в серной кислоте можно описать следующим уравнением химической реакции (*задание №6, ТМУ*):



Однако в реальном процессе гидроксид алюминия поступает в реактор в виде водной суспензии, а часть воды испаряется в результате разогрева смеси за счет экзотермичности процесса и поэтому для балансовых расчетов необходимо написать более подробное уравнение химической реакции:



здесь

$n_{\text{в1}}$ - количество воды, поступившей с суспензией гидроксида алюминия, кмоль;

$n_{\text{в2}}$ - количество воды в конечном растворе, кмоль;

$n_{\text{в3}}$ - количество испарившейся воды, кмоль.

Кроме этого, вода в систему поступает с исходным раствором серной кислоты $\{n_{\text{в}}^0\}$ и образуется по химической реакции. Поэтому водный баланс (мольный) рассматриваемой реакции запишется следующим образом:

$$n_{\text{в}}^0 + n_{\text{в1}} + 3n_{\text{га}} = n_{\text{в2}} + n_{\text{в3}},$$

здесь

$n_{\text{га}}$ - количество растворившегося гидроксида алюминия, кмоль.

Поскольку концентрация конечного раствора сульфата алюминия регламентируется техническими условиями производства, переменными величинами здесь могут выступать количества воды, используемой для приготовления суспензии гидроксида алюминия и удаляемой в виде пара. Однако пределы варьирования этих величин ограничены условием сходимости теплового баланса процесса, так, чтобы не выйти за рамки регламентируемого температурного

Сводная таблица материального баланса процесса растворения гидроксида алюминия в растворе серной кислоты
(стех. формула нерастворившегося алюмосиликата - $Al_2O_3 \cdot SiO_2$)

Приходные статьи баланса				Расходные статьи баланса			
компоненты	кмоли	кг	концентрации, мас.%	компоненты	кмоли	кг	концентрации, мас.%
1. Боксит		1000,0	100,0	1. Р-р сульф. алюминия.		13721,3	100,0
$Al(OH)_3$	12,37	965,0	96,5	$Al_2(SO)_4$	6,02	2058,2	15,0
SiO_2	0,17	10,0	10,0	H_2SO_4	0,50	49,0	0,36
H_2O	1,39	25,0	25,0	H_2O	645,22	11614,1	84,64
2. H_2O	666,67	12000	100,0	2. Шлам			
		1914,1		$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	0,17	27,0	100,0
3. Серная кислота				3. Водяной пар			
H_2SO_4	18,55	1818,4	95,0		65,00	1170,1	100,0
H_2O	5,32	95,7	5,0				
Всего		14914,1		Всего		14918,4	

режима. Поэтому для увеличения степеней свободы для регулирования параметров процесса предусматривается отвод тепла химической реакции с помощью внешнего хладагента. Общее уравнение теплового баланса данного процесса запишется следующим образом:

$$Q_1 + Q_{xp} = Q_2 + Q_3 + Q_{m/o},$$

здесь

Q_1 - приход тепла с исходными реагентами;

Q_{xp} - тепло, обусловленное протеканием химической реакции, включая теплоты разбавления растворов;

Q_2 - теплосодержание конечного раствора;

Q_3 – тепло потока водяного пара;

$Q_{m/o}$ - тепло, отводимое внешним хладагентом.

Тепловой эффект этой реакции можно рассчитать используя закон Гесса:

$$Q_x = \sum \Delta H_{fi} n_i^H - \sum \Delta H_{fi} n_i^K$$

В свою очередь, теплоты образования веществ в растворах (ΔH_{fp}) можно рассчитать используя данные по теплотам растворения (или разбавления), ко-

**Сводная таблица теплового баланса процесса растворения
гидроксида алюминия в растворе серной кислоты
(температура входа – 20 °С, выхода - 100 °С)**

Приходные статьи баланса	кДж/т глинозема	отн. %	Расходные статьи баланса	кДж/т глинозема	отн. %
1. Тепло потока суспензии гидроксида алюминия	$9,289 \cdot 10^5$	11,07	1. Тепло потока раствора сульфата алюминия	$4,858 \cdot 10^6$	57,86
2. Тепло потока серной кислоты	$5,673 \cdot 10^4$	0,67	2. Шлам	$2,098 \cdot 10^3$	0,02
3. Тепло химической реакции	$7,411 \cdot 10^6$	88,26	3. Тепло потока водяного пара	$3,163 \cdot 10^6$	37,67
			4. Внешний теплоотвод	$3,741 \cdot 10^5$	4,45
<i>Всего</i>	$8,397 \cdot 10^6$	100,00	<i>Всего</i>	$8,397 \cdot 10^6$	100,00

торые приводятся в справочной литературе:

$$\Delta H_{fp} = \Delta H_{pp} + \Delta H_{fk},$$

здесь

ΔH_{pp} – изменение энтальпии раствора при его разбавлении;

ΔH_{fk} – изменение энтальпии образования растворенного компонента из простых веществ.

Теплосодержание материальных потоков (отсчет от 0 °С) рассчитывается по правилу аддитивности:

$$Q_1 = (c_{pга} n_{га} + c_{ppк} n_k + c_{pв} n_{в1}) t_n,$$

$$Q_2 = (c_{pса} n_{са} + c_{pв} n_{в2}) t_k,$$

$$Q_3 = H_{вн}(t_k) n_{в3},$$

здесь

c_{pi} – средняя теплоемкость i-го компонента в интервале температур 0- t , °С;

$H_{вн}(t_k)$ – энтальпия водяного пара при температуре $t_k^{(*)}$.

Заданную температуру в реакторе можно обеспечить либо регулированием

*) Её не следует путать с энтальпией образования водяного пара из простых веществ - $\Delta H_{fвн}$!

температуры входных потоков, либо путем теплоотвода с помощью внешнего хладагента, либо количеством испаряемой воды. Последний способ более эффективен, т.к. теплота испарения воды существенно выше величины потокового тепла. Если входная температура потоков задана, сходимость теплового баланса, в рамках заданных параметров процесса, можно обеспечить путем подбора величин количества образующегося пара $\{n_{вз}\}$ и внешнего отвода тепла $\{Q_{т/о}\}$. Для их нахождения необходимо решить систему двух алгебраических уравнений:

- уравнение общего теплового баланса,
- уравнение материального баланса (общего или только водного).

Результаты такого расчета приведены в таблицах 7 и 8.

Таким же образом составляются материальные и тепловые балансы физических процессов (упаривание растворов, конденсация высококипящих компонентов газовых смесей).

Например, при охлаждении паро-газовой смеси задается конечная температура смеси $\{t_k\}$, что позволяет по соответствующим уравнениям вычислить упругость пара конденсирующегося вещества и, далее, его концентрацию в охлажденном газе (*задание №5, ТЭО ХТС*):

$$N_i = \frac{P_i^0(t_k)}{P} \text{ мол.д.,}$$

здесь

P_i^0 , P - упругость пара жидкости и общее давление в системе.

Далее из определения объемной концентрации рассчитывается количество сконденсировавшегося вещества $\{\Delta n_{iж}\}$:

$$N_i = \frac{n_i^{вх} - \Delta n_{iж}}{n_{вх} - \Delta n_{iж}} \text{ мол.д.}$$

и затем составляются и решаются материальный и тепловой балансы процесса.

Из уравнения теплового баланса:

$$Q_1 + Q_k = Q_2 + Q_3 + Q_{m/o},$$

здесь

Q_1 , Q_2 , Q_3 - потоковое тепло входящей, выходящей смеси и жидкого продукта;

Q_k - теплота, выделяющаяся при конденсации продукта;

$Q_{m/o}$ - теплота, отводимая внешним хладагентом.

определяется количество тепла, которое нужно отвести, чтобы обеспечить заданный режим процесса.

При составлении теплового баланса процесса упаривания водных растворов солей целевой задачей является определение количества подводимого тепла $\{Q_{т/п}\}$ (задание №3, ТЭО ХТС):

$$Q_1 + Q_{m/n} = Q_{en} + Q_2,$$

здесь

Q_1, Q_2 - потоковое тепло слабого и крепкого раствора;

Q_{en} - потоковое тепло вторичного (сокового) пара.

При расчете теплосодержания крепкого раствора $\{Q_2=c_p \cdot m \cdot t_k\}$ в качестве t_k берется температура его кипения. Она зависит от концентрации раствора данной соли и вакуума в выпарном аппарате - значение данной температуры можно найти в соответствующей справочной литературе или оценить по приближенным формулам.

5. Оценка стоимости энергетических затрат

Цена энергоносителя, наряду с их собственно энергетической ценностью, включает собственные производственные затраты, а также в значительной степени определяется конъюнктурой рынка. В свою очередь, энергетическую ценность (качество энергоносителя) можно определить различным образом:

- по величине теплосодержания энергоносителя (пар, горячая вода),
- по величине теплоты сгорания (горючие энергоносители),
- по величине потенциальной работоспособности энергоносителя.

Последний показатель является более универсальным, т.к. пригоден для характеристики любого энергоносителя. Максимальная работа может быть получена при проведении процесса в равновесных условиях до состояния термодинамического равновесия рабочего тела с окружающей средой (характеризуется температурой, давлением и составом). Эта величина называется **эксергией**, а метод исследования процесса - эксергетическим анализом. Для механической и электрической энергий значения энергии и эксергии совпадают, а для

тепловой и химической энергии в работу может быть превращена только определенная ее часть (иногда ее называют “свободной” энергией).

В предлагаемых здесь задачах при денежной оценке энергоносителя в качестве базовой цифры берется цена электроэнергии, поскольку она является завершающим этапом переработки первичных энергоносителей и может быть полностью превращена в работу.

Расчет потенциальной работоспособности теплового потока можно произвести следующим образом:

- при постоянной температуре потока (например, конденсация пара)

$$L_m = Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right),$$

здесь

T, T_0 - температуры потока и окружающей среды, К;

Q - количество передаваемого тепла при температуре T .

