

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. М. Кутепов

Т. И. Бондарева М. Г. Беренгартен

Общая

**ХИМИЧЕСКАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ**

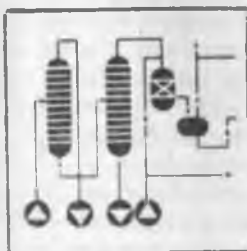
66
K-95
А. М. Кутепов

Т. И. Бондарева М. Г. Беренгартен

Общая

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

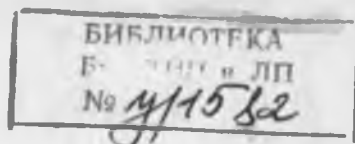
ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ИСПРАВЛЕННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ



Допущено Государственным комитетом СССР по народному образованию в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям химической технологии и химического машиностроения



Москва «Высшая школа» 1990



ББК 35
К 95
УДК 66.0(075)

Рецензент — проф. Л. Л. Товжнянский (зав. кафедрой общей химической технологии, процессов и аппаратов Харьковского политехнического института)

Кутепов А. М. и др.

К 95 Общая химическая технология: Учеб. для техн. вузов / А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Высш. шк., 1990. — 520 с.; ил.
ISBN 5-06-000493-7

Рассмотрены теоретические закономерности химических процессов и основы теории химических реакторов, общие принципы разработки химико-технологических процессов на основе системного подхода, основы энерготехнологии, принципы построения безотходных и малопотходных производств, перспективы процессов биотехнологии.

Во втором издании (1-е — 1985 г.) увеличено число расчетных примеров, рассмотрены перспективные направления химической технологии, большее внимание уделено экологии.

К $\frac{2803000000 (4309000000) - 449}{001(01) - 90}$ 214-90

ББК 35
6П7.1

ISBN 5-06-000493-7

© А. М. Кутепов, Т. И. Бондарева,
М. Г. Беренгартен, 1990

ПРЕДИСЛОВИЕ

В подготовке инженеров-механиков и инженеров-технологов для химической и смежных с ней отраслей промышленности важное место занимает изучение дисциплин химико-технологического цикла, таких, как «Общая химическая технология» и «Процессы и аппараты химической технологии», формирующих технологическое мировоззрение специалистов. Грамотное выполнение работы по разработке технологических процессов, проектированию, конструированию и эксплуатации химического оборудования невозможно без знания основ теории химических процессов и реакторов, принципов рационального использования сырьевых и топливно-энергетических ресурсов, без учета задач охраны окружающей среды. Все перечисленные вопросы рассматриваются в этой книге.

Во втором издании учебника уделено большее внимание вопросам сырьевой и энергетической базы химической промышленности, комплексного и рационального использования сырья и энергии, дополнительно включены материалы по энерготехнологическим установкам, расширены разделы по охране окружающей среды.

Существенной переработке подвергнуты главы 2, 4, 5, 7, 11, 12, 14, 18, в которые внесены изменения и дополнения. При подготовке рукописи были учтены замечания и пожелания, высказанные в процессе обсуждения первого издания. Многие главы дополнены примерами, каждая глава заканчивается вопросами и упражнениями для самостоятельной работы студентов.

Авторы благодарны чл.-кор. АН СССР П. Г. Романкову, акад. АН УССР В. И. Атрощенко, профессорам В. С. Бескову и И. П. Мухленову за конструктивные советы, высказанные в опубликованных ими рецензиях, рецензентам 1-го и 2-го изданий — профессорам Л. Я. Терещенко, В. А. Шорманову, Л. Л. Товажнянскому, а также всем коллегам, приславшим свои замечания и предложения. При написании учебника авторами использован многолетний опыт чтения лекций в Московском институте химического машиностроения. Замечания и пожелания студентов и аспирантов этого института также нашли отражение при подготовке 2-го издания.

Авторы

§ 1. Химическая технология как наука

Под технологией в широком значении этого слова понимают научное описание методов и средств производства в какой-то отрасли промышленности. Например, методы и средства обработки металлов составляют предмет технологии металлов, методы и средства изготовления машин и аппаратов — предмет технологии машиностроения. Процессы механической технологии основаны преимущественно на механическом воздействии, изменяющем внешний вид или физические свойства обрабатываемых веществ, но не влияющем на их химический состав. Процессы химической технологии включают химическую переработку сырья, основанную на сложных по своей природе химических и физико-химических явлениях.

Химическая технология — наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных методах химической переработки сырых природных материалов в предметы потребления и средства производства.

Великий русский ученый Д. И. Менделеев так определял различия между химической и механической технологией: «... начинаясь с подражания, всякое механически-фабричное дело может совершенствоваться в своих даже самых основных принципах, если есть только внимательность и желание, но при этом одном, без предварительного знания, прогресс химических заводов немыслим, не существует и существовать, наверно, никогда не будет... Все это зависит от того, что химические превращения ... закрыты, молекулярны, невидимы в своем механизме и требуют для сознательного обладания ими такого знакомства с ними, какое возможно для видимых механических изменений, иначе деятель будет просто слеп для той механики, которая нужна на химическом заводе»^{*}.

Современная химическая технология, используя достижения естественных и технических наук, изучает и разрабатывает совокупность физических и химических процессов, машин и аппаратов, оптимальные пути осуществления этих процессов и управления ими при промышленном производстве различных веществ, продуктов, материалов, изделий.

Химическая технология базируется прежде всего на химических науках, таких, как физическая химия, химическая термодинамика и

^{*} Менделеев Д. И. Соч. Л.—М., Изд-во АН СССР, 1950. Т. 20. С. 26

химическая кинетика, но в то же время не просто повторяет, а развивает закономерности этих наук в приложении к крупномасштабным промышленным процессам. Выдающийся физико-химик, много сделавший для развития химической технологии, академик Д. П. Коновалов считал одной из главных задач химической технологии, отличающих ее предмет от чистой химии, «установление наивыгоднейшего хода операции и проектирование ему соответствующих заводских приборов и вспомогательных механических устройств»*. Поэтому химическая технология немыслима без тесной связи с экономикой, физикой, математикой, кибернетикой, прикладной механикой, другими техническими науками.

Химическая технология на заре своего существования была наукой по преимуществу описательной. Многие первые учебники и руководства по технологии служили энциклопедиями известных в то время технологических процессов. Развитие науки и промышленности привело к значительному росту числа химических производств. Например, сейчас только на основе нефти производят около 80 тыс. разных химических продуктов. Рост химического производства, с одной стороны, и развитие химических и технических наук — с другой, позволили разработать теоретические основы химико-технологических процессов.

По мере развития химической промышленности содержание химической технологии обогащалось новыми сведениями, новыми закономерностями, новыми обобщениями. В химической технологии произошло выделение самостоятельных научных дисциплин, таких, как процессы и аппараты химической технологии, общая химическая технология, автоматизация и моделирование химико-технологических процессов и др.

Значительный прогресс в химической технологии в последние годы связан с применением современных вычислительных средств для решения теоретических и прикладных задач. Применение вычислительной техники не только позволило ставить и решать сложные задачи, но и обогатило химическую технологию новыми подходами к их решению, связанными с математическим моделированием и системными исследованиями. Появилось и успешно развивается новое направление в химической технологии — кибернетика химико-технологических процессов.

Развитие химической технологии как науки неотделимо от ее практических приложений. За последние десятилетия химическая промышленность уверенно вошла в число ведущих отраслей материального производства. Новые открытия и технологические разработки быстро становятся достоянием практики, тесно связывают науку с производством, и эта взаимная связь позволяет более рационально использовать сырье и топливно-энергетические ресурсы, создавать новые

* Коновалов Д. П. Материалы и процессы химической технологии. Л.: Гос. изд-во, 1924. Ч. I, с. 4.

безотходные производства, в которых химико-технологические процессы протекают с высокими скоростями в оптимальных условиях, с получением продуктов высокого качества.

§ 2. Краткие сведения по истории развития химической технологии

История химической технологии неотделима от истории развития химической промышленности. Вначале химическая технология, возникшая с появлением первых химических промыслов, была чисто описательным разделом прикладной химии.

Возникновение в Европе мануфактур и промыслов по получению основных химических продуктов следует отнести к XV в., когда стали появляться мелкие специализированные производства кислот, щелочей и солей, различных фармацевтических препаратов и некоторых органических веществ. В России собственно химическими производствами, получившими развитие в конце XVI — начале XVII в., было изготовление красок, селитры, порохов, а также получение соды и серной кислоты.

Во второй половине XVIII в. началось выделение технологии в специальную отрасль знаний, закладывались основы химической технологии как науки и учебной дисциплины. Впервые в этом понимании термин «технология» был употреблен в 1772 г. профессором Гёттингенского университета И. Бекманом, который издал и первые комплексные труды, освещающие технику многих химических производств и явнившиеся одновременно первым учебником по химической технологии. В 1795 г. в Германии появился двухтомный курс И. Ф. Гмелина «Руководство по технической химии», изданный в 1803 г. в русском переводе В. М. Севергина под названием «Химические основания ремесел и заводов».

Химическая технология в конце XVIII в. стала обязательной учебной дисциплиной в университетах, в высших технических учебных заведениях стран Европы, в училищах коммерческого и технического профиля в России.

В 1803 г. в Российской Академии наук была учреждена кафедра химической технологии. С 1804 г. в Санкт-Петербурге стал издаваться «Технологический журнал, или собрание сочинений, относящихся до технологии». В эти же годы начинается и преподавание химической технологии в высших учебных заведениях России.

Профессор Московского университета И. А. Двигубский, издавший в 1807—1808 гг. первый русский учебник по химической технологии «Начальные основания технологии, или краткое показание работ на заводах и фабриках производимых», пишет в предисловии к этой книге: «В наше время во всех почти хорошо учрежденных училищах преподают технологию, или науку о ремеслах, заводах и фабриках, чтобы посвятившие себя наукам, обозрев вместе и весь круг технологии, могли... теоретическими своими знаниями способствовать распространению и усовершенствованию ремесел, заводов и фабрик, необходимых к умножению общественного достояния».

В 1828 г. проф. Ф. А. Денисовым был издан учебник «Пространное руководство к общей технологии, или к познанию всех работ, средств, орудий и машин, употребляемых в разных технических искусствах». Этот учебник явился прообразом современных курсов общей химической технологии, а также процессов и аппаратов химической технологии. В нем сделана попытка не просто описать существующие химические производства, но и выделить типовые процессы технологии.

Крупный вклад в развитие химической технологии как самостоятельной научной дисциплины внес проф. П. А. Ильенков, издавший в 1851 г. «Курс химической технологии» — своего рода энциклопедию всех существовавших к тому времени крупных химических производств.

Появление в XIX в. в странах Западной Европы и в России большого числа учебников, руководств и научных исследований по химической технологии спо

способствовало быстрому росту химического производства и вместе с тем развитию научных основ химической технологии. Можно назвать лишь некоторые крупные события в истории развития химической промышленности.

В 1748 г. в Бирмингеме (Англия) был построен первый небольшой завод по производству серной кислоты в свинцовых камерах (начало камерного способа). В 1805—1810 гг. камерное производство серной кислоты получило широкое развитие в Англии и во Франции. В 1804 г. начал работать первый сернокислотный завод в России, в 1820 г. — в Германии.

В 1787—1789 гг. Н. Леблан разработал первый промышленный способ получения соды. В связи с большим спросом на соду со стороны стекольного производства, производства едкого натра и других отраслей промышленности способ Леблана получил очень широкое распространение (первый большой содовый завод по способу Леблана построен в Англии в 1823 г.). В 1861 г. был разработан аммиачный метод получения соды (метод Сольве).

Во второй половине XIX в. широко развиваются исследования в области катализа, позволившие осуществить в промышленном масштабе многие химические процессы. Так, в 70-х годах XIX в. был разработан контактный метод получения серной кислоты, а в 1886 г. организовано ее промышленное производство по этому методу.

Внедрение гетерогенного катализа в органический синтез знаменовало начало нового периода в истории органической химии. В первые десятилетия XX в. широкое развитие получили синтезы на основе углеводородов и оксида углерода. Работы в области гетерогенного катализа дали возможность осуществить С. В. Лебедеву промышленный синтез каучука.

Большое значение для решения актуальных задач химической технологии имели теоретические и экспериментальные исследования в области химической термодинамики. Большинство из них имело четкую технологическую направленность. Среди этих работ необходимо отметить труды Ле Шателье, Нернста и Габера, посвященные синтезу аммиака из азота и водорода. Создание в 1912 г. промышленной установки синтеза аммиака под давлением знаменовало собой революцию в развитии химической промышленности, положило начало промышленным химическим процессам с применением высокого давления.

В середине XIX столетия после широкого развития работ Ю. Либиха в области агрохимии появилась новая отрасль химической промышленности — производство минеральных удобрений, без разумного применения которых в наше время невозможно было бы решать задачи обеспечения населения Земли продовольствием.

Технологическим приложением теоретических работ в области цепных реакций в 30—50-е годы XX в. (Н. Н. Семенов и др.) явилась детальная разработка процессов синтеза полиэтилена высокого давления, полистирола, поливинилхлорида и др. Производство пластических масс, синтетических смол и искусственных волокон открыло новую эру в получении материалов с заданными свойствами.

В создание отечественной химической промышленности и развитие технологических наук внесли вклад многие русские и советские ученые и инженеры. Трудно переоценить роль ряда крупнейших ученых дореволюционной России, прежде всего М. В. Ломоносова (1711—1765) и Д. И. Менделеева (1834—1907), а также Н. Н. Зинина (1812—1880), А. М. Бутлерова (1828—1886), А. К. Крупского (1845—1911), В. В. Марковникова (1838—1904), И. И. Андреева (1880—1919) и многих других.

Октябрьская революция открыла практически неограниченные возможности для развития химической науки и технологии. Уже в конце 1917 г. был организован химический отдел при ВСНХ (Высшем Совете Народного Хозяйства), руководителем которого был назначен талантливый инженер-химик Л. Я. Карпов (1879—1920). В 1920—1932 гг. в СССР было построено несколько крупных предприятий по производству аммиака, азотных, калийных и фосфорных удобрений, химических волокон и т. д.

В 1920 г. был создан Московский технологический институт (МТИ) им. Д. И. Менделеева, состоявший из химического и механического отделений. Механическое отделение готовило механиков для химической промышленности и, что особенно важно, для заводов химического машиностроения. В 1930 г. в СССР была проведена реорганизация высшего технического образования, в результате которой в Москве и Ленинграде образовались на базе химических и технологических факультетов ряда высших учебных заведений единые химико-технологические институты. В 1931 г. они были расформированы. При этом на базе Единого Московского химико-технологического института возникли МХТИ им. Д. И. Менделеева, Московский институт химического машиностроения (МИХМ), Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (МИТХТ), Военная химическая академия и химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Существенный вклад в развитие химической технологии, создание химической промышленности и химического машиностроения, подготовку кадров для этих отраслей внесли видные ученые такие, как И. А. Каблуков, Н. Д. Зелинский, Н. Н. Ворожцов, С. И. Вольфович, И. А. Тищенко, Н. Ф. Юшкевич, А. Г. Касаткин, А. Н. Плановский, П. М. Лукьянов, Н. М. Жаворонков, Г. К. Боресков, М. М. Дубинин, Н. М. Эмануэль, В. А. Легасов, В. В. Кафаров, П. Г. Романков и многие другие.

§ 3. Значение химической технологии и химического машиностроения для народного хозяйства

Химическая промышленность — одна из ведущих отраслей народного хозяйства; ей принадлежит определяющая роль в ускорении научно-технического прогресса, повышении эффективности общественного производства, материального и культурного уровня жизни народа.

Научной основой химической и смежных с ней отраслей промышленности является химическая технология, а базой технического прогресса этих отраслей — химическое машиностроение.

Для развития химической промышленности и химического машиностроения большое значение имели постановления Пленумов ЦК КПСС от 7 мая 1958 г. и от 13 декабря 1963 г. об ускоренном развитии химической промышленности. За эти годы созданы новые прогрессивные производства по выработке синтетических смол и пластмасс, химических волокон, синтетических каучуков, концентрированных сложных минеральных удобрений, химических средств защиты растений и другой химической продукции, а также продукции микробиологического синтеза. Химическая промышленность СССР выпускает сейчас более 50 тыс. видов продукции.

Рост объема производства важнейших видов химической продукции в 1960—1987 гг. показан в таблице.

Быстрый рост производства химической продукции и использование ее во всех сферах народного хозяйства имеют существенное значение для интенсификации земледелия, ускорения научно-технического прогресса в тяжелой промышленности, развития индустриальных методов строительства, расширения сырьевой базы легкой промышленности и производства товаров народного потребления.

Химическая промышленность является материальной базой химизации народного хозяйства СССР.

Т а б л и ц а . Объем производства важнейших видов химической продукции

Вид продукция	Объем производства по годам, тыс. т				
	1960	1970	1980	1985	1987
Минеральные удобрения (в пересчете на 100% питательных веществ)	3281	13 099	24 767	33 194	36 300
Серная кислота (в пересчете на моногидрат)	5398	12 059	23 033	26 037	28 531
Сода кальцинированная	1776	3418	4661	4916	5051
Сода каустическая	704	1783	2755	3056	3288
Пластмассы и синтетические смолы	312	1670	3637	5019	5488
Химические волокна	211	623	1176	1394	1517
Метанол	—	1004	1900	2850	3284
Микробиологический белок (кормовой)	—	261	923	1469	1690

Химизация народного хозяйства представляет собой внедрение методов химической технологии, химического сырья, материалов и изделий из них в производственную и непроизводственную сферы.

Цель химизации — интенсификация и повышение эффективности промышленного и сельскохозяйственного производства, улучшение условий труда и повышение уровня медицинского, культурного и бытового обслуживания населения. Химизация обеспечивает: совершенствование структуры сырьевого баланса, обусловленное ростом потребления прогрессивных химических материалов и экономией природных ресурсов; снижение затрат на производство и эксплуатацию изделий; совершенствование топливно-энергетической базы путем интенсификации процессов и комплексной переработки нефти, природного газа, угля и сланцев, использования теплоты реакций; усиление охраны окружающей среды.

Химизация народного хозяйства служит одним из решающих факторов повышения эффективности производства. Затраты общественного труда на производство химических материалов значительно ниже, чем на получение естественного сырья; в 2—3 раза уменьшаются при этом и энергетические затраты.

Одной из главных задач отраслей химического комплекса является развитие химического материаловедения. Создание и производство новых химических материалов, развитие технологии их переработки радикальным образом влияют на повышение надежности и долговечности машин и оборудования, снижение их материалоемкости, энергоемкости и трудоемкости изготовления, а также на экономию черных, цветных и редких металлов.

Материальной основой всех химико-технологических процессов являются машины и аппараты химических производств.

Номенклатура оборудования, используемого в химико-технологических процессах, насчитывает свыше 12 тыс. наименований и типоразмеров. Это аппараты и установки для разделения жидких неоднородных смесей (фильтры, центрифуги, центробежные сепараторы, отстойники и др.), тепло- и массообменные аппараты (теплообменники, испарители, колонны, сушилки, экстракторы, кристаллизаторы и т. п.), устройства для измельчения, классификации и дозирования материалов, смесители, оборудование для нереработки полимеров, аппараты для разделения воздуха, холодильные установки, газоочистное и пылеулавливающее оборудование, компрессоры, насосы, арматура и т. д.

Достаточно отметить, что одна лишь установка для производства этилена и пропилена содержит до 40 различных колонн, 250 теплообменников, 50 емкостных аппаратов, печи пиролиза, компрессорные установки, большое количество насосов, арматуры, различных коммуникаций, контрольно-измерительных приборов и средств автоматики, связанных в единую технологическую линию.

В последние годы предприятиями отрасли химического и нефтяного машиностроения создано большое количество высокопроизводительного оборудования и комплектных технологических линий и установок, осуществляется укрупнение единичных мощностей машин и аппаратов, в их числе — крупнотоннажные линии для химической, микробиологической, целлюлозно-бумажной, нефтехимической отраслей промышленности, топливно-энергетического, металлургического и агропромышленного комплексов.

Рост эффективности химического производства обеспечивается в значительной степени за счет систематического повышения его технического уровня на основе внедрения агрегатов большой единичной мощности, непрерывных, малостадийных и менее энергоемких технологических процессов. Максимальные единичные мощности введенных в действие установок и агрегатов по производству аммиака в 1986 г. по сравнению с 1970 г. возросли с 600 до 1360 т в сутки, аммиачной селитры — с 600 до 1400 т в сутки, полиэтилена низкой плотности — с 12 до 60 тыс. в год. В 1986 г. на высокопроизводительных агрегатах большой единичной мощности было выработано в СССР 64 % аммиака, 51 % серной кислоты, 47 % полиэтилена низкой плотности, 86 % полиэтилена высокой плотности и 23 % поливинилхлорида.

Как показывает опыт развитых стран, одним из показателей научно-технического прогресса является рост доли химической продукции в общем объеме промышленного производства: при этом в первоочередном порядке должны решаться вопросы экологической чистоты химических производств. Чрезвычайно важное значение в реализации этих проблем принадлежит разработке эффективного оборудования, машин и аппаратов для химико-технологических процессов

§ 4. Основные тенденции развития современной химической промышленности

Основные тенденции развития современной химической промышленности связаны прежде всего с решением глобальных проблем человечества. К ним относятся: продовольственные ресурсы Земли; ресурсы минерального сырья для промышленности; энергетические ресурсы; предотвращение загрязнения биосферы.

Все эти проблемы взаимосвязаны и должны решаться комплексно. В их решении существенно возрастает роль биотехнологии. Биотехнические методы борьбы с токсикантами, загрязнением почвы, воды и атмосферы, микробиологические методы извлечения полезных ископаемых, биологические методы производства ферментов и биологически активных веществ превосходят по эффективности возможности традиционных методов.

Основным путем увеличения производства продуктов питания и пополнения пищевых запасов является химизация сельского хозяйства и животноводства.

Современный уровень химической технологии и особенно биотехнологии позволяет получать в промышленном масштабе из непищевого растительного сырья моносахариды, этанол, глицерин, фурфурол, растительные дрожжи, аминокислоты, белково-витаминные концентраты и другие продукты.

Конечной целью химической технологии является производство пищевых продуктов из минерального сырья, ресурсы которого практически неисчерпаемы. Это уменьшит зависимость человека от резких колебаний в отдельные годы производства продуктов питания биологическим путем.