Например, в случае насыщенного пара Q - это теплота его конденсации $\{r, \text{кДж/кг}\}$. Если цена электроэнергии $\{P_{\text{эл}}, \text{руб./кВт.ч}\}$, стоимость насыщенного пара при температуре конденсации $-T_{\text{нп}}$ можно оценить как:

$$C_{\text{нп}} = r \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{нп}}}\right) \cdot \frac{1}{3600} \cdot P_{\text{э}}, \text{ руб./кг},$$

здесь

$1/3600$ - коэффициент пересчета, кВтч/кДж;

-для условий, когда теплоноситель отдает свое тепло при изменяющейся температуре, величину работоспособности теплового потока можно рассчитать по следующей формуле:

$$L_m = c_p \left[(T - T_k) - T_k \ln \frac{T}{T_k} \right],$$

здесь

T, T_k - начальная и конечная температура теплового потока, К;

c_p - средняя теплоемкость потока в интервале температур t_k - t .

При оценке работоспособности дымовых газов, полученных при сгорании углеводородного сырья, в качестве конечной температуры можно взять температуру начала конденсации содержащихся в них паров воды. В этом случае в

качестве теплотворной способности следует брать величину низшей теплоты горения топлива, т.е. без учета теплоты конденсации паров воды. Эту температуру для конкретного парциального давления паров можно найти в справочной литературе или рассчитать по уравнениям фазового равновесия (*задание №1, ТЭО ХТС*).

Поскольку удельный расход первичного энергоносителя (топливо, м³/кВт.ч электроэнергии) уменьшается с ростом его теплотворной способности, принимая его долю стоимости в цене электроэнергии - $\{\xi\}$, стоимость углеводородного топлива можно определить как:

$$C_m = \xi \cdot Q_c \cdot P_{эл} / 3600, \text{ руб./м}^3,$$

здесь

Q_c - теплотворная способность топлива, кДж/м³;
 $P_{эл}$ - цена электроэнергии, (уровень 2009 г. - 2,5 руб./кВт.ч)

В свою очередь, теплотворная способность топлива (низшая) определяется как теплота химической реакции полного его сгорания. Высшая теплота сгорания углеводородов учитывает также тепло, выделяющееся при конденсации из продуктов горения паров воды.

Энергетические затраты на преодоление гидравлического сопротивления аппаратов и коммуникаций можно определить по следующим формулам:

- для жидкостей и газов при небольшом перепаде давления:

$$L_2 = \Delta P \cdot V \text{ кВт},$$

здесь

ΔP - гидравлическое сопротивление аппарата, кПа;
 V - расход жидкости (или газа), м³/с.

- для газов, при большом перепаде давления, энергозатраты на компримирование можно оценить по уравнению работы адиабатического (или политропического) сжатия:

$$L_k = \frac{k}{k-1} RT \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \cdot \frac{V}{v_m} \text{ кВт},$$

здесь

k - показатель адиабаты газовой смеси; в случае политропического сжатия его необходимо заменить на показатель политропы процесса, определяемый экспериментально;

T - температура на всасе компрессора, К;
 v_m - мольный объем газа, м³/кмоль.

Гидравлическое сопротивление зернистого слоя катализатора или сорбента рассчитывается по традиционным уравнениям гидравлики:

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = \zeta_z \frac{u^2 \cdot \rho \cdot S_c}{2 \zeta^3} \text{ Па/м,}$$

здесь

ζ_z – коэффициент гидравлического сопротивления слоя;
 u, ρ - линейная скорость, м/с, и плотность газовой смеси, кг/м³;
 S_c, ζ - удельная поверхность, м²/м³ и порозность слоя, м³/м³;
 L - высота зернистого слоя, м.

6. Конструктивные расчеты химических аппаратов

6.1. Расчет производительности реактора

В рассмотренных выше примерах материальные и тепловые балансы химического процесса составлялись без учета реальной производительности аппарата, т.е. на единицу массы (или объема) сырья или продукта. Для расчета производительности реактора необходимы скоростные показатели рассматриваемого процесса, которые определяются по уравнениям химической кинетики реакции с учетом явлений переноса массы и тепла. Последние составляющие имеют особое значение для гетерогенных химических реакций, где межфазовый перенос может определять скорость всего процесса.

Оценочный расчет объема катализатора или реактора, необходимого для обеспечения заданной производительности, может быть сделан на основании кинетики целевого маршрута. Более точный расчет каталитического реактора достаточно сложен, математическое описание процесса, наряду с химической кинетикой, включает уравнения переноса массы и тепла в слое и пористом зерне катализатора. Таким образом, получается математическая модель - система алгебраических и дифференциальных уравнений с соответствующими начальными и граничными условиями, которая решается численными методами с помощью электронно-вычислительной техники. В настоящих контрольных работах предлагается сделать приближенную оценку реакционного объема, исполь-

зую только кинетическое уравнение скорости реакции - $\omega(T, P_i)$ и средние значения парциальных давлений и температуры в реакторе.

Например, для реакции паровой конверсии монооксида углерода кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$\omega = k_o e^{-E/RT} \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{A P_{H_2O} + P_{CO_2}} \left(1 - \frac{\varphi}{K_p(T)}\right),$$

здесь

ω - скорость химической реакции, кмольСО/с.м³_к;

k_o - предэкспонента константы скорости реакции, кмоль/с.м³_к.МПа;

E - энергия активации реакции, кДж/кмоль;

A - адсорбционный коэффициент для паров воды;

φ - соотношение текущих парциальных давлений компонентов согласно стехиометрии химической реакции;

K_p - константа равновесия данной химической реакции.

а величину *средней скорости реакции* можно определить как:

$$\bar{\omega} = \Delta X_{CO} / v_k, \text{ кмольСО/с.м}^3_{\text{к}},$$

здесь

ΔX_{CO} - изменение потока СО за счет химической реакции, кмольСО/с;

v_k - объем слоя катализатора, м³.

Средние парциальные давления компонентов, температуру и константу равновесия при данной температуре можно рассчитать как средние логарифмические (или средние арифметические) величины:

$$P_i = N_i P, \quad N_i = \frac{N_i^H - N_i^K}{\ln \frac{N_i^H}{N_i^K}}, \quad \varphi = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}, \quad \ln K_p = -\frac{\Delta G^0(T)}{RT}.$$

Таким образом, по результатам материального и теплового балансов определяются средние парциальные давления компонентов, средняя температура в слое, константа равновесия при средней температуре и средняя скорость данной реакции. Далее рассчитывается *изменение потока целевого вещества*:

$$\Delta X_{CO} = (V_n N_{CO}^H - V_k N_{CO}^K) \frac{1}{3600 \cdot 22.4} \frac{\text{кмоль СО}}{\text{с}},$$

здесь

V_n, V_k - начальный (нагрузка аппарата) и конечные расходы газовой смеси через реактор, $\text{нм}^3/\text{ч}$;
 N_i^H, N_i^K - концентрации целевого вещества, об.д.

В задачах по расчету процесса риформинга углеводородов изменение потока метана, при заданной нагрузке конвертора по природному газу, рассчитывается с учетом наличия в газе более тяжелых, чем метан, углеводородов, т.е. в качестве начальной нужно использовать приведенную концентрацию метана.

И, наконец, необходимый *объем катализатора* определится как:

$$v_k = \Delta X_{CO} / \varpi \text{ м}^3.$$

В ряде задач изменение потока целевого вещества задается в виде производительности реактора (обычно, $\text{т}/\text{ч}$). В этом случае, заданную производительность следует привести к размерности, в которой измеряется скорость химической реакции (в заданиях, как правило, $\text{кмоль}/\text{с}\cdot\text{м}^3$).

В гетерогенных системах скорость химической реакции рассчитывается по кинетическому уравнению $\{\omega_{xp}(T, C_i^n)\}$, а скорость переноса вещества по уравнению массоотдачи:

$$\omega_{ni} = \beta_i \cdot S \cdot (C_i - C_i^n) \text{ кмоль}/\text{с}\cdot\text{м}^3,$$

здесь

β_i - коэффициент массоотдачи i -го компонента, $\text{м}/\text{с}$;

S - реакц. поверхность или поверхность раздела фаз, $\text{м}^2/\text{м}^3$;

C_i, C_i^n - концентрации i -го компонента в объеме и у поверхности твердого реагента, $\text{кмоль}/\text{м}^3$.

В стационарном режиме проведения процесса скорости переноса вещества и химической реакции равны: $\omega_{ni} = \omega_{xp}$ - из этого равенства можно рассчитать поверхностные концентрации компонентов $\{C_i^n\}$ и далее скорость реакции.

Поверхность раздела фаз может быть постоянной величиной, например, зернистый слой катализатора, насадка скруббера; или переменной, например, поверхность растворяющегося твердого тела. В последнем случае для расчета скорости реакции необходимо знать закон изменения реакционной поверхности

- $S = S(\theta)$. Обычно это степенные или экспоненциальные функции, параметры которых определяются на основании экспериментальных данных.

Если реактор работает в режиме аппарата идеального смешения, его производительность легко рассчитать по алгебраическому уравнению:

$$\Delta X = \omega_{xp} \cdot v_a,$$

здесь

ΔX - изменение потока реагента, кмоль/с;
 v_a - объем аппарата, м³.

Если же реактор описывается более сложной моделью, математический расчет также существенно усложняется. Как правило, это система дифференциальных и алгебраических уравнений кинетики химической реакции, массо- и теплопереноса, которая решается с применением численных методов.

Если задан средний размер частиц $\{d_0\}$, степень превращения $\{\theta\}$ твердого реагента и закон изменения его реакционной поверхности при известных кинетических параметрах и имеющемся объеме аппарата можно рассчитать производительность реактора.

Например, при растворении бокситовой руды в растворе щелочи (процесс Байера), скорость химической реакции можно подсчитать по следующему уравнению: $\omega = k \cdot S \cdot C_{OH} / (1 + \theta \cdot I C_{Al})$. Поверхность частичек боксита $\{S, \text{м}^2/\text{м}^3\}$, в свою очередь, можно оценить следующим образом:

- число частиц в единице объема аппарата составит:

$$n_{\bar{\sigma}} = \frac{V_{\bar{\sigma}}}{v_0 \cdot v_p} \tau = \frac{1}{v_0} \frac{1}{\text{м}^3},$$

$\tau = v_p / V_{\bar{\sigma}}$ – среднее время пребывания бокситовой руды в реакторе, ч.