Одной из ведущих тенденций химической технологии, в том числе химии углеводородов и химической переработки углей и сланцев, является создание крупномасштабных производств новых видов химических продуктов и сырья многоцелевого назначения. Такими продуктами являются молекулярный водород, аммиак, гидразин, метанол, которые выполняют роль как химических компонентов, так и вторичных энергоносителей. Особое значение среди этих веществ имеет водород, наиболее чистым и практически неисчерпаемым источником которого является вода. Получение водорода из воды — задача стратегического значения.

Наиболее перспективные технологические процессы использования водорода — синтез аммиака и метанола, синтез жидких и газообразных углеводородов (искусственное жидкое топливо, метан), гидрогазификация твердых топлив, прямое восстановление руд черных и цветных металлов, спекание металлических порошков, авиационное, автомобильное и ракетное топливо, топливо для газовых турбин и магнитогидродинамических генераторов.

При наличии дешевого водорода можно превращать диоксид углерода неисчерпаемых природных запасов карбонатных пород процес-

сами гидрирования в метанол, метан, оксид углерода, жидкие углеводороды, мочевины. В настоящее время намечены некоторые направления широкого использования водорода, связанные с тем, что на никелевых, кобальтовых и рутениевых катализаторах взаимодействие диоксида углерода с водородом дает метан, а на оксидных катализаторах — метанол.

Во всех развитых странах мира проводится сейчас работа по изысканию экономичных способов крупномасштабного производства водорода и созданию водородной технологии. Серьезные перспективы имеет радиационно-химический способ получения водорода из воды, особенно в сочетании с высокотемпературным термоллизом. Он ориентирован на комплексное использование излучения и теплоты ядерных реакторов. С задачами водородной энергетики тесно связаны и проблемы эффективного использования солнечной энергии.

Существенно возрастает роль химической энергетики, целями которой является разработка высокоэффективных способов аккумулирования энергии в энергоемких веществах типа водорода и метана, которые легко транспортируются и способны хранить запасенную энергию сколь угодно долго.

Переход на потребление водорода объединит энергетику и химическую технологию, бытовое газоснабжение и металлургию, энергообеспечение автомобильного и авиационного транспорта и производство синтетических углеводородов в единую технологическую систему. Ресурсы водорода неограничены и возобновляемы. При использовании водородной технологии полностью снимаются экологические и сырьевые проблемы.

Развитие ядерной энергетики для производства электрической тепловой энергии позволяет высвобождать значительные количества органического топлива для последующей его комплексной переработки. Принципиально новое направление крупномасштабной химической технологии основано на использовании атомной энергии в химических целях. Новая технология базируется на энергоемких терморadiационных процессах, осуществляемых за счет комбинированного использования тепловой и радиационной энергии ядерных энергоисточников (атомных реакторов, сильноточных ускорителей). Теплота атомных реакторов используется для проведения эндотермических высокотемпературных процессов, а энергия γ -излучения — для осуществления радиационно-химических процессов синтеза и модифицирования материалов. Интеграция химической технологии и атомной энергетики окажет существенное влияние на ускорение научно-технического прогресса.

В условиях ограниченных ресурсов нефти огромное значение в качестве новых видов сырья для химических и нефтехимических продуктов приобретает уголь. В СССР проводится работа по созданию и освоению экономичных процессов и способов комплексной переработки канско-ачинских углей и других нефтяных видов горючих ископаемых в облагороженные твердые, жидкие и газообразные виды

топлива и химического сырья, по использованию продуктов переработки в энергетике, металлургии, химии и нефтехимии, транспортировке топлива и передаче электрической энергии с целью увеличения ресурсов топлива, химического сырья и энергии.

Одной из важных проблем является широкое использование возобновляемых источников сырья и энергии, особенно биомассы. Около 90 % биомассы биосферы составляет биомасса наземных растений; остальная часть приходится на водную растительность и гетеротрофные организмы. Общие ее запасы на Земле оцениваются в 1836 млрд. т. с энергосодержанием 27 500 млрд. ГДж, что эквивалентно 640 млрд. т. нефти. Первичным источником биомассы являются деревья, сельскохозяйственные культуры и водные растения. Биомасса по своему составу может быть углеродсодержащей (растительный материал, древесная щепа, опилки, морские водоросли, зерно, бумага, упаковочная тара) или сахаросодержащей (сахарная свекла, сахарный тростник, сорго). Биомасса является крупным возобновляемым источником энергии и может быть использована для получения водорода, газообразных, жидких, твердых углеводородов и химического сырья. Ежегодный прирост только лесов мира составляет около 50 млрд. т, а продукция всего годового фотосинтеза достигает $57 \cdot 10^{15}$ т углерода в год, что в несколько раз превышает потребление энергии человеком. В последние годы наметились основные пути химической и биохимической трансформации биомассы в топливо и продукты органического синтеза.

Дальнейшая интенсификация развития народного хозяйства и повышение его эффективности в значительной степени зависят от комплексного использования природных ресурсов, улучшения технологических процессов и повышения эффективности охраны окружающей среды*.

Взросшие масштабы деятельности человека становятся сопоставимыми с действием природных процессов, вызывая необратимые нарушения биосферы.

Рациональное использование биосферы и ее охрана от вредных техногенных процессов приобретает все возрастающее значение. Химической технологии принадлежит решающая роль в совершенствовании и разработке новых эффективных способов очистки промышленных выбросов от вредных примесей. Одна из важнейших задач современной технологии — разработка технологических процессов, исключающих вредные выбросы в атмосферу и водоемы. Главным направлением решения экологических проблем является комплексное использование сырья и ускоренное внедрение малоотходных технологических процессов и безотходных производств.

К важнейшим направлениям фундаментальных и прикладных исследований относятся:

* С 1975 г. в народнохозяйственном плане выделен раздел «Охрана недр и рациональное использование минеральных ресурсов».

— новые конструкционные и функциональные органические и неорганические материалы (полимерные, композиционные, керамические и металлические), эластомеры, искусственные и синтетические волокна, а также способы их защиты от коррозии и износа;

— химическая безопасность и охрана окружающей среды;

— тонкий органический, неорганический и элементоорганический синтез с целью создания новых веществ и материалов;

— новые высокоэффективные химико-технологические процессы, включая каталитические, мембранные, металлургические, электрохимические, а также процессы, связанные с применением высоких энергий и физических методов ускорения химических реакций;

— новые процессы углубленной и комплексной химической переработки минерального сырья, нефти, газа и твердых горючих ископаемых;

— химическая энергетика и создание новых химических источников тока и систем преобразования энергии;

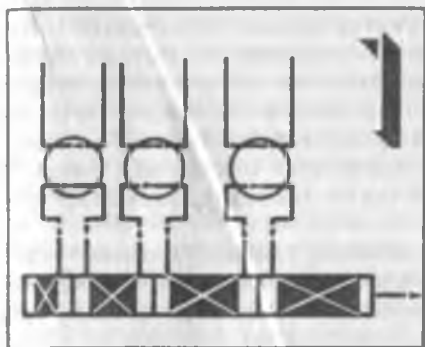
— новые методы инструментального химического анализа, химический мониторинг и диагностика химических процессов, свойств материалов и изделий;

— химическая информатика.

Для успешного решения задач по ускоренному развитию отраслей химического комплекса, коренному повышению технологического уровня и эксплуатационной надежности химического оборудования требуется опережающее развитие химического машиностроения и, естественно, повышение уровня химико-технологической подготовки инженеров-механиков.

Основной чертой новой технологической идеологии является научный системный подход, рассматривающий в единстве физико-химический, физико-математический, инженерно-технический, экономический, экологический и социальные аспекты организации производства. Такое понимание должно быть нацелено на создание малостадийных (в идеале одностадийных), надежных, безопасных, малоэнергоёмких, высокопроизводительных и экономичных, непрерывных и безотходных, гибких (легко перестраиваемых) по сырью и целевым продуктам производств. Создание таких производств неразрывно связано с изменением подходов к аппаратурному оформлению технологических схем, разработке новейших принципов разделения сред, интенсификации тепло- и массообмена, а также широкому внедрению методов математического моделирования и оптимизации как реакторной части технологической схемы, так и всей схемы в целом.

Одним из условий успешного решения этих задач является постоянное совершенствование химической технологии, начиная с развития ее теоретических основ и кончая разработкой эффективных технологических схем и созданием современного химического машиностроения.



Химические процессы и реакторы

Глава 1

Химико-технологический процесс и его содержание

Химико-технологический процесс представляет собой совокупность операций, позволяющих получить целевой продукт из исходного сырья. Некоторые из этих операций необходимы для подготовки исходных реагентов к проведению химической реакции, перевода их в наиболее реакционноспособное состояние. Например, известно, что скорость химических реакций сильно зависит от температуры, поэтому часто реагенты до проведения реакции нагревают. Чтобы устранить побочные явления и получить продукт высокого качества, исходное сырье подвергают очистке от посторонних примесей, пользуясь методами, основанными на различии физических свойств (растворимость в различных растворителях, плотность, температуры конденсации и кристаллизации и т. д.). При очистке сырья и реакционных смесей широко применяют явления тепло- и массообмена, гидромеханические процессы. Возможно также использование химических методов очистки, например химических реакций, в результате которых посторонние примеси превращаются в легкоотделимые вещества.

Соответствующим образом подготовленные реагенты подвергают химическому взаимодействию, включающему часто несколько этапов. В промежутках между этими этапами иногда необходимо вновь использовать теплообменные и другие физические процессы. Например, при производстве серной кислоты диоксид серы частично окисляют до триоксида, затем реакционную смесь охлаждают, извлекают из нее путем абсорбции триоксид серы и вновь направляют ее на окисление.

В результате химических реакций получают смесь продуктов (целевых, побочных) и непрореагировавших реагентов. Заключительные операции связаны с разделением этой смеси, для чего вновь применяют гидромеханические, тепло- и массообменные процессы, например

фильтрование, центрифугирование, ректификацию, абсорбцию, экстракцию и т. д. Продукты реакции направляют на склад готовой продукции или на дальнейшую переработку; непрореагировавшее сырье вновь используют в процессе, организуя его рецикл. На заключительных этапах проводят также рекуперацию энергии и очистку промышленных выбросов, чтобы извлечь из отходящих газов и сточных вод все ценные компоненты, а также ликвидировать опасность загрязнения окружающей среды.

Таким образом, химико-технологический процесс в целом — это сложная система, состоящая из единичных связанных между собой процессов (элементов) и взаимодействующая с окружающей средой.

Элементами химико-технологической системы являются перечисленные выше процессы тепло- и массообмена, гидромеханические, химические и т. д. Их рассматривают как единичные процессы химической технологии*.

Важной подсистемой сложного химико-технологического процесса является химический процесс. Он представляет собой одну или несколько химических реакций, сопровождаемых тепло- и массообменными явлениями.

Анализ единичных процессов, их взаимного влияния позволяет разработать технологический режим.

Технологическим режимом называется совокупность параметров, определяющих условия работы аппарата или системы аппаратов.

Оптимальные условия ведения процесса — это сочетание основных параметров (температуры, давления, состава исходной реакционной смеси, катализатора и т. д.), позволяющее получить наибольший выход продукта с высокой скоростью или обеспечить наименьшую себестоимость.