$V_{\bar{\sigma}}$ – объемный расход бокситовой руды, м³/ч.

v_p – объем реактора, м³

- реакционная поверхность при допущении о шаровой форме частиц определится как:

$$S = s_0(\theta) \cdot n_{\bar{\sigma}} = s_0(1 - \theta)^{2/3} \cdot n_{\bar{\sigma}} = \frac{6(1 - \theta)^{2/3}}{d_0} \text{ м}^2 / \text{м}^3,$$

- из условия равенства скоростей химической реакции и транспорта реагентов в растворе:

$$k \cdot S \cdot C_{OH}^n / (1 + \theta \cdot I C_{Al}^n) = \beta_i \cdot S_0 \cdot (C_{OH} - C_{OH}^n)$$

определяется концентрации ионов у поверхности твердого вещества, рассчитывается скорость реакции и производительность реактора (*задание №5, ТМУ*).

В основе процесса синтеза карбамида из аммиака и диоксида углерода также лежит гетерогенная химическая реакция «газ-жидкость», где явления переноса реагентов в значительной мере определяют наблюдаемую скорость образования продукта. Конструкцию реактора выполняют секционной так, чтобы обеспечить хорошее перемешивание реагирующих веществ в объеме каждой секции, но предотвратить выравнивание концентраций по всему объему аппарата. Для расчета производительности каждой секции используют интегральное кинетическое уравнение с эффективной константой скорости реакции:

$$\frac{\theta}{(1 - \theta) - \frac{\theta(\theta + W)(1 - \theta^*)}{\theta^*(\theta^* + W)}} = \frac{k_0 e^{-E/RT}}{\frac{P^* \cdot q}{P \cdot \rho_c}},$$

здесь

$q = G_0 / v_k$ - удельная нагрузка колонны синтеза по сумме реагентов, кг/с·м³;

P, P^* - рабочее и равновесное давление реакционной смеси, МПа;

ρ_c - плотность плава синтеза при средней температуре, кг/м³;

θ, θ^* - рабочая и равновесная степени конверсии CO₂ в карбамид.

В задаче последовательно рассчитывается равновесная и рабочая степень превращения CO₂ в карбамид, составляются материальный и тепловой балансы процесса - из последнего определяем температуру потоков на входе в колонну синтеза. И затем, при средней температуре реакции, используя кинетическое уравнение, определяем объем реактора $\{v_k\}$, обеспечивающий заданную производительность по карбамиду. Использование эффективной константы скорости подразумевает, что в ее значении учтены явления переноса вещества в конкретном аппарате.

6.2. Оценка поверхности теплообмена

Оценка поверхности теплообменника $\{F\}$ производится по уравнению теплопередачи:

$$Q_{m/n} = K_m \cdot F \cdot \Delta t, \text{ Вт,}$$

здесь

K_m - коэф. теплопередачи, Вт/м²·К; его величину для данных условий теплообмена можно подобрать по справочной литературе [31];

Δt - средняя разность температур между горячим и холодным теплоносителями, °С.

Величину передаваемого тепла $\{Q_{m/n}\}$, определяемую из теплового баланса, необходимо привести в соответствие с единицами измерения правой части уравнения (Дж/с).

Рассчитанная поверхность теплообмена может оказаться слишком большой для одного аппарата, и тогда для реализации процесса необходимо взять несколько теплообменников меньших размеров. Кроме этого, в воздушных холодильниках и конденсаторах поверхность теплообменных трубок делается оребренной, что необходимо учесть при оценке стоимости аппарата. В этом случае соотношение поверхностей оребренной и гладкой трубы задается в условии задачи (*задание №5, ТЭО ХТС*).

7. Оценка стоимости химических аппаратов

Оценка стоимости химического оборудования (реакторы, колонны, теплообменники и т.д.) основана на базе статистических данных, обработанных методами корреляционного и регрессионного анализа. В литературе предложены зависимости, отражающие взаимосвязь стоимости аппаратов с их основными конструктивными параметрами - как правило, они представлены степенными функциями [11].

В общем случае стоимость аппарата складывается из стоимости его отдельных частей. Например, стоимость тарельчатого абсорбера определится как сумма:

$$C_{аб.} = C_{об.} + \Sigma C_m + \Sigma C_{кр.} + \Sigma C_{шт.},$$

здесь

$C_{об.}$, C_m , $C_{кр.}$, $C_{шт}$ - стоимости обечайки, тарелки, крышки и штуцера.

Поскольку большинство параметров аппарата функционально взаимосвязаны, можно, с приемлемой точностью, выразить его стоимость в виде функций массы, диаметра, объема и поверхности теплообмена.

Для кожухотрубных теплообменников стоимость можно выразить как функцию поверхности теплообмена:

- D_T до 0.5 м $C_m = 75 \cdot F^{0.50}$ тыс. руб.;

- D_T до 1.0 м $C_m = 38 \cdot F^{0.77}$ тыс. руб.;

- D_T до 1.5 м $C_m = 25 \cdot F^{0.85}$ тыс. руб.

Для колонн с несложным внутренним устройством стоимость единицы массы аппарата можно оценить как:

- углеродистая сталь $q = 50 + 88 \cdot M^{0.62}$ тыс. руб./т;

- нержавеющая сталь $q = 430 + 140 \cdot M^{0.45}$ тыс. руб./т

Стоимость всей колонны (масса - M , т) составит:

$$C_k = q \cdot M \text{ тыс. руб.}$$

Для абсорбционных и ректификационных колонн стоимость можно выразить в виде функции массы и диаметра:

насадочные колонны

- углеродистая сталь $C_k = 6.2 \cdot 10^4 (M/D) + 63 \cdot M$ тыс. руб.

- нержавеющая сталь $C_k = 8.7 \cdot 10^4 \cdot (M/D) + 280 \cdot M$ тыс. руб.

тарельчатые колонны

- углеродистая сталь $C_k = 300 \cdot M + 250 \cdot D + 75 \cdot D^2 + 10 \cdot M \cdot D^3$ руб.

- нержавеющая сталь $C_k = 250 M \cdot D / (10 \cdot D - 10)$ руб.

Стоимость реакторов с мешалками можно определить как функцию объема аппарата $\{V, \text{м}^3\}$:

- углеродистая сталь $C_p = 530 V^{0.4}$ тыс. руб.
- нержавеющая сталь $C_p = 450 V^{0.8}$ тыс. руб.
- эмалированные аппараты $C_p = 380 V^{0.4}$ тыс. руб.

Стоимость насосов определяют как функцию их производительности $\{G_n, \text{кг/ч}\}$:

$$C_n = 380 + 6.5 G_n \text{ тыс. руб.}$$

Стоимость электрических нагревательных приборов является функцией их электрической мощности $\{N_э, \text{кВт}\}$:

$$C_{эп} = 45 + 3.5 N_э, \text{ тыс. руб.}$$

Следует заметить, что приведенные выше регрессии могут быть использованы для оценки стоимости аппаратов лишь в качестве первого приближения. Рыночная цена конкретного оборудования может существенно отличаться от рассчитанной средне-статистической величины.

Массу аппарата легко оценить из геометрических построений, рассматривая его как толстостенный полый цилиндр с крышками в виде полусфер:

$$M = [\pi/4 \cdot (D_n^2 - D_{вн}^2) \cdot L + \pi \cdot D_{вн}^2 \cdot \delta] \rho_{ст} \text{ т},$$

здесь

$D_{вн}$, D_n - внутренний и наружный диаметр аппарата, м;

δ - толщина стенки крышки, м;

L - высота аппарата, м;

$\rho_{ст}$ - плотность стали, т/м³.

Толщину стенки цилиндрического сосуда, работающего под избыточным давлением, можно оценить по формуле:

$$\delta = \frac{P \cdot D}{2[\sigma] \cdot \vartheta - P} + c \text{ м},$$

здесь

P - давление в аппарате, МПа;

$[\sigma]$ - допустимый предел прочности стали, МПа;

ϑ - коэффициент запаса на сварной шов;

c - поправка на коррозию металла, м.

8. Расчет термодинамических констант и параметров

Уравнения нормального сродства для расчета констант равновесия химических реакций

Паровая конверсия метана:

$$\lg K_p(\text{МПа}^2) = -9840,0/T + 8,343 \lg T - 2,059 \cdot 10^{-3} T + 1,78 \cdot 10^{-7} T^2 - 13,976$$

Паровая конверсия монооксида углерода:

$$\lg K_p(\text{б/р}) = 2217,5/T + 0,297 \lg T + 3,525 \cdot 10^{-4} T - 5,08 \cdot 10^{-8} T^2 - 3,260$$

Синтез аммиака:

$$\lg K_p(\text{МПа}^{-1}) = 2074,8/T - 2,494 \lg T - 1,256 \cdot 10^{-4} T + 1,856 \cdot 10^{-7} T^2 + 3,214$$

Синтез метанола:

$$\lg K_p(\text{МПа}^{-2}) = 3748,7/T - 9,283 \lg T + 3,147 \cdot 10^{-3} T - 4,261 \cdot 10^{-7} T^2 + 15,831$$

Окисление SO_2 :

$$\lg K_p(\text{МПа}^{-1/2}) = 4812,2/T - 2,825 \lg T + 0,0022T + 2,734$$

Уравнения для расчета давления насыщенного пара (упругости пара) жидкостей:

- NH_3 : $\lg P(\text{МПа}) = 3,998 - 1198,0/T$
- CH_3OH : $\lg P(\text{МПа}) = 4,542 - 1874,1/T$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: $\lg P(\text{МПа}) = 4,337 - 1652,0/(T-41,68)$
- H_2O : $\lg P(\text{МПа}) = 4,073 - 1657,4/(T-46,13)$

Контрольные вопросы для сдачи зачетов и экзаменов

Для сдачи зачета и экзамена следует подготовиться к вопросам, которые формулируются в соответствии с программой соответствующего курса и содержанием домашних заданий. В вопросы включен анализ физико-химических основ процессов с целью выбора оптимальных условий для их реализации, включая выбор технологической схемы и конструкций аппаратов. При ответе всегда необходимо четко определиться с критерием для оценки рассматриваемого технического мероприятия и провести сравнительную характеристику нескольких способов реализации поставленной цели.