Единичные процессы протекают в различных аппаратах — химических реакторах, абсорбционных и ректификационных колоннах, теплообменниках и т. д. Отдельные аппараты соединены в технологическую схему процесса. Разработка и построение рациональной технологической схемы — важная задача химической технологии.

§ 1. Классификация химических реакций, лежащих в основе промышленных химико-технологических процессов

В современной химии известно большое число различных химических реакций. Многие из них осуществляются в промышленных химических реакторах и, следовательно, становятся объектом изучения химической технологии.

* Такие единичные процессы химической технологии, как тепловые, массообменные, гидромеханические, изучаются в курсе «Процессы и аппараты химической технологии», химические процессы — в курсе «Общая химическая технология».

Чтобы облегчить изучение близких по природе явлений, в науке принято их классифицировать по общим признакам. В зависимости от того, какие признаки взяты при этом за основу, существует несколько видов классификации химических реакций. Одни виды классификации применяют в основном в химии (неорганической, органической и т. д.), другие — в химической технологии, некоторые являются общими.

В химической технологии можно применять различные виды классификации химических реакций.

Для выбора конструкции химического реактора и способов управления проведением процесса существенное значение имеет фазовый состав реакционной системы. В зависимости от фазового состава реагентов и продуктов различают *гомогенные* и *гетерогенные* химические реакции.

В случае гомогенных реакций реагенты и продукты находятся в одной фазе (жидкой или газообразной). Например, окисление оксида азота кислородом воздуха в производстве азотной кислоты — газофазная реакция, а реакции этерификации (получение эфиров из органических кислот и спиртов) — жидкофазные.

При протекании гетерогенных реакций по меньшей мере один из реагентов или продуктов находится в фазовом состоянии, отличающемся от фазового состояния остальных участников реакции. Различают двухфазные системы «газ — жидкость», «газ — твердое вещество», «жидкость — твердое вещество», «жидкость — жидкость» (две несмешивающиеся жидкости), «твердое — твердое» и различные варианты трехфазных реакционных систем.

Другим важным видом классификации является классификация по механизму осуществления реакции. Различают *простые* (одностадийные) и *сложные* (многостадийные) реакции, в частности параллельные, последовательные и последовательно-параллельные реакции.

Простыми называют реакции, для осуществления которых требуется преодоление лишь одного энергетического барьера (одна стадия).

Сложные реакции включают в себя несколько параллельных или последовательных стадий (простых реакций).

Реальные одностадийные реакции встречаются чрезвычайно редко. Однако некоторые сложные реакции, проходящие через ряд промежуточных стадий, удобно считать *формально простыми*. Это возможно в тех случаях, когда промежуточные продукты реакции в условиях рассматриваемой задачи не обнаруживаются.

Классификация реакций по молекулярности учитывает, сколько молекул участвует в элементарном акте реакции: различают моно-, би- и тримолекулярные реакции. Вид кинетического уравнения (зависимости скорости реакции от концентраций реагентов) позволяет классифицировать реакции по порядку. Порядком реакции называется сумма показателей степеней у концентраций реагентов

БИБЛИОТЕКА

Бух. ТИП и ЛП

№ 4/1582

в кинетическом уравнении. Существуют реакции первого, второго, третьего, дробного порядков.

В зависимости от того, применяются или не применяются для изменения скорости реакции специальные вещества — катализаторы, различают каталитические и некаталитические реакции и соответственно химико-технологические процессы. Подавляющее большинство химических реакций, на которых основаны промышленные химико-технологические процессы, — это каталитические реакции.

Химические реакции различают также по тепловому эффекту. При протекании экзотермических реакций, сопровождающихся выделением теплоты ($Q > 0$), происходит уменьшение энтальпии реакционной системы ($\Delta H < 0$); при протекании эндотермических реакций, сопровождающихся поглощением теплоты ($Q < 0$), происходит увеличение энтальпии реакционной системы ($\Delta H > 0$).

§ 2. Технологические критерии эффективности химико-технологического процесса

Об эффективности осуществления любого промышленного процесса судят прежде всего по экономическим показателям, таким, как приведенные затраты, себестоимость продукции и т. д. Естественно, что окончательная оценка эффективности химико-технологического процесса выводится из этих критериев. Однако они характеризуют весь процесс в целом, его конечный результат, не входя в детальное рассмотрение внутренней сущности, особенностей процесса.

Для оценки эффективности отдельных этапов процесса необходимо помимо общих экономических показателей использовать также критерии эффективности, которые более полно отражали бы химическую и физико-химическую сущность явлений, происходящих в отдельных аппаратах технологической схемы.

В качестве таких показателей принято прежде всего использовать степень превращения исходного реагента, выход продукта, селективность. Они с разных сторон характеризуют полноту использования возможностей осуществления конкретной химической реакции.

Степень превращения. Степень превращения реагента показывает, насколько полно в химико-технологическом процессе используется исходное сырье.

Степень превращения — это доля исходного реагента, использованного на химическую реакцию.

Степень превращения реагента x_1 определяется по уравнению

$$\tau_1 = \frac{n_{1,0} - n_1}{n_{1,0}} \cdot \frac{|\Delta n_1|}{n_{1,0}} \quad (11)$$

где $n_{J,0}$ — количество реагента J в исходной реакционной смеси; n_J — количество реагента J в реакционной смеси, выходящей из аппарата или находящейся в реакторе; Δn_J — изменение количества реагента J в ходе химической реакции.

Чаще всего в химической реакции участвует не один, а два реагента (или даже больше). Степень превращения может быть рассчитана как по первому, так и по второму или по третьему реагенту, причем в общем случае не обязательно получаются равные результаты.

Если протекает реакция



то в соответствии с ее стехиометрическим уравнением (1) изменения количеств ее участников Δn_J связаны между собой следующими соотношениями:

$$\frac{|\Delta n_A|}{a} = \frac{|\Delta n_B|}{b} = \frac{|\Delta n_R|}{r} = \frac{|\Delta n_S|}{s} \quad (1.2)$$

Степени превращения реагентов A и B, участвующих в реакции (1), определяются по формулам

$$x_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{|\Delta n_A|}{n_{A,0}}; \quad x_B = \frac{n_{B,0} - n_B}{n_{B,0}} = \frac{|\Delta n_B|}{n_{B,0}} \quad (1.3)$$

Из уравнений (1.2) и (1.3) следует

$$x_B = \frac{|\Delta n_B|}{n_{B,0}} = \frac{b}{a} \cdot \frac{|\Delta n_A|}{n_{B,0}} = \frac{b}{a} \cdot \frac{n_{A,0} x_A}{n_{B,0}}$$

или

$$x_B = \frac{n_{A,0}/n_{B,0}}{a/b} x_A \quad (1.4)$$

Уравнение (1.4) устанавливает связь между степенями превращения реагентов A и B и позволяет рассчитать неизвестную степень превращения одного реагента, зная степень превращения другого. Если

$$\frac{n_{A,0}}{n_{B,0}} = \frac{a}{b}, \quad (1.5)$$

т. е. реагенты A и B взяты для проведения реакции в стехиометрическом соотношении (количества реагентов A и B относятся между собой как соответствующие этим веществам стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции), то степени превращения x_A и x_B равны между собой: $x_A = x_B$. Если

$$\frac{n_{A,0}}{n_{B,0}} > \frac{a}{b}, \quad (1.6)$$

т. е. реагент А взят в избытке, то, как следует из уравнения (1.4), $x_A < x_B$. Если же

$$\frac{n_{A,0}}{n_{B,0}} < \frac{a}{b}, \quad (1.7)$$

т. е. взят в избытке реагент В, то $x_A > x_B$.

Необходимо помнить, что степень превращения — это доля первоначального количества реагента, т. е. пределы изменения x определяются соотношением

$$0 \leq x \leq 1. \quad (1.8)$$

Следовательно, если один из реагентов (например, реагент В) взят в избытке, то с учетом выражений (1.4) и (1.7) всегда $x_B < 1$, даже в том случае, когда $x_A = 1$.

Обычно при выборе первоначального состава реакционной смеси берут в избытке более дешевый реагент (например, воздух, воду и т. д.) с целью повышения степени использования более ценного сырья.

Не всегда возможно достичь полного использования реагента (т. е. условия $x = 1$). Большинство химических реакций обратимы. Для обратимых реакций при заданных условиях их осуществления предельным состоянием является состояние химического равновесия. Этому состоянию соответствует и предельно достижимая при данных условиях равновесная* степень превращения

$$x_{A,e} = \frac{n_{A,0} - n_{A,e}}{n_{A,0}} = \frac{|\Delta n_{A,e}|}{n_{A,0}}, \quad (1.9)$$

где $n_{A,e}$ — количество реагента А в условиях равновесия; $\Delta n_{A,e}$ — изменение количества реагента А к моменту наступления равновесия (максимально возможное при данных условиях осуществления химической реакции).

Используя степень превращения реагентов, можно определить количество продуктов R и S, образовавшихся в результате реакции (I), не осложненной наличием побочных взаимодействий. Изменение количества продукта реакции (I), например продукта R, в соответствии со стехиометрическими соотношениями (1.2) можно выразить через изменение количества реагента А или реагента В. Если первоначальное количество продукта R равно нулю ($n_{R,0} = 0$), то

$$n_R = |\Delta n_A| \frac{r}{a} = n_{A,0} x_A \frac{r}{a} \quad (1.10)$$

или

$$n_R = |\Delta n_B| \frac{r}{b} = n_{B,0} x_B \frac{r}{b} \quad (1.11)$$

* Здесь и далее обозначения величин, отвечающих состоянию химического равновесия, помечены дополнительным индексом е (equilibrium)

В качестве ключевого реагента, через степень превращения которого выражают количества продуктов, удобно брать реагент, взятый либо в недостатке, либо в стехиометрическом соотношении к другому. Например, если в качестве такого выбран реагент А, то должно выполняться условие

$$\frac{n_{A,0}}{n_{B,0}} < \frac{a}{b} \quad (1.12)$$

Максимально возможное количество продукта R, которое может быть получено при проведении обратимой реакции



рассчитывают как равновесное количество этого продукта $n_{R,e}$:

$$n_{R,e} = n_{A,0} x_{A,e} \frac{r}{a} \quad (1.13)$$

Если реакционный объем V — постоянная величина ($V = \text{const}$), то во всех приведенных выше соотношениях количества реагентов и продуктов могут быть заменены молярными концентрациями. Например,

$$x_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{\frac{n_{A,0}}{V} - \frac{n_A}{V}}{\frac{n_{A,0}}{V}} = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}} \quad (1.14)$$

$$c_R = \frac{n_R}{V} = c_{A,0} x_A \frac{r}{a} \quad (1.15)$$

и т. д.

Выход продукта. Степень превращения характеризует эффективность проведения процесса с точки зрения использования исходного сырья, но этой величины не всегда достаточно для характеристики процесса с точки зрения получения продукта реакции. Поэтому вводят еще один критерий эффективности — выход продукта.

Выход продукта — это отношение реально полученного количества продукта к максимально возможному его количеству, которое могло бы быть получено при данных условиях осуществления химической реакции.

Обозначим выход продукта R через Φ_R . Тогда

$$\Phi_R = \frac{n_R}{n_{R,\text{max}}} \quad (1.16)$$

Величина $n_{R,\text{max}}$ в уравнении (1.16) зависит от того, каков тип осуществляемой химической реакции. Рассмотрим несколько различных реакций.

а. Необратимая химическая реакция (I). Максимально возможное количество продукта R в такой реакции будет получено, если весь реагент A ($n_{A,0}$) вступит в реакцию [при этом в качестве реагента A должен быть выбран такой, который удовлетворяет условию (1.12)]

$$n_{R,\max} = n_{A,0} \frac{r}{a} \quad (1.17)$$

В этом случае

$$\Phi_R = \frac{n_R}{n_{A,0} \frac{r}{a}} \quad (1.18)$$

Так как в соответствии с уравнением (1.10) $n_R = n_{A,0} x_A \frac{r}{a}$, то

$$\Phi_R = \frac{n_{A,0} x_A \frac{r}{a}}{n_{A,0} \frac{r}{a}} = x_A \quad (1.19)$$

т. е. для простых необратимых реакций выход продукта и степень превращения реагента совпадают. Однако для других типов химических реакций эти два критерия эффективности различаются.

б. Обратимая химическая реакция (II). Для такой реакции максимально возможное количество продукта R определяется по уравнению (1.13) как равновесное количество продукта R при данных условиях осуществления реакции (температура, давление, соотношение начальных концентраций реагентов). Тогда с учетом уравнения (1.10)

$$\Phi_R = \frac{n_R}{n_{R,e}} = \frac{n_{A,0} x_A \frac{r}{a}}{n_{A,0} x_{A,e} \frac{r}{a}} = \frac{x_A}{x_{A,e}} \quad (1.20)$$

Таким образом, для обратимых реакций выход продукта равен доле, которую составляет реально достигнутая степень превращения от равновесной для данных условий проведения реакции.

Пример 1.1. Пусть протекает реакция



Начальные количества реагентов: $n_{A,0} = 10$ кмоль; $n_{B,0} = 25$ кмоль. В реакционной смеси, выходящей из реактора, содержится 12 кмоль продукта R. Известно, что в равновесной смеси при данных условиях проведения реакции содержится 2,5 кмоль A. Определим выход продукта R (Φ_R). В соответствии с уравнением (1.20)

$$\Phi_R = x_A / x_{A,e}.$$

Определим степень превращения x_A , используя уравнение (1.10):

$$x_A = \frac{n_R}{n_{A,0}(r/a)} = \frac{12}{10(2/1)} = 0,6$$

Равновесная степень превращения

$$x_{A,e} = \frac{n_{A,0} - n_{A,e}}{n_{A,0}} = \frac{10 - 2,5}{10} = 0,75$$

Тогда

$$\Phi_R = x_A x_{A,e} = 0,6 \cdot 0,75 = 0,8$$

Для определения выхода продукта Φ_R в данном примере можно также считать $n_{R,e} = (n_{A,0} - n_{A,e}) \frac{r}{a} = 15$ кмоль и воспользоваться уравнением (1.16)

$$\Phi_R = n_R / n_{R,e} = 12 / 15 = 0,8$$

г. *Параллельные и последовательные реакции.* Рассмотрим две параллельно протекающие реакции, в которых наряду с целевым продуктом R получаются продукты побочной реакции:



(1.1)



Максимально возможное количество продукта R будет получено в том случае, если весь исходный реагент A при соблюдении условия (1.12) будет реагировать только по целевой реакции. Тогда

$$\Phi_R = \frac{n_R}{n_{A,0}(r/a_1)} \quad (1.21)$$

Следует помнить, что выразить n_R через степень превращения и начальное количество A в случае сложной реакции нельзя, так как расходование вещества A происходит не только в целевом направлении, но и в побочном.

Так же будет выглядеть и выражение для выхода целевого продукта R для последовательных реакций, например реакций типа



При протекании обратимых параллельных и последовательных реакций максимально возможным количеством целевого продукта будет то количество R, которое было бы получено, если бы реагент A расходовался только на целевую реакцию и в момент равновесия продуктов побочных реакций не было бы.

Таким образом, для обратимых сложных реакций

$$\Phi_R = \frac{n_R}{(n_{A,0} - n_{A,e}) \frac{r}{a}} = \frac{n_R}{n_{A,0} x_{A,e} \frac{r}{a}} \quad (1.22)$$

Как и степень превращения, выход продукта для реакционных систем с постоянным объемом может быть определен как отношение концентраций. Следует также помнить, что выход, выражаемый как доля от некоторой предельно возможной величины, изменяется в пределах от 0 до 1.

Селективность. Выход продукта характеризует полученный результат как долю от предельно возможного. Целесообразно оценить и реальную ситуацию, т. е. дать количественную оценку эффективности целевой реакции по сравнению с побочными взаимодействиями.

Критерием для такой оценки является селективность. Селективность, как и два предыдущих критерия эффективности, выражают в долях единицы или в процентах.

Полная, или интегральная, селективность φ — это отношение количества исходного реагента, расходуемого на целевую реакцию, к общему количеству исходного реагента, пошедшему на все реакции (и целевую, и побочные):

$$\varphi = \frac{\Delta n_{A, \text{цел}}}{\Delta n_{A, \Sigma}} \quad (1.23)$$

Мгновенной, или дифференциальной, селективностью φ' называют отношение скорости превращения исходных реагентов в целевой продукт к суммарной скорости расходования исходных реагентов:

$$\varphi' = \frac{w_{r(A \rightarrow R)}}{w_{rA}} \quad (1.24)$$

где $w_{r(A \rightarrow R)}$ — скорость расходования реагента A по целевой реакции; w_{rA} — суммарная скорость расходования реагента A*.

Использование дифференциальной селективности при анализе технологических процессов будет описано в гл. 3. Здесь рассмотрим только полную селективность.

Для реакций (III) полная селективность по целевому продукту R может быть выражена через количество полученного продукта A и количество реагента A, суммарно израсходованного на реакцию.

С учетом стехиометрических соотношений количество реагента A, вступившего в реакцию образования целевого продукта, равно

$$\frac{a}{r} n_R$$

Тогда полная селективность φ будет равна

$$\varphi = \frac{(a/r) n_R}{n_{A,0} - n_A} \quad (1.25)$$

* Понятие дифференциальной (мгновенной) селективности имеет смысл только для параллельных реакций.

Знаменатель в уравнении (1.25) можно заменить через количество полученных продуктов целевой и побочной реакций с учетом стехиометрических соотношений:

$$n_{A,0} - n_A = \frac{n_R}{r/a_1} + \frac{n_Z}{z/a_2} = \frac{n_S}{s/a_1} + \frac{n_Y}{y/a_2} = \frac{n_R}{r/a_1} + \frac{n_Y}{y/a_2} = \dots \quad (1.26)$$

Пример 1.2. Рассмотрим в качестве примера параллельные реакции



Целевой является реакция получения оксида азота NO.

Селективность можно рассчитать по количеству полученных на выходе из реактора продуктов целевой реакции (оксида азота) и побочной реакции (азота):

$$\varphi = \frac{n_{\text{NO}}/(4/4)}{\frac{n_{\text{NO}}}{4/4} + \frac{n_{\text{N}_2}}{2/4}} = \frac{n_{\text{NO}}}{n_{\text{NO}} + 2n_{\text{N}_2}}$$

Между выходом целевого продукта, степенью превращения исходного реагента и селективностью существует простая связь. Рассмотрим ее сначала на примере необратимых параллельных реакций (III).

В соответствии с уравнением (1.21) выход продукта R

$$\Phi_R = \frac{n_R}{n_{R,\text{max}}} = \frac{n_R}{n_{A,0} (r/a)} \quad (1.27)$$

Реально полученное количество продукта R можно выразить через селективность, пользуясь уравнением (1.25):

$$n_R = \varphi (n_{A,0} - n_A) \frac{r}{a} = \varphi n_{A,0} x_A \frac{r}{a} \quad (1.28)$$

После подстановки уравнения (1.28) в уравнение (1.27) получим

$$\Phi_R = \frac{\varphi n_{A,0} x_A^* (r/a)}{n_{A,0} (r/a)} = \varphi x_A \quad (1.29)$$

Если параллельные реакции обратимы, то максимально возможное количество продукта R, которое могло бы получиться при отсутствии побочной реакции, определяется условиями равновесия. Тогда для определения выхода продукта нужно применить уравнение (1.22). Подставляя в него значение количества реально полученного продукта R, выраженного с помощью уравнения (1.28), будем иметь более общее уравнение связи между выходом, селективностью и степенью превращения:

$$\Phi_R = [\varphi n_{A,0} x_A (r/a)] / [n_{A,0} x_{A,e} (r/a)]$$

или

$$\Phi_R = \varphi \frac{x_A}{x_{A,e}} \quad (1.30)$$

Из уравнений (1.29) и (1.30) следует, что при выборе условий проведения сложных химических реакций недостаточно обеспечить только высокое значение степени превращения реагентов или только высокую селективность; высокое значение выхода целевого продукта определяется некоторой совокупностью этих критериев эффективности.

Оптимальными значениями выхода, селективности и степени превращения будут, как правило, такие, достижение которых позволяет обеспечить максимальную экономическую эффективность процесса.

Производительность и интенсивность. Важным критерием эффективности работы отдельных аппаратов, цехов или заводов в целом является производительность.

Производительность — это количество продукта, полученное в единицу времени.

$$П = n_R / \tau \quad (1.31)$$

где $П$ — производительность; n_R — количество продукта; τ — время.

Производительность измеряется в кг/ч, т/сут, т/год и т. д. Например, производительность современного агрегата синтеза аммиака составляет 1360 т аммиака в сутки; производительность агрегата по производству серной кислоты — 1 млн. т серной кислоты в год и т. д. Иногда производительность оценивают по количеству переработанного сырья, например производительность печи обжига колчедана 450 т в сутки. Если известны концентрация продукта в реакционной смеси на выходе из реактора и объемный расход реакционной смеси, то для определения производительности удобно воспользоваться следующей формулой:

$$П = c_R v, \quad (1.32)$$

где c_R — концентрация продукта; v — объемный расход реакционной смеси.

Максимально возможная для данного агрегата, машины производительность (проектная) называется **мощностью**. Одним из основных направлений развития химической промышленности является увеличение единичной мощности агрегатов, так как оно ведет к снижению удельных капитальных затрат, повышению производительности труда.

Для сравнения работы аппаратов различного устройства и размеров, в которых протекают одни и те же процессы, используют понятие **интенсивности**:

интенсивностью называется производительность, отнесенная к какой-либо величине, характеризующей размеры аппарата, — его объему, площади поперечного сечения и т. д.

Например,

$$I = \frac{П}{V} = \frac{n_R}{V\tau} \quad (1.33)$$

где V — объем аппарата. Интенсивность измеряется в $\text{кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$, $\text{т}/(\text{сут} \cdot \text{м}^3)$ и т. д.

При разработке новых процессов или усовершенствовании существующих стремятся к созданию высокоинтенсивных аппаратов. Увеличение интенсивности аппарата часто возможно за счет создания таких условий проведения процесса, которые обеспечивают его протекание с высокой скоростью.

При анализе работы каталитических реакторов принято относить производительность аппарата в целом к единице объема или массы катализатора, загруженного в реактор. Такую величину, численно равную количеству продукта, полученного с единицы объема или массы катализатора, называют **производительностью катализатора** или его **напряженностью**.