***Контрольные вопросы к зачету по курсу
“Выбор и технико-экономическое обоснование
технологических схем и аппаратов ”***

1. Перечислите критерии технико-экономической оптимизации производства и сравните возможности для проведения мероприятий на действующем предприятии и при проектировании химической установки.
2. Приведите примеры, когда при реализации технического мероприятия необходимо найти рациональное соотношение между текущими и единовременными затратами, и объясните, какие критерии оптимизации при этом используются.
3. Объясните, в чем состоит различие между средними и маржинальными производственными затратами, и каким образом предприятие регулирует объем выпуска при изменении цены на ее продукцию.
4. Объясните, каким образом используются функции средних и маржинальных производственных затрат при прогнозировании и долгосрочном планировании развития производства.
5. Опишите, каким образом выбирается вариант с оптимальной единичной мощностью химического агрегата, и объясните, почему невыгодно работать при недогрузке мощности и на предельных нагрузках производства.
6. Дайте определение экономико-математических моделей производства и опишите пример построения экономической модели «добыча сырья – получение полупродукта и продукта»
7. Расскажите, как оценивают потенциальную работоспособность различных систем и находят компромисс между энергопотреблением и производительностью технических устройств.
8. Расскажите, по каким параметрам оценивают качество энергоносителей, опишите технические приемы использования тепла химических реакций для улучшения энергетических показателей технологического процесса.
9. Опишите систему получения и использования пара на теплосиловых установках и покажите, как эти принципы реализуют в химико-технологических схемах.
10. Опишите систему получения и использования пара в агрегате аммиака крупной единичной мощности, дайте определение энерготехнологическим схемам производства.

11. Проведите сравнительный анализ систем получения холода с помощью компрессионной и абсорбционной холодильных установок.
12. Расскажите, что понимают под термином “оптимальный температурный режим” в химическом реакторе, и каким образом оцениваются технические мероприятия для его реализации.
13. Проведите сравнительный анализ нескольких способов реализации оптимального температурного режима в каталитическом реакторе.
14. Расскажите, как строится система рекуперации тепла в ХТС, и как с помощью диаграмм «Н-t» определяется необходимое количество подводимой и отводимой из системы теплоты.
15. Расскажите, какие факторы учитываются при выборе оптимального давления технологического процесса; объясните, на каком этапе химического процесса оказывается справедливым правило Ле-Шателье.
16. Расскажите, по каким критериям выбирается концентрационный профиль реагентов по объему аппарата, как регулируют концентрации реагирующих веществ в гетерогенных процессах; и объясните, в каких случаях оказывается целесообразным установка каскада реакторов.
17. Объясните, зачем в химико-технологических схемах организуют рецикловые потоки веществ, чем обуславливается объем рецикла и по каким критериям осуществляется их оптимизация.
18. Объясните, каким образом регламентируется объем отходов производственных установок и определяется «оптимальный» уровень загрязнения окружающей среды для промышленных предприятий.

***Контрольные вопросы к экзамену по курсу
“Технология основного неорганического синтеза”***

1. Соединения азота в системе биологической и технической жизнедеятельности человека. Основные промышленные способы связывания атмосферного азота.
2. Физико-химические основы разделения воздуха при низких температурах. Устройство ректификационной колонны.
3. Физико-химические основы получения водорода электролизом водных растворов солей и щелочей. Устройство электролитических ванн.
4. Физико-химические основы переработки твердых топлив с целью получения водорода и синтез-газа. Коксование, газификация и гидрогенизация угля.
5. Физико-химические основы процесса паровой конверсии монооксида углерода. Эксплуатация катализаторов и конструкции реакторов.
6. Очистка природных и технологических газов от нежелательных примесей. Сравнительная оценка жидкостных, адсорбционных и каталитических методов очистки.
7. Способы и физико-химические основы очистки конвертированного газа от диоксида углерода.
8. Способы и физико-химические основы очистки конвертированного газа от монооксида углерода.
9. Способы и физико-химические основы очистки природного и технологических газов от соединений серы.
10. Физико-химические основы процесса паровой и паро-кислородной конверсии углеводородов с целью получения синтез-газа. Эксплуатация катализаторов и конструкции реакторов.
11. Проведение риформинга природного газа в шахтном конверторе и трубчатой печи. Каталитические и некаталитические способы конверсии и пиролиза. Устройство реакторов.
12. Физико-химические основы процесса синтеза аммиака. Эксплуатация катализаторов и конструкции колонн синтеза.
13. Структура гетерогенных катализаторов и физико-химические основы процесса восстановления оксидных катализаторов. Состояние катализатора в реакционной среде.
14. Основные стадии аммиачного производства, его блок-схема и технологические связи со смежными производствами химического предприятия.
15. Физико-химические основы процесса синтеза карбамида. Кинетика химической реакции и конструкции колонн синтеза.
16. Дистилляция плава синтеза карбамида, упаривание раствора карбамида и грануляция продукта. Физико-химические основы процессов и устройство основных аппаратов.

17. Основные стадии производства карбамида, его блок-схема и технологические связи со смежными производствами химического предприятия.
18. Каталитическое гидрирование оксидов углерода. Физико-химические основы процесса синтеза метанола. Эксплуатация катализаторов и конструкции колонн синтеза.
19. Физико-химические основы процессов переработки метанола с целью получения формальдегида и уксусной кислоты. Катализаторы и конструкции реакторов.
20. Технологические схемы разделения воздуха, основанные на дроссельном эффекте и применении турбодетандера. Изображение процессов на TS-диаграмме.
21. Технологическая схема полукоксования угля с целью получения кокса водорода и сопутствующих продуктов.
22. Технологическая схема кислородной газификации угля с целью получения синтез-газа.
23. Технологическая схема очистки конвертированного газа от диоксида углерода раствором пропиленкарбоната.
24. Технологическая схема очистки конвертированного газа от диоксида углерода раствором моноэтаноламина.
25. Технологическая схема очистки конвертированного газа от монооксида углерода путем его промывки жидким азотом.
26. Разделение газов методом адсорбции при переменном давлении. Последовательность переключения адсорберов для обеспечения непрерывной работы схемы.
27. Технологическая схема совмещенной парокислородовоздушной конверсии природного газа в производстве аммиака.
28. Технологическая схема двухступенчатого риформинга природного газа в энерго-технологической системе производства аммиака.
29. Технологическая схема синтеза аммиака при среднем давлении.
30. Взаимосвязь различных отделений в системе получения аммиака. Блок-схема аммиачного производства.
31. Технологическая схема получения карбамида с полным жидкостным рециклом аммиака и диоксида углерода.
32. Технологическая схема получения карбамида с жидкостным рециклом аммиака и диоксида углерода по системе стриппинга.
33. Недостатки рецикловых схем получения карбамида. Основные статьи энергопотребления и способы его уменьшения.
34. Технологическая схема синтеза метанола при среднем давлении.
35. Технологическая схема окислительного дегидрирования метанола с целью получения формальдегида.
36. Технологическая схема жидкофазного карбонилирования метанола с целью получения уксусной кислоты.

***Контрольные вопросы к экзамену по курсу
«Технология минеральных удобрений, солей и щелочей»***

1. Механизм образования карбамида из аммиака и диоксида углерода и возможные побочные маршруты реакции при синтезе карбамида.
2. Влияние параметров процесса синтеза карбамида (температура, давление, соотношение реагентов) на выход целевого продукта.
3. Общая блок-схема производства карбамида с полным рециклом аммиака и диоксида углерода.
4. Конструкции и требования к материалам колонн синтеза карбамида.
5. Физико-химические основы процесса дистилляции плава синтеза в производстве карбамида.
6. Особенности процессов упаривания растворов карбамида и получения гранулированного продукта.
7. Построение производства карбамида по схеме с полным жидкостным рециклом - ее недостатки.
8. Построение производства карбамида по схеме с отдельным газовым рециклом диоксида углерода - ее достоинства и недостатки.
9. Схема производства карбамида по системе стриппинга - ее достоинства и недостатки.
10. Физико-химические основы получения кальцинированной соды по аммиачному способу Сольве.
11. Блок-схема построения производства кальцинированной соды по способу Сольве.
12. Физико-химические основы очистки сырого рассола поваренной соли в производстве соды от солей жесткости.
13. Физико-химические основы обжига известняка с целью получения диоксида углерода и гидроксида кальция.
14. Физико-химические основы гашения обожженной извести при получении кальцинированной соды и построение технологической схемы процесса.
15. Физико-химические основы абсорбции аммиака и диоксида углерода солевым рассолом в производстве соды.
16. Построение технологической схемы абсорбционного отделения в производстве кальцинированной соды.
17. Физико-химические основы кристаллизации бикарбоната натрия из аммиачно-карбонатного солевого рассола при получении соды.
18. Построение технологической схемы отделения карбонизации аммонизированного солевого рассола в производстве соды.

19. Физико-химические основы процесса дистилляции фильтровой жидкости при получении соды.
20. Построение технологической схемы дистилляции фильтровой жидкости в производстве соды по способу Сольве.
21. Физико-химические основы процесса кальцинации влажного бикарбоната натрия в производстве соды и основное оборудование процесса.
22. Сравнить системы дистилляции в производствах карбамида и кальцинированной соды.
23. Виды алюминийсодержащего минерального сырья и основные способы его переработки.
24. Способы графического представления состава щелочных алюминатных растворов.
25. Образование малорастворимых алюмосиликатных соединений при получении глинозема по способу Байера.
26. Факторы, определяющие “стойкость” алюминатных растворов при получении глинозема по способу Байера.
27. Изображение способа получения глинозема по Байеру в прямоугольной системе координат $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$.
28. Блок-схема производства глинозема по способу Байера.
29. Физико-химические основы переработки нефелиновых руд методом спекания
30. Блок-схема переработки нефелиновых руд гидротермическим методом.
31. Физико-химические основы кислотной переработки нефелиновых руд. Достоинства и недостатки метода.
32. Блок-схема переработки нефелиновых руд сернокислотным способом.
33. Виды минерального сырья, используемого для промышленного получения калийных солей, и основные способы его переработки.
34. Флотационное обогащение калийсодержащих руд. Основные аппараты производства.
35. Получение безхлорных калийных удобрений. Принципы построения технологических схем разделения полиминеральных руд.

Задания для выполнения контрольных и домашних работ

Задания по курсу “Выбор и технико-экономическое обоснование технологических схем и аппаратов ”

Задание №1

1. Опишите систему энергоснабжения химических предприятий и дайте характеристику различных энергоносителей с позиций экономики и эксергетического анализа [1-3,5].
2. Объясните причины проектирования схем с каскадом реакторов и покажите, как это реализуется в системах кислотного или щелочного разложения минерального сырья [1-3].
3. Постройте и проанализируйте зависимости общих и удельных затрат предприятия от объема выпуска продукции (точки минимальной себестоимости продукта, остановки предприятия); объема выпуска и максимальной прибыли^(*) от цены продукта.

№ п/п	Исходн. данные для расчета	1	2	3	4
1	Вид функции “затраты {C}- объем выпуска {q}”, руб./сутки-т/сутки: $C = aq^3 + bq^2 + cq + d$ -значения коэффициентов: a b c d	$6,9 \cdot 10^{-3}$ -13,304 $9,255 \cdot 10^3$ $8,807 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^{-3}$ -8,141 $5,821 \cdot 10^3$ $9,397 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^{-3}$ -4,593 $3,431 \cdot 10^3$ $7,588 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^{-3}$ -8,600 $5,679 \cdot 10^3$ $7,448 \cdot 10^5$
2	Максимальный объем выпуска продукта, т/сутки	1500	1500	1300	1200
3	Диапазон изменения цены на продукт, руб./т	4000÷ 16000	2000÷ 10000	1500÷ 11000	1500÷ 6000

^{*)} При расчете максимальной прибыли следует воспользоваться оператором маржинальных затрат.

Задание №2

1. Объясните, каким образом выбирается оптимальный вариант размещения химического предприятия и дайте экономическую оценку факторов, которые при этом учитываются [2,4].

2. Проведите анализ различных способов регулирования температуры экзотермического процесса в каталитическом реакторе и покажите, как при оценке варианта учитываются производственные затраты [1-3].

3. Рассчитайте стоимость горючих энергоносителей^{*}, используя в качестве базовой цифры цену электроэнергии, и определите долю химической энергии, которая в данных условиях сгорания может быть реализована в виде работы.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4	5
1	Состав углеводородного сырья, об.%					
	CH ₄	85,0	80,0	95,0	90,0	70,0
	C ₂ H ₆	3,0	4,0	2,0	2,5	5,0
	C ₃ H ₈	2,0	3,0	1,0	1,5	3,0
	C ₄ H ₁₀	1,0	2,0	-	1,0	2,0
	CO	1,5	6,5	-	0,5	7,0
	CO ₂	3,5	1,5	0,5	3,5	4,0
	N ₂	4,0	3,0	1,5	1,0	9,0
2	Температура топлива (воздуха), °C	25	15	30	12	20
3	Барометрическое давление, мм рт.ст.	750	730	760	740	755
4	Относительная влажность воздуха, %	70	55	85	90	80
5	Избыток воздуха против стехиометрии полного сгорания топлива, %	5	7	9	3	6
6	Доля стоимости первичного энергоносителя в цене электроэнергии, д.е.	0,65	0,60	0,70	0,55	0,50

^{*}) Теплотворная способность топлива (низшая) определяется как теплота химической реакции горения данного углеводородного сырья.

Задание №3

1. Опишите структуру типовой химико-технологической схемы и перечислите основные технические и экономические показатели предприятия на различных ступенях производственной иерархии [1-3,11].

2. Опишите подходы к выбору оптимального давления технологического процесса, объясните технические ограничения применения высокого давления и его экономическую целесообразность [1-3,13].

3. Используя критерий приведенных затрат, проведите сравнительную оценку эффективности применения теплообменной аппаратуры с паровым и электрическим обогревом для упаривания водных растворов солей.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4	5
1	Упариваемый раствор соли (или щелочи)	NH_4NO_3	NaOH	KOH	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	CaCl_2
2	Производительность аппарата (по сухому веществу), т/ч	25	25	20	30	15
3	Концентрация раствора, мас. %					
	ВХОД	60	30	40	65	55
	ВЫХОД	95	70	75	90	80
4	Температура раствора ^(*) на входе в аппарат, °С	90	75	60	80	70
5	Вакуум в выпарном пространстве аппарата, мм рт.ст.	500	400	450	550	450
6	Барометрическое давление, мм.рт.ст.	750	740	760	730	750
7	Температура греющего пара (насыщенный пар), °С	180	190	200	170	210

^{*)} Температуру кипения водных растворов солей при заданном вакууме в выпарном аппарате (температура крепкого раствора на выходе) можно найти в справочной технической литературе.

Задание №4

1. Дайте определение экономико-математическим моделям ХТС и покажите, каким образом оператор маржинальных затрат используется для определения оптимального объема выпуска продукции [8-10].

2. Опишите, каким образом низкопотенциальное тепло технологических потоков можно использовать для получения холода и объясните, чем абсорбционная холодильная установка отличается от компрессионной [12].

3. Определите оптимальный диаметр каталитического реактора по критерию приведенных затрат, в которых учитывается стоимость аппарата и энергозатраты на преодоление гидравлического сопротивления зернистого слоя катализатора.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3
1	Химическая реакция	Синтез аммиака	Синтез метанола	Паровая конв. СО
2	Состав газа на входе в реактор, об. % 1) NH ₃ 2) CH ₃ OH 3) СО H ₂ СО СО ₂ N ₂ СО ₂ H ₂ CH ₄ H ₂ N ₂ Ar CH ₄ H ₂ O (п/г)	2,5 65,0 21,5 6,5 4,5	0,5 20,5 8,0 64,0 7,0	14,0 12,0 52,0 22,0 (п/г) 0,5
3	Нагрузка реактора, нм ³ /ч	700000	500000	200000
4	Температура газа на входе, °С	400	220	350
5	Расчетное давление процесса, МПа	30	15	4
6	Концентрация ключевого компонента на выходе из реактора, об. %	17	5	3,5
7	Показат. политропы сжатия газ. смеси	1,20	1,30	1,25
	Параметры слоя катализатора:			
	- объем катализатора, м ³	35	50	80
	- удельная поверхность слоя, м ² /м ³	500	650	600
	- порозность слоя, м ³ /м ³	0,45	0,40	0,43
	- коэф. гидравл. сопротивления	0,6	0,6	0,6
8	Параметры реактора:			
	- допуст. напряжение материала, МПа	220	210	200
	- диапазон варьирования диаметра, м	2÷5	3÷6	4÷7

Задание №5

1. Объясните, по каким критериям предприятие регулирует объем выпуска продукции в условиях изменения цен как на подвижные производственные факторы, так и на готовый продукт [6,7].

2. Приведите схему производства и потребления водяного пара в агрегате аммиака крупной единичной мощности и объясните, какие элементы энерготехнологии в ней реализованы [2,14].

3. Используя критерий приведенных затрат, проведите сравнительную оценку эффективности применения теплообменной аппаратуры с водяным и воздушным охлаждением технологических потоков с целью конденсации высококипящего компонента смеси.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Конденсирующийся компонент смеси	NH₃	CH₃OH	C₂H₅OH	H₂O
2	Состав газовой смеси на входе, об. %				
	1) H ₂ 2,3) CO 4) H ₂	53,0	18,0	5,0	59,0
	N ₂ CO ₂ N ₂	18,0	6,5	57,0	19,5
	CH ₄ H ₂ CO	11,5	59,5	22,0	0,5
	Ar CH ₄ CO ₂	0,5	11,5	10,5	21,0
	NH ₃ CH ₃ OH H ₂ O (п/г)	17,0	4,5	5,5	(п/г) 0,4
3	Нагрузка конденсатора по газу, нм ³ /ч	200000	100000	150000	200000
4	Давление в системе, МПа	30	10	15	4
5	Температура потоков, °С				
	- на входе в конденсатор	100	90	120	110
	- на выходе из аппарата	35	38	30	40
6	Гидравлическое сопротивление воздушного конденсатора, кПа	0,2	0,2	0,2	0,2
7	Соотношение оребренной и гладкой поверхностей в воздушн.конденсаторе	5	5	5	5
8	Температура охлаждающей воды (или воздуха), °С	18	20	19	22
9	Стоимость охлаждающей воды, руб./т	5,5	5,0	6,0	4,5

Задание №6

1. Объясните, каким образом выбирается оптимальная единичная мощность химической установки, как при этом учитываются стоимость и надежность оборудования, производительность труда и степень загруженности агрегата [1,2,8].

2. Приведите технологическую схему и опишите способы рекуперации тепловой и механической энергии потоков в системе очистки конвертированного газа от диоксида углерода [14,21].

3. Рассчитайте производительности и проведите сравнительный анализ эффективности использования реакторов с загрузкой катализатора на одной полке и двухполочного реактора с межступенчатым отводом тепла.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3
1	Химическая реакция	Синтез аммиака	Синтез метанола	Окисление SO ₂
2	Состав газа на входе в реактор, об. % 1) H ₂ 2) CO 3) SO ₂ N ₂ CO ₂ N ₂ NH ₃ H ₂ O ₂ CH ₄ CH ₃ OH - - CH ₄ -	66,0 22,0 2,5 9,5	22,0 6,0 60,0 0,5 11,5	9,5 75,5 15,0 -
3	Концентрация ключевого компонента на выходе из реактора, об. %	16,0	4,6	0,5
4	Температура смеси на входе, °C	400	200	370
5	Давление в системе, МПа	30	10	0,5
6	Параметры кинетического уравнения: $\omega_1 = k_{01} e^{-E_1/RT} \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^{3/2}}{P_{NH_3}} \left(1 - \frac{\varphi_1}{K_{p1}}\right)$ $\omega_2 = k_{02} e^{-E_2/RT} P_{H_2} \left(\frac{P_{CO}}{P_{CH_3OH}}\right)^{1/4} \left(1 - \frac{\varphi_2}{K_{p2}}\right)$ $\omega_3 = k_{03} e^{-E_3/RT} \frac{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}}{P_{SO_2} + P_{SO_3}} \left(1 - \frac{\varphi_3}{K_{p3}}\right)$ - предэкспонента, кмоль/с.м ³ .МПа ^ν - энергия активации, кДж/моль	2,5·10 ⁴ 120	1,5·10 ⁵ 65	1·10 ⁶ 90
7	Объем катализатора, м ³	40	30	50

Задание №7

1. Опишите основные принципы построения безотходного производства, объясните, что в этом случае принимают за эталонную технологическую схему и каким образом предприятие определяет “оптимальный” уровень загрязнения окружающей среды [1,29,30].

2. Дайте определение энерготехнологическим химико-технологическим схемам и приведите примеры утилизации тепловой и механической энергии в производстве азотной кислоты [1,2,16].