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной проработки

1. Из каких основных стадий состоит химико-технологический процесс? В каких стадиях химико-технологического процесса участвуют химические реакции?

2. Что такое химический процесс? Почему химический процесс, как единственный процесс химической технологии, сложнее по сравнению с тепловыми и массообменными?

3. Объясните взаимное влияние химической реакции и явлений тепло- и массопереноса на примерах: а) сгорание в потоке воздуха частицы колчедана; б) разложение апатита $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ серной кислотой; в) получения аммиачной селитры при взаимодействии газообразного аммиака с раствором азотной кислоты.

4. Какие вы знаете технологические критерии эффективности химико-технологического процесса? Дайте их определения.

5. Каковы пределы изменения степени превращения, выхода, селективности?

6. Что означает выражение: «реагенты взяты в стехиометрическом соотношении»?

7. Выведите уравнение связи между степенями превращения двух реагентов, вступающих в реакцию



если известно, что для проведения реакции взято $\mu_{A,0}$ моль реагента А и $\mu_{B,0}$ моль реагента В.

8. В химической реакции участвуют два реагента А и В, причем на каждый моль реагента А взято по 2 моль реагента В. В каком случае будет справедливо утверждение, что степень превращения x_A реагента А больше степени превращения x_B реагента В?

9. В чем различия между действительной и равновесной степенями превращения реагента?

10. С какой целью при проведении химических процессов в промышленных условиях один из реагентов часто берут в избытке по отношению к стехиометрии реакции? Каковы пути использования реагента, взятого в избытке и не вступившего в реакцию?

11. Определите состав смеси (c_A , c_B , c_R , c_S) и степень превращения x_B для реакции



если $x_A = 0,6$; $c_{A,0} = 1 \text{ кмоль/м}^3$; $c_{B,0} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$.

12. Выведите уравнение связи между выходом продукта и степенью превращения одного из реагентов для обратимой химической реакции, не сопровождающейся побочными взаимодействиями.

13. Рассчитайте выход продукта Р, если известно, что при проведении последовательных реакций



получено 12 моль продукта Р, 4 моль продукта S, а для проведения реакций было взято по 20 моль реагентов А и В.

14. В чем различие между полной (интегральной) и мгновенной (дифференциальной) селективностями?

15. Выведите уравнение взаимосвязи между выходом целевого продукта Р, степенью превращения реагента А и полной селективностью ϕ при проведении двух необратимых последовательных реакций



16. Выведите уравнение взаимосвязи между выходом целевого продукта, степенью превращения реагента и полной селективностью при проведении параллельных обратимых реакций



17. Рассчитайте полную селективность, если при проведении последовательных реакций



получено 6 моль продукта R и 2,5 моль продукта S.

18. Протекают последовательные реакции



целевым продуктом которых является вещество R. Определите выход продукта R, степень превращения x_A и полную селективность ϕ , если известен конечный состав реакционной смеси: $c_{A,f} = 1 \text{ кмоль/м}^3$; $c_{R,f} = 2 \text{ кмоль/м}^3$; $c_{S,f} = 2 \text{ кмоль/м}^3$.

19. Определите выход продукта R и степень превращения x_A реагента А, если обратимая реакция



протекает при условиях, когда равновесная степень превращения $x_{A,e} = 0,75$, а отношение концентраций продукта и реагента после окончания реакции составляет $c_R : c_A = 1$.

20. Протекают параллельные реакции



Определите выход продукта R, степень превращения x_A реагента А и полную селективность ϕ , если на выходе из реактора $c_{A,f} = 2 \text{ кмоль/м}^3$; $c_{R,f} = 3 \text{ кмоль/м}^3$; $c_{S,f} = 3,5 \text{ кмоль/м}^3$.

21. Что называется производительностью, мощностью, интенсивностью?

22. Как связаны между собой: а) производительность и степень превращения реагента; б) производительность и выход целевого продукта?

23. Определите понятия «технологический режим», «технологическая схема процесса».

Глава 2

Термодинамические расчеты химико-технологических процессов

При проектировании технологических процессов очень важны термодинамические расчеты химических реакций. Они позволяют сделать заключение о принципиальной возможности данного химического превращения, предварительно выбрать условия проведения процесса, определить равновесный состав продуктов, рассчитать теоретически достижимые степени превращения исходных веществ и выходы продуктов, а также энергетические эффекты (теплота реакции, теплота изменения агрегатного состояния и т. д.), что необходимо для составления энергетических балансов и определения энергетических затрат.

В самом широком смысле термодинамика — это наука о преобразовании энергии. Понятие «энергия» неотъемлемо от движения материи. Движение связано с материей, являясь формой ее существования, а энергия есть мера движения материи. Факт взаимного превращения различных форм движения материи при сохранении количества этого движения является содержанием закона сохранения и превращения энергии, названного Ф. Энгельсом абсолютным законом природы.

Наиболее важные понятия термодинамики — «теплота процесса» и «работа». Преобразование теплоты в работу или работы в теплоту осуществляется обычно в термодинамическом процессе посредством рабочего тела. Термодинамическая система называется однородной, если во всех частях системы свойства одинаковы. Совокупность физических свойств рабочего тела (или термодинамической системы) в рассматриваемых условиях называется состоянием тела (или системы). Величины, характеризующие состояние термодинамической системы, называют термодинамическими параметрами. К ним относят температуру, давление, удельный объем, плотность, молярный объем, удельную внутреннюю энергию и др.

Термодинамические параметры делят на экстенсивные и интенсивные. Величины, пропорциональные массе (или количеству вещества) рассматриваемого рабочего тела или термодинамической системы, называются *э к с т е н с и в н ы м и*; это — объем, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и т. п. Экстенсивные параметры обладают свойством аддитивности.

И н т е н с и в н ы е величины не зависят от массы термодинамической системы, и только они служат термодинамическими параметрами состояния. Это — температура, давление, а также экстенсивные ве-

личины, отнесенные к единице массы, объема или количества вещества. Изменение интенсивных параметров с целью ускорения химико-технологических процессов называется интенсификацией.

§ 1. Равновесие химических реакций

Под воздействием подвода или отвода энергии в форме теплоты или работы происходит изменение состояния термодинамической системы (значений термодинамических параметров), называемое термодинамическим процессом. Процессы, представляющие собой непрерывный ряд равновесных состояний, называют равновесными. При этом равновесным считают состояние, в которое приходит система при постоянных внешних условиях, характеризующее неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты.

Устойчивое равновесие характеризуется следующими общими условиями:

1) неизменностью равновесного состояния системы во времени при постоянных внешних условиях; 2) подвижностью равновесия (самопроизвольным восстановлением состояния равновесия после снятия внешнего воздействия, вызвавшего отклонение системы от положения равновесия); 3) динамическим характером равновесия, т. е. установлением и сохранением равновесия вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов; 4) возможностью подхода к состоянию равновесия с двух противоположных сторон; 5) минимальным значением энергии Гиббса G в изобарно-изотермических и энергии Гельмгольца F в изохорно-изотермических процессах ($dG = 0$, $d^2G > 0$; $dF = 0$, $d^2F > 0$).

Из этих общих условий выводятся конкретные условия для химического равновесия.

Химические реакции, как правило, обратимы: наряду с химическим взаимодействием между исходными веществами (прямая реакция) протекает взаимодействие и между продуктами (обратная реакция). По мере протекания процесса скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции увеличивается; в какой-то момент времени скорости прямой и обратной реакций становятся равными — наступает состояние химического равновесия. Химическое равновесие характеризуется неизменностью числа молекул веществ, составляющих химическую систему, при неизменных внешних условиях. Так как условием равновесия при постоянных T и p служит минимум энергии Гиббса ($dG = 0$), то в условиях химического равновесия должно также соблюдаться равенство

$$\sum_j \mu_j dn_j = 0, \quad (2.1)$$

где μ_j — химический потенциал компонента J ; n_j — количество компонента J (моль).

Известно, что химическим потенциалом называется величина

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_i} = \bar{G}_j. \quad (2.2)$$

Большая положительная величина μ указывает на высокую реакционную способность частиц.

Закон действующих масс *. Впервые зависимость направления химического процесса от концентрации реагирующих веществ установил Н. Н. Бекетов (1865), убедительно обосновав это положение значительным числом опытов. В математической форме закон действующих масс был выражен Гульдбергом и Вааге (1867).

Рассмотрим кинетический вывод закона действующих масс на примере гомогенной реакции



Как известно из курса общей химии, скорость прямой реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов А и В:

$$w = k_1 c_A^a c_B^b$$

а скорость обратной реакции — произведению концентраций продуктов R и S:

$$w = k_2 c_R^r c_S^s.$$

Каждая концентрация возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту компонента в химическом уравнении. Из условия равенства скоростей прямой и обратной реакций в момент химического равновесия

$$k_1 c_{A,e}^a c_{B,e}^b = k_2 c_{R,e}^r c_{S,e}^s \quad (2.3)$$

получаем

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{R,e}^r c_{S,e}^s}{c_{A,e}^a c_{B,e}^b} \quad (2.4)$$

где $c_{A,e}$, $c_{B,e}$, $c_{R,e}$, $c_{S,e}$ — равновесные концентрации.

Отношение констант скоростей, называемое константой равновесия, обозначим через K_c . Получаем выражение закона действующих масс:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{R,e}^r c_{S,e}^s}{c_{A,e}^a c_{B,e}^b} \quad (2.5)$$

Как следует из выражения (2.5), константа равновесия не зависит от концентрации, так как изменение концентрации одного из участников реакции вызовет такие изменения концентрации всех остальных веществ, что K_c сохранит свое числовое значение. Таким образом, основное значение закона действующих масс состоит в том, что он ус-

* Поскольку во время установления закона действующей массой называли концентрацию, закон действующих масс означает «закон равновесных концентраций».

танавливает связь между равновесными концентрациями всех реагирующих веществ.

При анализе реакций, протекающих в газовой фазе, константу равновесия выражают через парциальные давления:

$$K_p = \frac{p_{R,e}^r p_{S,e}^s}{p_{A,e}^a p_{B,e}^b} \quad (2.6)$$

Так как в соответствии с уравнением Менделеева — Клапейрона $p_j = c_j RT$, то

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}, \quad (2.7)$$

где $\Delta n = (r + s - a - b)$, если все участники реакции (I) — газообразные вещества.

Константу равновесия можно выразить также через отношение молярных долей N_j участников реакции

$$K_N = \frac{N_{R,e}^r N_{S,e}^s}{N_{A,e}^a N_{B,e}^b} \quad (2.8)$$

или через количество компонентов n_j (моль):

$$K_n = \frac{n_{R,e}^r n_{S,e}^s}{n_{A,e}^a n_{B,e}^b} \quad (2.9)$$

Для реальных систем константу равновесия выражают через летучести f или активности a . Так, для рассматриваемой реакции (I)

$$K_f = \frac{f_{R,e}^r f_{S,e}^s}{f_{A,e}^a f_{B,e}^b}, \quad (2.10)$$

$$K_a = \frac{a_{R,e}^r a_{S,e}^s}{a_{A,e}^a a_{B,e}^b} \quad (2.11)$$

При небольших давлениях практически при любых температурах

$$K_a = K_f = K_p = K_N p^{\Delta n} = K_n \left(\frac{p}{n_R + n_S + n_A + n_B} \right)^{\Delta n}. \quad (2.12)$$

Константа равновесия и энергия Гиббса. Уравнение изотермы Вант-Гоффа. Для рассматриваемой реакции (I) изменение энергии Гиббса выразится уравнением

$$\Delta G = r\mu_R + s\mu_S - a\mu_A - b\mu_B \quad (2.13)$$

Поскольку все участники реакции — идеальные газы, то при постоянной температуре

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln p_j, \quad (2.14)$$

где μ_j° — стандартный химический потенциал вещества J (индекс означает стандартное состояние). Для идеальных газов за стандартное принято состояние газа при давлении 0,098 МПа (1 атм) и температуре 298 К.