3. Оцените дополнительные затраты, обусловленные глубокой переработкой природного газа по системе парового риформинга за один проход через реактор, максимально допустимую стоимость разделения и рецикла компонентов конвертированного газа.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Состав природного газа, об.%				
	CH ₄	90,0	85,0	93,0	95,0
	C ₂ H ₆	3,0	5,0	2,0	1,5
	C ₃ H ₈	1,0	3,0	1,0	0,5
	CO ₂	2,0	4,0	3,0	1,5
	N ₂	4,0	3,0	1,0	1,5
2	Соотношение пар/газ	3,5	4,0	3,5	3,0
3	Температура паро-газовой смеси на входе в реактор, °С	525	520	530	535
4	Параметры конвертированного газа на выходе:				
	t, °С / N _{CH₄} , об.%				
	- варианты				
	а)	850/5	850/5	850/5	850/5
	б)	650/30	650/30	650/30	650/30
5	Теплота сгорания топлива, кДж/нм ³	37000	36000	36500	37500
6	Доля стоимости топлива в цене электроэнергии, д.е.	0,55	0,60	0,65	0,50

**Задания по курсу
“Технология основного неорганического синтеза”**

Задание №1

1. Изложите физико-химические основы паровой и парокислородной конверсии природного газа. Обоснуйте выбор температуры и давления процесса, охарактеризуйте применяемые катализаторы [13,14,21].
2. Представьте и опишите технологическую схему производства карбамида по системе стриппинга. В чем состоит преимущество данного способа по сравнению с классическим жидкостным рециклом аммиака и диоксида углерода [18,21].
3. Составьте материальный и тепловой балансы процесса синтеза аммиака и определите количество отводимой теплоты и объем катализатора, обеспечивающего заданную производительность реактора.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Состав азото-водородной смеси (АВС) на входе в реактор, об.%				
	H ₂	63,5	65,0	63,0	64,0
	N ₂	21,0	21,5	21,0	21,5
	NH ₃	2,0	3,0	4,5	4,0
	CH ₄	13,5	10,5	11,5	10,5
2	Давление в системе, МПа	30	25	15	20
3	Температура газовой смеси на выходе из слоя катализатора, °С	520	500	400	450
4	Доля тепла хим.реакции, отводимая в теплообменных трубках, д.е.	0,65	0,70	0,75	0,80
5	Степень приближения состава АВС к равновесию, д.е.	0,80	0,85	0,75	0,90
6	Кинетическое уравнение реакции синтеза аммиака	$\omega = k_0 e^{-E/RT} \frac{P_{H_2}^{1.5} \cdot P_{N_2}}{P_{NH_3}} \left(1 - \frac{\varphi}{K_p}\right)$			
	-предэксп. конст. скорости, кмоль/с.м ³ .МПа ^{1.5}	5,5·10 ³	1,5·10 ⁵	1,5·10 ³	1·10 ³
	-энергия активации, кДж/моль	100	120	80	90
7	Производительность реактора, т NH ₃ /ч	15	12	10	13

Задание №2

1. Изложите физико-химические основы процесса газификации твердых топлив. Обратите внимание на условия проведения реакций угля с кислородом, водяным паром и водородом [1,13,21].
2. Представьте и опишите технологическую схему очистки конвертированного газа от диоксида углерода растворами поташа или этаноламинов. В чем заключаются недостатки этих способов [13,14,21].
3. Составьте материальный и тепловой балансы процесса синтеза метанола и определите количество отводимой теплоты и объем катализатора, обеспечивающих заданную производительность реактора.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Состав газа на входе в реактор, об.%				
	CO	15,5	16,2	19,5	17,0
	CO ₂	6,0	5,5	1,5	5,5
	H ₂	60,5	58,0	57,4	61,5
	CH ₃ OH	0,5	0,3	0,1	0,2
	CH ₄	10,0	10,5	11,5	8,5
	N ₂	7,5	9,5	10,0	7,3
2	Давление в системе, МПа	5	10	25	15
3	Температура газовой смеси на выходе из слоя катализатора, °С	240	260	360	280
4	Доля тепла хим. реакции, отводимая в теплообменных трубках, д.е	0,85	0,80	0,75	0,70
5	Степень приближения состава газовой смеси к равновесию, д.е.				
	-маршрут образования CH ₃ OH	0,70	0,75	0,80	0,85
	-маршрут паровой конверсии CO	0,95	0,90	0,70	0,80
6	Кинетическое уравнение маршрута образования метанола	$\omega = k_0 e^{-E/RT} \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO}^{0.25}}{P_{CH_3OH}^{0.25}} \left(1 - \frac{\varphi}{K_p}\right)$			
	-предэксп. конст. скорости, кмоль/с.м ³ .МПа	1·10 ⁴	1,5·10 ⁴	1·10 ⁴	2·10 ⁴
	-энергия активации, кДж/моль	65	70	90	80
7	Производительность реактора, т CH ₃ OH/ч	5	4	3	4

Задание №3

1. Изложите физико-химические основы процесса паровой конверсии монооксида углерода. С какой целью процесс осуществляется в две стадии и какие катализаторы используются в промышленности [13,14,21].
2. Представьте и опишите технологическую схему получения уксусной кислоты путем карбонилирования метанола. В чем состоит преимущество этого способа по сравнению с производством кислоты из ацетилена [20].
3. Составьте материальный и тепловой балансы процесса парокислородной конверсии природного газа в шахтном конверторе и определите объем катализатора, обеспечивающего заданную производительность аппарата.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Состав природного газа, об.%				
	CH ₄	91,0	92,5	90,0	93,5
	C ₂ H ₆	2,0	3,5	4,5	3,0
	C ₃ H ₈	0,5	1,5	1,0	0,6
	CO ₂	5,0	2,0	3,5	1,5
	N ₂	1,5	0,5	1,0	1,4
2	Соотношение: пар/газ	3,5	3,0	3,5	2,5
	кислород/газ	0,50	0,55	0,60	0,58
3	Давление в системе, МПа	2,5	3,0	3,5	2,0
4	Температура паро-газовой смеси (ПГС) на выходе из слоя катализатора, °С	800	850	900	830
5	Степень приближения состава ПГС к равновесию, д. е.				
	-маршрут паровой конверсии CH ₄	0,85	0,90	0,95	0,80
	-маршрут паровой конверсии CO	0,90	0,95	0,95	0,90
6	Кинетическое уравнение маршрута паровой конверсии метана	$\omega = k_0 e^{-E/RT} \frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2O} + 10P_{H_2}^2} \left(1 - \frac{\varphi}{K_p}\right)$			
	-предэксп. конст. скорости, кмоль/с.м ³ .МПа	5·10 ²	2·10 ³	5·10 ³	4·10 ³
	-энергия активации, кДж/моль	60	65	70	67
7	Нагрузка конвертора (прир.газ), нм ³ /ч	10000	15000	20000	9000

Задание №4

1. Изложите физико-химические основы процессов очистки конвертированного газа от оксидов углерода: жидкостной и каталитической [13,21].
2. Представьте и опишите технологическую схему отделения синтеза аммиака. Объясните необходимость газового рецикла, двухступенчатой конденсации продукта и отдувки части циркуляционного газа [13-15,21].
3. Составьте материальный и тепловой балансы процесса синтеза карбамида и определите входную температуру и объем колонны синтеза, обеспечивающих заданную производительность.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Состав раствора углеаммонийных солей (УАС), мас. % NH ₃ CO ₂ H ₂ O	45	40	35	38
		30	40	45	40
		25	20	20	22
2	Соотношение компонентов на входе в колонну синтеза, мольн. L ₀ W ₀	4,0	3,5	3,0	3,3
		0,5	0,7	0,8	0,6
3	Давление в системе, МПа	20	25	15	22
4	Температура плава синтеза на выходе из колонны, °С	190	200	180	185
5	Степень приближения состава плава синтеза к равновесию, д.е. -маршрут образования карбамата аммония -маршр. дегидратации карбамата аммония	1,0	1,0	1,0	1,0
		0,95	0,90	0,80	0,85
6	Кинетическое уравнение реакции синтеза карбамида -предэкспонента конст. скорости, с ⁻¹ -энергия активации, кДж/моль	$\theta = \frac{k_0 e^{-E/RT}}{(1-\theta) - \frac{\theta(\theta+W)(1-\theta^*)}{\theta^*(\theta^*+W)}}$			
		$\frac{P^* \cdot q}{P \cdot \rho_c}$			
		0,20	0,30	0,25	0,35
		15	16	14	15
7	Рециркуляционный поток УАС в колонну синтеза, кг/ч	10000	12000	15000	13000

Задание №5

1. Изложите физико-химические основы процесса синтеза аммиака. Обоснуйте выбор температуры и давления, опишите катализаторы, применяемые для данной реакции [13-15,21].
2. Представьте и опишите технологическую схему получения формалина путем парциального окисления метанола [20].
3. Составьте материальный и тепловой балансы процесса парового риформинга природного газа в трубчатой печи и определите количество подводимой теплоты и объем катализатора, обеспечивающих заданную производительность аппарата.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Состав природного газа, об.%				
	CH ₄	91,0	86,5	82,0	87,0
	C ₂ H ₆	2,0	4,0	5,5	4,0
	CO ₂	0,5	1,0	1,5	0,8
	H ₂	5,0	8,0	10,0	7,0
	N ₂	1,5	0,5	1,0	1,2
2	Соотношение пар/газ	3,5	3,0	3,7	3,3
3	Давление в системе, МПа	3	3,5	4	3,8
4	Температура паро-газовой смеси (ПГС) на входе и выходе из слоя, °С	500	510	520	530
		800	820	840	830
5	Степень приближения состава ПГС к равновесию, д.е.				
	-маршрут паровой конверсии CH ₄	0,85	0,80	0,90	0,95
	-маршрут паровой конверсии CO	0,90	0,95	0,95	0,95
6	Кинетическое уравнение маршрута паровой конверсии метана	$\omega = k_0 e^{-E/RT} \frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2O} + 10P_{H_2}^2} \left(1 - \frac{\varphi}{K_p}\right)$			
	-предэксп. конст. скорости, кмоль/с.м ³ .МПа	3·10 ³	7·10 ³	1·10 ⁴	5·10 ³
	-энергия активации, кДж/моль	65	60	70	67
7	Нагрузка печи (природный газ), нм ³ /ч	20000	25000	30000	28000

Задание №6

1. Изложите физико-химические основы синтеза метанола из оксидов углерода и водорода. Обоснуйте температуру и давление процесса, охарактеризуйте применяемые катализаторы [13,19].
2. Представьте и опишите технологическую схему получения карбамида с полным жидкостным рециклом. Укажите основные недостатки такой организации процесса [13,17,18].
3. Составьте материальный и тепловой балансы процесса парокислородоуглекислотной конверсии природного газа в шахтном конверторе и определите объем катализатора, обеспечивающий заданную производительность аппарата.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Состав природного газа, об. % <div style="margin-left: 40px;"> CH_4 C_2H_6 CO_2 N_2 </div>	94,5 3,5 0,5 1,5	93,5 5,0 1,0 0,5	95,0 2,5 1,5 1,0	96,0 2,0 0,7 1,3
2	Соотношение: <div style="margin-left: 40px;"> пар/газ кислород/газ диоксид углерода/газ </div>	3,0 0,50 0,15	2,5 0,55 0,20	3,5 0,60 0,25	3,3 0,58 0,22
3	Давление в системе, МПа	2,0	2,5	3,0	3,3
4	Температура паро-газовой смеси (ПГС) на выходе из слоя, °С	850	900	950	870
5	Степень приближения состава ПГС к равновесию, д.е. <div style="margin-left: 40px;"> -маршрут паровой конверсии CH_4 -маршрут паровой конверсии CO </div>	0,85 0,90	0,90 0,95	0,95 0,90	0,93 0,95
6	Кинетическое уравнение маршрута паровой конверсии метана <div style="margin-left: 40px;"> -предэксп. конст. скорости, кмоль/с.м³.МПа -энергия активации, кДж/моль </div>	$\omega = k_0 e^{-E/RT} \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} + 10P_{\text{H}_2}^2} \left(1 - \frac{\varphi}{K_p}\right)$			
		5·10 ² 60	2·10 ³ 65	5·10 ³ 70	1·10 ³ 67
7	Нагрузка конвертора (прир. газ), нм ³ /ч	10000	15000	20000	25000

Задание №7

1. Изложите физико-химические основы процессов переработки метанола в формальдегид и уксусную кислоту. Обоснуйте условия проведения реакций и охарактеризуйте применяемые катализаторы [20].
2. Приведите и опишите технологическую схему двухступенчатого риформинга природного газа в производстве аммиака [13,14,21].
3. Составьте материальный и тепловой балансы процесса паровой конверсии монооксида углерода и определите объем катализатора, обеспечивающий заданную производительность аппарата.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Состав конвертированного газа на входе в аппарат, об. %				
	CO	12,5	13,0	3,5	3,7
	CO ₂	7,5	8,5	11,5	12,0
	H ₂	57,0	56,7	63,2	62,5
	N ₂	22,5	21,5	21,5	21,3
	CH ₄	0,5	0,3	0,3	0,5
2	Соотношение пар/газ	0,6	0,7	0,5	0,8
3	Давление в системе, МПа	3,0	2,0	3,0	2,5
4	Температура паро-газовой смеси (ПГС) на выходе из аппарата, °С	430	450	220	230
5	Степень приближения состава ПГС к равновесию, д.е.	0,85	0,90	0,95	0,90
6	Кинетическое уравнение реакции паровой конверсии монооксида углерода	$\omega = k_0 e^{-E/RT} \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{0,5 P_{H_2O} + P_{CO_2}} \left(1 - \frac{\varphi}{K_p}\right)$			
	-предэксп. конст. скорости, кмоль/с.м ³ .МПа	1·10 ⁷	5,5·10 ⁵	3,5·10 ⁵	7·10 ⁵
	-энергия активации, кДж/моль	100	90	65	67
7	Нагрузка аппарата по конвертированному газу, нм ³ /ч (сухой газ)	150000	120000	170000	130000

Задание №8

1. Изложите физико-химические основы процесса синтеза карбамида из аммиака и диоксида углерода и дистилляции плава синтеза [13,17,18,21].
2. Приведите и опишите технологическую схему совмещенной парокислородо-воздушной конверсии природного газа в производстве аммиака [13,21].
3. Составьте материальный и тепловой балансы процесса пароуглекислотного риформинга природного газа в трубчатой печи и определите количество подводимой теплоты и объем катализатора, обеспечивающих заданную производительность аппарата.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Состав природного газа, об. %				
	CH ₄	86,5	85,0	84,5	87,0
	C ₂ H ₆	2,0	2,5	1,5	1,3
	H ₂	10,0	12,0	13,0	11,0
	N ₂	1,5	0,5	1,0	0,7
2	Соотношение: пар/газ	2,0	2,5	3,0	2,3
	диоксид углерода/газ	0,15	0,2	0,25	0,22
3	Давление в системе, МПа	2,5	3	3,5	3,3
4	Температура паро-газовой смеси (ПГС) на входе и выходе из слоя, °С	400	420	440	460
		800	820	840	830
5	Степень приближения состава ПГС к равновесию, д.е.				
	-маршрут паровой конверсии CH ₄	0,85	0,90	0,90	0,90
	-маршрут паровой конверсии CO	0,90	0,95	0,90	0,95
6	Кинетическое уравнение маршрута паровой конверсии метана	$\omega = k_0 e^{-E/RT} \frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2O} + 10P_{H_2}^2} \left(1 - \frac{\varphi}{K_p}\right)$			
	-предэксп. конст. скорости, кмоль/с.м ³ .МПа	7·10 ³	3·10 ³	1·10 ⁴	5·10 ³
	-энергия активации, кДж/моль	65	67	70	67
7	Нагрузка печи (природ. газ), нм ³ /ч	20000	25000	30000	28000

Задания по курсу «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей»

Задание №1

1. Изложите физико-химические основы синтеза карбамида из аммиака и диоксида углерода. Обратите внимание на описание термодинамики гетерогенной системы и кинетику целевой реакции [13,17,18,21].
2. Изложите физико-химические основы и опишите принципиальную блок-схему получения глинозема по щелочному способу Байера [22,23,25].
3. Составьте материальный и тепловой балансы обжига известняка с целью получения гашеной извести и диоксида углерода. Определите минимальную температуру обжига и температуру начала конденсации паров воды, соответствующие рассчитанному составу газа известковых печей.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Состав известняка, мас. %				
	CaO	95,0	94,5	96,0	95,5
	Al ₂ O ₃	1,5	2,5	1,0	0,5
	Fe ₂ O ₃	0,5	1,0	0,5	1,5
	SiO ₂	2,0	1,5	2,5	1,0
	H ₂ O	1,0	0,5	-	1,5
2	Влажность кокса, мас. %	1,5	2,0	3,0	2,5
3	Степень разложения известняка, д.е.	0,90	0,93	0,95	0,97
4	Барометрическое давление, мм рт.ст.	745	765	730	750
5	Температура окружающей среды, °С	20	25	30	10
6	Относительная влажность воздуха, %	70	80	60	90
7	Избыток воздуха против стехиометрии полного сгорания кокса, %	5	7	9	3
8	Температура обожженной извести, °С	120	130	150	140
9	Температура газа известково- обжиговых печей, °С	140	150	130	160

Задание №2

1. Изложите физико-химические основы промышленных способов переработки сильвинитовых и карналлитовых руд с целью получения калийных удобрений [26,27].

2. Приведите и опишите принципиальную технологическую схему дистилляции фильтровой жидкости с целью регенерации аммиака в производстве кальцинированной соды [22,23].

3. Составьте материальный и тепловой балансы узла синтеза карбамида из жидкого аммиака, диоксида углерода и раствора углеаммонийных солей при условии, что часть карбамата аммония образуется в форреакторе (смесителе).

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Состав раствора углеаммонийных солей, мас.%				
	NH ₃	40	45	35	42
	CO ₂	35	35	40	37
	H ₂ O	25	20	25	21
2	Состав газообразной углекислоты, об.%				
	CO ₂	99	98	98,5	97,5
	N ₂	1	2	1,5	2,5
3	Соотношение реагентов на входе в систему, мольное				
	L ₀ =NH ₃ /CO ₂	4	4,5	3,5	4
	W ₀ =H ₂ O/CO ₂	0,5	0,8	0,3	0,7
4	Температура смеси на входе в колонну синтеза, °С	180	170	175	185
5	Давление в колонне синтеза, МПа	20	15	25	18
6	Степень приближения состава плава к состоянию термодинамического равновесия, д.е.	0,9	0,8	0,85	0,75
7	Температура плава на выходе из колонны синтеза, °С	200	190	210	215

Задание №3

1. Изложите физико-химические основы промышленных способов переработки бокситовых и нефелиновых руд. Объясните, как влияет состав сырья на выбор способа разложения руды и расходные нормы реагентов [22-25].

2. Приведите и опишите принципиальную технологическую схему получения карбамида с жидкостным рециклом аммиака и диоксида углерода по системе стриппинга [17,21].

3. Составьте материальный и тепловой балансы процесса абсорбции диоксида углерода аммонизированным рассолом хлорида натрия и кристаллизации бикарбоната натрия в производстве кальцинированной соды.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Состав аммонизированного рассола, н.д.				
	Cl	95	90	100	97
	NH ₃ (ПТ)	105	100	110	115
	CO ₂	65	70	75	68
2	Состав газа, поступающего на карбонизацию, об.%				
	CO ₂	35	40	45	47
	N ₂	65	60	55	53
3	Состав карбонизированного рассола, н.д.				
	ПТ	40	42	44	44
	CO ₂	80	82	85	75
4	Степень уноса аммиака с отходящими газами, %.	5	6	7	9
5	Степень использования диоксида углерода в колонне, %.	85	80	70	75
6	Температура газа и раствора на входе в колонну, °С	30	35	40	42
7	Температура отходящих газов, °С	35	40	43	45
8	Температура суспензии на выходе из аппарата, °С	25	27	30	32

Задание №4

1. Изложите физико-химические основы дистилляции плава синтеза карбамида. Объясните, почему система дистилляции строится в несколько ступеней. Обратите внимание на способ реализации процесса при высоком давлении [17,18,21].