Подставляя химические потенциалы, выраженные в соответствии с формулой (2.14), в уравнение (2.13) и группируя слагаемые, получим

$$\Delta G = (r\mu_R^\circ + s\mu_S^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ) + RT(r \ln p_R + s \ln p_S - a \ln p_A - b \ln p_B). \quad (2.15)$$

Так как первое выражение в скобках есть ΔG° , т. е. изменение энергии Гиббса в стандартном состоянии, то

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_R^r p_S^s}{p_A^a p_B^b}. \quad (2.16)$$

В условиях химического равновесия $\Delta G = 0$ и, следовательно,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{p_{R,e}^r p_{S,e}^s}{p_{A,e}^a p_{B,e}^b}. \quad (2.17)$$

Стандартная энергия Гиббса при данной температуре является характерной для реакции постоянной величиной. Поэтому и выражение под знаком логарифма должно быть постоянным. Обозначив его через K_p , получим выражение

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (2.18)$$

Величина K_p , входящая в уравнение (2.18), является термодинамической константой равновесия.

Не следует забывать, что в выражение термодинамической константы равновесия входят не абсолютные значения равновесных парциальных давлений или концентраций веществ, участвующих в реакции, а относительные, т. е. безразмерные величины (например, давления, отнесенные к значениям стандартного давления). Поэтому термодинамические константы равновесия безразмерны.

Уравнение (2.18) называется уравнением изотермы Вант-Гоффа. Оно в общем виде связывает между собой энергию Гиббса и константу равновесия, которую можно вычислить, зная ΔG° .

Значения стандартных энергий Гиббса образования многих тысяч химических соединений сведены в таблицы термодинамических свойств и приведены в справочной литературе. В случае отсутствия табличных значений ΔG° их рассчитывают, используя уравнение

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (2.19)$$

где ΔH° , ΔS° — стандартные энтальпия и энтропия. Значения этих стандартных термодинамических величин также приводятся в справочной литературе.

Порядок и знак величины ΔG° позволяют качественно предвидеть положение равновесия реакции. Если $\Delta G^\circ \ll 0$, равновесие смещено

вправо, выход продукта велик, а константа равновесия имеет большое числовое значение. Если $\Delta G^\circ \gg 0$, равновесие сдвинуто влево, выход продукта мал, $K_p \ll 1$.

Для протекания реакции слева направо благоприятны большие отрицательные значения ΔH° (т. е. значительный тепловой эффект) и большие положительные значения ΔS° (возрастание энтропии). Энтропийный член входит в уравнение (2.19) в виде произведения $T\Delta S^\circ$, поэтому и повышение температуры усиливает влияние, оказываемое изменением энтропии. В условиях равновесия при любой температуре $\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$, т. е. влияние энергетического и энтропийного факторов одинаково.

Решая совместно уравнения (2.18) и (2.19) относительно K_p , получим

$$K_p = e^{-\Delta G^\circ / (RT)} = e^{-\Delta H^\circ / (RT)} e^{\Delta S^\circ / R} \quad (2.20)$$

Из анализа выражения (2.20) очевидно, что для экзотермических реакций ($\Delta H^\circ < 0$), протекающих с возрастанием энтропии, $K_p > 1$, а $\Delta G^\circ < 0$. Для эндотермических реакций ($\Delta H^\circ > 0$) при убыли энтропии ($\Delta S^\circ < 0$) самопроизвольное протекание процесса невозможно. Если ΔH° и ΔS° имеют один и тот же знак, термодинамическая вероятность протекания процесса определяется конкретными значениями ΔH° , ΔS° и T .

Рассмотрим на примере реакции синтеза аммиака совместное влияние ΔH° и ΔS° на возможность осуществления процесса (значения термодинамических функций для участников процесса указаны под уравнением реакции):



Для данной реакции $\Delta H_{298}^\circ = -92,2$ кДж/моль, $\Delta S_{298}^\circ = -198,0$ Дж/(моль · К). $T\Delta S_{298}^\circ = -59$ кДж/моль, $\Delta G_{298}^\circ = -33,2$ кДж/моль.

Из приведенных данных видно, что изменение энтропии отрицательно и не благоприятствует протеканию реакции, но в то же время процесс характеризуется большим отрицательным энтальпийным эффектом ΔH° , благодаря которому и возможно осуществление процесса. С ростом температуры реакция, как показывают калориметрические данные, становится еще более экзотермической (при температуре 725 К $\Delta H^\circ = -113$ кДж/моль), однако при отрицательном значении ΔS° повышение температуры весьма существенно уменьшает вероятность протекания процесса.

Химическое равновесие в гетерогенных реакциях. В химических гетерогенных системах, как и в гомогенных, условием химического равновесия является соблюдение при постоянных температуре и давлении равенств

$$dG = 0; \quad \sum \mu_j d n_j = 0$$

Пусть, например, в реакции (I) компонент В находится в твердом или жидком состоянии, остальные вещества — газы. Тогда

$$\mu_R + \mu_S - a\mu_A - b\mu_B = 0,$$

где μ_B — в отличие от μ_R , μ_S , μ_A — при данной температуре постоянная величина, так как является химическим потенциалом насыщенного пара компонента В.

Константу равновесия реакции (I) можно выразить через отношение парциальных давлений:

$$K_p = \frac{p_R^r \cdot e^{p_S^s \cdot e}}{p_A^a \cdot e^{(p_B^b \cdot e)^b}} \quad (2.21)$$

где p_B — давление насыщенного пара компонента В, являющееся постоянной величиной.

Вводя новую постоянную величину $K_p^* = K_p (p_B^b \cdot e)^b$, получим выражение для константы равновесия гетерогенной реакции:

$$K_p^* = \frac{p_R^r \cdot e^{p_S^s \cdot e}}{p_A^a \cdot e} \quad (2.22)$$

Так, например, для реакции



константа равновесия запишется так:

$$K_p^* = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot e}{p_{\text{H}_2} \cdot e},$$

т. е. равновесие достигается при определенном (постоянном для данной температуры) отношении парциальных давлений водяного пара и водорода независимо от относительных и абсолютных количеств оксида железа и железа.

Для реакции обжига известняка



$$K_p^* = p_{\text{CO}_2} \cdot e,$$

так как в этой реакции только один газообразный участник. Равновесное давление $p_{\text{CO}_2} \cdot e$ должно быть для каждой температуры величиной постоянной, не зависящей ни от количества карбоната кальция, ни от количества оксида кальция. Оно сильно возрастает с повышением температуры и называется давлением диссоциации.

§ 2 Способы смещения равновесия

Положение равновесия всегда зависит от внешних условий, а так как внешние условия не могут сохраняться неизменными, то равновесие рано или поздно нарушается (смещается). Влияние изменения внешних условий на положение равновесия — принцип смещения равновесия.

весия, называемый в литературе принципом Ле Шателье, можно сформулировать следующим образом:

если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать изменением, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то направление процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.

Рассмотрим реакцию



где реагенты (A, B) и продукты реакции (R, S) — идеальные газы. При равновесии справедливо равенство

$$\ln \frac{p_{R,e}^r p_{S,e}^s}{p_{A,e}^a p_{B,e}^b} = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln K_p. \quad (2.23)$$

Если под внешним воздействием изменится значение одного из членов равенства $\Delta G^\circ/(RT)$ или $p_{R,e}^r, p_{S,e}^s, (p_{A,e}^a, p_{B,e}^b)$, то оно нарушится и система выйдет из состояния равновесия. В результате система будет стремиться к достижению нового состояния равновесия, характеризующегося новыми значениями равновесных парциальных давлений реагентов и продуктов.

Так как равновесие характеризуется равенством скоростей прямой и обратной реакций, можно сказать, что смещение равновесия происходит в том случае, когда произведенное воздействие неодинаково влияет на скорости прямого и обратного процессов. Это нарушение равенства скоростей и приводит к переходу системы в новое состояние равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакций опять станут равными, но будут отличаться от первоначальных значений.

Влияние давления. Характер влияния давления на равновесие химических реакций определяется знаком разности числа молей газообразных участников реакции Δl или знаком изменения объема ΔV .

Для газовых реакций, в которых число молей продуктов превышает число молей реагентов, т. е. $\Delta l > 0$, увеличение давления неблагоприятно. Смещению равновесия реакции вправо способствует снижение давления. Если же реакция протекает с уменьшением числа молей ($\Delta l < 0$), повышение давления целесообразно — оно смещает равновесие реакции в сторону образования продуктов.

Чувствительность положения равновесия к изменениям давления тем больше, чем большим изменением объема ΔV (или Δl) сопровождается тот или иной процесс. Значительные изменения объема могут происходить только в реакциях, в которых участвуют газы, или в тех случаях, когда хотя бы один из компонентов находится в газообразном состоянии. Количественная оценка влияния давления на состояние равновесия дается уравнением (2.12).

Влияние инертного газа. Введение инертного газа в систему при $p = \text{const}$ подобно эффекту уменьшения общего давления. Если реак-

ция протекает с уменьшением числа молей ($\Delta n < 0$), разбавление инертным газом смещает равновесие реакции в сторону исходных реагентов; при увеличении числа молей ($\Delta n > 0$) равновесие смещается вправо. Поэтому в технологических процессах, сопровождаемых химическими реакциями, для которых $\Delta n < 0$, стремятся к уменьшению накопления инертных газов в системе. Так, если в азотно-водородно-аммиачной смеси, взятой при $p = 100$ МПа, содержалось бы 10% инертного газа, то это равносильно снижению давления на 25 МПа. С целью поддержания высоких выходов аммиака в системе регулярно проводятся «продувка» и добавление свежего газа (см. гл. 14).

Выводы о влиянии инертного газа непосредственно следуют и из закона Дальтона

$$p_j = N_j p. \quad (2.24)$$

из которого видно, что эффект разбавления (уменьшения N_j) подобен эффекту уменьшения общего давления p в системе.

Влияние концентрации. В соответствии с принципом Ле Шателье введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо вещества вызывает смещение равновесия в том направлении, при котором концентрация этого вещества уменьшается. Поэтому введение избытка исходных веществ смещает равновесие вправо; введение избытка продукта вызовет смещение равновесия влево. Так, избыток кислорода увеличивает равновесную степень превращения SO_2 в SO_3 .

Увеличивая концентрацию одного из реагентов (создавая его избыток), можно повысить степень превращения другого. Этим широко пользуются в химической технологии, добываясь полного превращения дорогостоящего компонента сырья.