2. Изложите физико-химические основы и опишите принципиальную блок-схему переработки нефелиновых руд гидротермическим способом с целью получения глинозема и содопродуктов [22-24].

3. Составьте материальный баланс процесса растворения бокситовой руды в растворе гидроксида натрия при получении глинозема. В качестве образующихся нерастворимых соединений алюминия взять гидроалюмосиликаты натрия и кальция.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3
1	Состав бокситовой руды, мас. %			
	Al_2O_3	55,0	60,0	65,0
	Fe_2O_3	5,0	7,0	4,0
	SiO_2	12,0	15,0	11,0
	H_2O	28,0	18,0	20,0
2	Концентрация щелочного раствора, моль/л	7,20	7,56	7,96
3	Плотность щелочного раствора, г/см ³	1,25	1,26	1,27
4	Избыток щелочи против стехиометрии полного раствор. оксида алюминия, %	20	15	10
5	Степень разложения боксита, д.е.	0,90	0,93	0,95
6	Степень перехода растворимого кремния в гидроалюмосиликат кальция, д.е.	0,80	0,85	0,87
7	Стехиометрические коэф. в формуле гидроалюмосиликата натрия:			
	SiO_2	1	1,5	2
	H_2O	1,5	1,05	2
8	Стехиометрические коэфф в формуле гидроалюмосиликата кальция:			
	SiO_2	1,5	1	0,5
	H_2O	3	4	5

Задание №5

1. Изложите физико-химические основы процессов абсорбции диоксида углерода аммонизированным солевым рассолом и кристаллизации бикарбоната натрия в производстве соды [22,23].

2. Приведите и опишите принципиальную технологическую схему получения карбамида с полным жидкостным рециклом аммиака и диоксида углерода [13,17,18].

3. Определите производительность реактора для растворения бокситовой руды обратным щелочным раствором алюмината натрия используя следующее кинетическое уравнение скорости реакции: $\omega = k \cdot S \cdot C_{OH} / (1 + 0.1 C_{Al})$. Обозначьте область протекания гетерогенной реакции.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3
1	Состав бокситовой руды, мас.%			
	Al ₂ O ₃	65,0	60,0	70,0
	SiO ₂	15,0	13,0	8,0
	H ₂ O	20,0	27,0	12,0
2	Средний размер частиц боксита, мм	0,10	0,13	0,08
3	Плотность бокситовой руды, кг/м ³	2600	2500	2700
4	Концентрация обратного щелока, моль/л			
	OH ⁻	5,0	5,5	6,0
	Al ³⁺	1,0	1,5	1,5
5	Соотношение «жидк./тврд.», м ³ /т	2,5	2,7	3,0
6	Степень разложения боксита, д.е.	0,7	0,65	0,75
7	Закон изменения реакционной поверхности частиц боксита, S(θ)	$S_0(1-\theta)^{2/3}$	$S_0(1-\theta)^{2/3}/e^\theta$	$S_0(1-\theta)^{2/3} * e^\theta$
8	Константа скорости химической реакции, м/с	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
9	Коэффициент массоотдачи, м/с	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
10	Объем реактора, м ³	7	9	5

Задание №6

1. Изложите физико-химические основы процессов упаривания растворов и грануляции плава карбамида. Перечислите способы упрочнения гранул продукта и уменьшения его слеживаемости [18,21].
2. Приведите и опишите принципиальную технологическую схему аммонизации и карбонизации солевого рассола в производстве кальцинированной соды [22,23].
3. Составьте материальный и тепловой балансы процесса растворения технического гидроксида алюминия в растворе серной кислоты при получении коагулянтов. Расход кислоты определите из стехиометрии полного растворения гидроксида алюминия.

№ п/п	Исходные данные для расчета	1	2	3	4
1	Состав гидроксида алюминия, мас.%				
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	97,5	96,0	96,5	98,0
	SiO_2	-	1,0	1,5	0,5
	H_2O	2,5	3,0	2,0	1,5
2	Концентрация серной кислоты, мас.%	96,0	97,0	98,0	96,5
3	Соотношение «жидк./тврд.» в суспензии гидроксида алюминия, м ³ /т	10,0	10,5	11,0	11,5
4	Концентрация раствора сульфата алюминия, мас.%	11,5	12,0	12,5	10,5
5	Стехиометрические коэфф. в формуле нерастворимого алюмосиликата:				
	Al_2O_3	-	1	1	2
	SiO_2	-	1	2	1
6	Температура исходных веществ, °C	20	25	15	30
7	Конечная температура раствора, °C	110	100	105	100

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бесков, В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии / В.С. Бесков, В.С.Сафронов. – М.: Химия, 1999. – 472 с.
2. Кутепов, А. М. Общая химическая технология / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – М.: Химия, 1985. – 448 с.
3. Основы химической технологии / И. П. Мухленов [и др.]; под ред. И. П. Мухленова. – Л.: Химия, 1988. – 424 с.
4. Кафаров, В. В., Основы автоматизированного проектирования химических производств / В. В. Кафаров, В. Н. Ветохин. – М.: Наука, 1987. – 623 с.
5. Лейтес, И. Л. Теория и практика химической энерготехнологии / И. Л. Лейтес, М. Х. Сосна, И. П.Семенов. - М.: Химия, 1988. - 280 с.
6. Камаев, В. Д. Экономическая теория / В. Д. Камаев, М. З. Ильчиков, Т. А. Борисовская. – М.: Кнорус, 2008. – 384 с.
7. Львов, Ю. А. Основы экономики и организации бизнеса. – С.-Пб.: Формика, 1992. – 383 с.
8. Лapidус, А. С. Экономическая оптимизация химических производств. – М.: Химия, 1986. – 280 с.
9. Баканов, М. И. Теория экономического анализа / М. И. Баканов, М. В. Мельник, А. Д. Шеремет – М.: Финансы и статистика, 2006. – 288 с.
10. Брагинский, О. Б. Прогнозирование и планирование комплекса отраслей химической и нефтехимической промышленности / О. Б. Брагинский, И. Е. Кричевский, Е. П. Щукин. – М.: Химия, 1988. – 192 с.
11. Тыжненко-Давтян, Е. С. Эффективность химических производств. Экспрессные методы оценки / Е. С. Тыжненко-Давтян, Т. Г. Колчаян. – М.: Химия, 1984. – 80 с.
12. Чечеткин, А. В. Теплотехника / А. В. Чечеткин, Н. А. Занемонец. – М.: Высш. шк., 1986. – 344 с.
13. Технология связанного азота: учеб. для химико-технолог. Вузов / В. И. Атрощенко [и др.]; под ред. В. И. Атрощенко. – Киев: Вища шк., 1985. – 327 с.
14. Производство аммиака / В. П. Семенов [и др.]; под ред. В. П. Семенова. – М.: Химия, 1985. – 368 с.
15. Синтез аммиака / Л. Д. Кузнецов [и др.]; под ред. Л. Д. Кузнецова. – М.: Химия, 1982. – 296 с.
16. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / Под ред. О. М. Олевского. – М.: Химия, 1985. – 400 с.

17. Горловский, Д. М. Технология карбамида / Д. М. Горловский, Л. Н. Альтшулер, В. И. Кучерявый. – Л.: Химия, 1981. – 320 с.
18. Кучерявый В. И. Синтез и применение карбамида / В. И. Кучерявый, В. В. Лебедев. – Л.: Химия, 1970. – 447 с.
19. Технология синтетического метанола/ М. М. Караваяев [и др.]; под ред. М. М. Караваяева. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
20. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического синтеза / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 496 с.
21. Справочник азотчика: в 2 т. / Под ред. Е. Я. Мельникова. – М.: Химия. Т.1. – 1986. – 512 с., Т.2. – 1987. – 464 с.
22. Крашенинников, С. А. Технология соды / С. А. Крашенинников. – М.: Химия, 1988. – 304 с.
23. Зайцев, И. Д. Производство соды / И. Д. Зайцев, Г. А. Ткач, Н. Д. Стоев. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
24. Производство кальцинированной соды при комплексной переработке нефелинового сырья / М. Л. Варламов [и др.] – М.: Химия, 1977. – 176 с.
25. Производство глинозема / А. И. Лайнер [и др.] – М.: Металлургия, 1978. – 344 с.
26. Технология калийных удобрений / Под ред. В. В. Печковского. – Минск: Высшая школа, 1978. – 304 с.
27. Кашкаров, О. Д. Технология калийных удобрений / О. Д. Кашкаров, Н. Д. Соколов. – Л.: Химия, 1978. – 247 с.
28. Комплексное использование сырья и отходов / Б. М. Равич [и др.] – М.: Химия, 1988. – 288 с.
29. Экология и экономика природопользования / Под ред. Э. В. Гирусова. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2007. – 591 с.
30. Балацкий, О. Ф. Экономика и качество окружающей природной среды / О. Ф. Балацкий, Л. Г. Мельник. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 190 с.
31. Павлов, К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. – Л.: Химия, 1987. – 578 с.
32. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
33. Термические константы веществ: Справочник в 10-и вып. / Под ред. В. П. Глушко. – М.: Изд-во АН СССР, 1971.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1.Использование экономических критериев эффективности при выборе технологического процесса или схемы	4
1.1.Анализ альтернативных вариантов реализации химико-технологического процесса	4
1.2.Расчет оптимального объема выпускаемой продукции	6
2.Расчет материальных балансов химико-технологических процессов	8
3.Расчет равновесного состава реакционной смеси	17
4.Расчеты тепловых балансов технологических процессов	24
5. Оценка стоимости энергетических затрат	35
6.Конструктивные расчеты химических аппаратов	38
6.1.Расчет производительности реактора	38
6.2.Оценка поверхности теплообмена	43
7.Оценка стоимости химических аппаратов	43
8. Расчет термодинамических констант и параметров	46
Контрольные вопросы для сдачи зачетов и экзаменов	46
Задания для выполнения контрольных и домашних работ	53
Задания по курсу “Выбор и технико-экономическое обоснование технологических схем и аппаратов ”	53
Задания по курсу “Технология основного неорганического синтеза”	60
Задания по курсу «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей»	68
Рекомендуемая литература	74

Редактор В.Л.Родичева

Подписано в печать 08.10.2009 Формат 60 x 84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 4.42. Уч.-изд.л 4,90. Тираж 100 экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет
Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов

ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г.Иваново, пр.Ф.Энгельса, 7