Во многих случаях смещение равновесия процесса вправо можно осуществить и выводом продуктов из реакционной зоны — уменьшением концентрации продукта. Так, введение в систему водоотнимающих средств (например, H_2SO_4) позволяет сместить равновесие реакции этерификации вправо:



Влияние температуры. Направление смещения равновесия при изменении температуры зависит от знака теплового эффекта реакции. Повышение температуры всегда благоприятствует накоплению веществ, образующихся в данной реакции с поглощением теплоты, т. е. усиливает эндотермическое направление процесса. Понижение температуры действует в противоположную сторону, т. е. усиливает экзотермическое направление.

При изменении температуры процесса равновесие смещается в направлении, для которого изменение энтропии имеет тот же знак, что

и изменение температуры. Например, для рассмотренной выше реакции синтеза аммиака $\Delta S < 0$, следовательно, повышение температуры усилит реакцию диссоциации аммиака, а понижение температуры будет способствовать протеканию реакции синтеза слева направо. Учет знака теплового эффекта реакции ($\Delta H < 0$) приводит к тому же выводу: повышение температуры смещает равновесие в сторону исходных реагентов (усиливает эндотермическое направление реакции), понижение температуры действует в противоположном направлении.

Следует отметить, что при изменении температуры равновесие смещается тем сильнее, чем большим тепловым эффектом сопровождается та или иная химическая реакция.

Итак, применяя принцип Ле Шателье, можно, не производя термодинамических расчетов, предсказать направление химических реакций, т. е. качественно судить о состоянии их равновесия.

§ 3. Зависимость константы равновесия от температуры

Функциональная зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении передается уравнением изобары Вант-Гоффа

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2.25)$$

где ΔH° — изменение энтальпии при стандартном состоянии.

Из уравнения (2.25) следует, что при положительных значениях ΔH° (эндотермические реакции) $d \ln K_p / dT > 0$ и $K_p(T)$ — возрастающая функция. Если $\Delta H^\circ < 0$ (экзотермические реакции), то $d \ln K_p / dT < 0$ и константа равновесия уменьшается с повышением температуры. В обоих случаях равновесные концентрации участников реакции меняются, т. е. анализ уравнения показывает, что оно в количественной форме отражает вывод, вытекающий из принципа смещения равновесия: повышение температуры всегда смещает равновесие в направлении эндотермической реакции.

Для процессов, протекающих при постоянном объеме, зависимость константы равновесия от температуры передается уравнением изохоры Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{d \ln K_c}{dT} \right)_V = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2} \quad (2.26)$$

где ΔU° — изменение внутренней энергии в стандартном состоянии.

Уравнения изобары и изохоры реакции определяют зависимость константы равновесия от температуры в дифференциальной форме. Для практических расчетов равновесия при различных температурах требуется провести интегрирование этих уравнений. Если ΔH° не

зависит от температуры (это справедливо для узкого интервала температур), то из выражения (2.25) получаем уравнение

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (2.27)$$

по которому, располагая данными о ΔH° и K_p для какой-либо одной температуры T_1 , можно легко определить значение константы равновесия при другой температуре T_2 .

Интегрируя уравнение (2.25) при условии независимости теплового эффекта от температуры, можно вынести ΔH° из-под знака интеграла и получить следующее уравнение:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + B, \quad (2.28)$$

где B — постоянная интегрирования.

Так как согласно уравнению изотермы Вант-Гоффа

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}, \quad (2.29)$$

то $B = \Delta S^\circ / R$ (при условии независимости ΔH° и ΔS° от температуры).

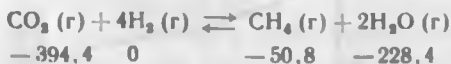
§ 4. Расчет равновесия по термодинамическим данным

Расчет константы равновесия и изменения энергии Гиббса позволяет определить равновесный состав реакционной смеси, а также и максимально возможное количество продуктов.

Определение констант равновесия химических реакций. В основе расчета констант равновесия для идеальных газов по термодинамическим данным лежат уравнения (2.18) и (2.19). Эти уравнения связывают константу равновесия с изменением энергии Гиббса ΔG° , зависящей от изменения энтальпии ΔH° и энтропии ΔS° . При этом, поскольку важно не абсолютное значение термодинамических функций отдельных участников реакции, а лишь их изменение, необходимо иметь какую-то точку отсчета. В качестве таковой принято, что для простых веществ (C , O_2 , H_2 и т. п.) в стандартных условиях и стандартном состоянии (для газов — идеальный газ, для жидкостей — чистая жидкость, для твердого тела — наиболее стабильная при данных условиях модификация) $G_{298}^\circ = 0$ и $H_{298}^\circ = 0$. Тогда каждое сложное соединение можно охарактеризовать стандартной энергией Гиббса ΔG_{298}° , энтальпией ΔH_{298}° и энтропией ΔS_{298}° его образования из простых веществ.

Значения термодинамических функций для большого числа простых веществ и соединений приводятся в справочной литературе. Пользуясь справочными данными, можно вычислить стандартные

изменения энергии Гиббса, используя правило Гесса. Так, например, для реакции



значения ΔG_{298}° всех участников реакции известны и приведены под уравнением (в кДж/моль). Тогда ΔG_{298}° для реакции составит

$$\Delta G_{298}^\circ = -50,8 - 2 \cdot 228,4 + 394,4 = -113,2 \text{ кДж/моль}.$$

Отсюда легко рассчитать константу равновесия при 298 К:

$$\ln K_{p,298} = -\frac{\Delta G_{298}^\circ}{RT}$$

и, следовательно, значение константы равновесия при температуре процесса.

Определение констант равновесия сложных реакций осуществляют путем комбинирования простых реакций; при этом важно выделить и учесть каждую из составляющих простых реакций. Комбинирование необходимо проводить таким образом, чтобы через константы, известные и приводимые в таблицах, можно было выразить константы более сложных реакций или получить по известным константам неизвестные. Так, для последовательных превращений



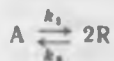
константа равновесия суммарной реакции равна произведению констант равновесия составляющих ее простых реакций:

$$K_p = \frac{p_{\text{S,e}} p_{\text{Z,e}}}{p_{\text{A,e}} p_{\text{B,e}}} = \frac{p_{\text{S,e}} p_{\text{Z,e}}}{p_{\text{R,e}}} \cdot \frac{p_{\text{R,e}}}{p_{\text{A,e}} p_{\text{B,e}}} = K_{p1} K_{p2}.$$

Соответственно суммарное изменение энергии Гиббса равно сумме ее изменений для отдельных реакций:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln (K_{p1} K_{p2}) = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ.$$

Определение состава реакционной смеси при химическом равновесии. Рассмотрим связь константы равновесия K_p и равновесной степени превращения $x_{\text{A,e}}$ для газовой реакции



После установления равновесия на 1 моль введенного вещества реакционная смесь будет содержать $(1 - x_{\text{A,e}})$ моль реагента А и $2x_{\text{A,e}}$ моль продукта R. Всего в равновесном состоянии будет находиться $1 - x_{\text{A,e}} + 2x_{\text{A,e}} = 1 + x_{\text{A,e}}$ моль. Если общее давление системы в

момент равновесия равно p , то можем записать равновесные парциальные давления компонентов согласно (2.24):

$$p_{A,e} = \frac{1 - x_{A,e}}{1 + x_{A,e}} p; \quad p_{R,e} = \frac{x_{A,e}}{(1 + x_{A,e})^2} p.$$

Тогда связь между константой равновесия и равновесной степенью превращения выразится уравнением

$$K_p = \frac{p_{R,e}^2}{p_{A,e}} = \frac{4x_{A,e}^2 p^2 (1 + x_{A,e})}{(1 + x_{A,e})^3 (1 - x_{A,e}) p} = \frac{4x_{A,e}^2 p}{1 - x_{A,e}^2} \quad (2.30)$$

Получили простое уравнение, из которого видно также влияние давления — при постоянной температуре снижение общего давления ведет к увеличению $x_{A,e}$. Перегруппировка этого выражения приводит к

$$x_{A,e} = \left(\frac{K_p}{K_p - 4p} \right)^{0.5} \quad (2.31)$$

Расчетная формула (2.31) позволяет найти значения $x_{A,e}$ для разных давлений при постоянной температуре и, следовательно, рассчитать равновесный состав смеси. На рис. 2.1 показана зависимость равновесной степени превращения реагента при протекании реакции $A \rightleftharpoons 2R$ от давления.

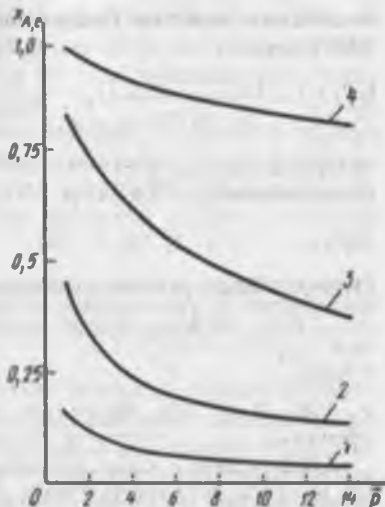
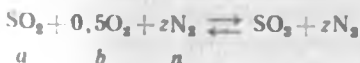


Рис. 2.1. Зависимость равновесной степени превращения обратимой реакции $A \rightleftharpoons 2R$ от давления p ($p = p/p_0$ — относительное давление, где p_0 — стандартное давление, равное 0,098 МПа) для разных значений константы равновесия K_p : 1 — 0,1; 2 — 1,0; 3 — 10,0; 4 — 100,0

Пример 2.1. Рассмотрим расчет равновесия по известным значениям K_p для реакции окисления диоксида серы:



где a, b, n — количество (моль) компонентов исходной смеси $\text{SO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$; ($a + b + n$) = 1.

Количество каждого компонента (моль) при достижении равновесной степени превращения $x_{A,e}$ составит

$$\begin{array}{lll} \text{SO}_2 & \text{O}_2 & \text{N}_2, \text{SO}_3 \\ a - ax_{A,e} & b - 0.5ax_{A,e} & n + ax_{A,e} \end{array}$$

Общее число молей равновесной смеси

$$\sum n_j = a - ax_{A,e} + b - 0.5ax_{A,e} + n + ax_{A,e} = 1 - 0.5ax_{A,e}.$$

Обозначив общее давление через p , выразим равновесные давления компонентов:

$$p_{\text{SO}_2, \text{e}} = \frac{a - ax_{\text{A}, \text{e}}}{1 - 0,5ax_{\text{A}, \text{e}}} p, \quad p_{\text{O}_2, \text{e}} = \frac{b - 0,5ax_{\text{A}, \text{e}}}{1 - 0,5ax_{\text{A}, \text{e}}} p, \quad p_{\text{SO}_2, \text{e}} = \frac{ax_{\text{A}, \text{e}}}{1 - 0,5ax_{\text{A}, \text{e}}} p.$$

Тогда

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2, \text{e}}}{p_{\text{SO}_2, \text{e}} p_{\text{O}_2, \text{e}}^{0,5}} = \frac{ax_{\text{A}, \text{e}} (1 - 0,5ax_{\text{A}, \text{e}})^{0,5}}{(a - ax_{\text{A}, \text{e}}) (b - 0,5ax_{\text{A}, \text{e}})^{0,5} p^{0,5}} \quad (2.32)$$

Отсюда

$$x_{\text{A}, \text{e}} = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1 - 0,5ax_{\text{A}, \text{e}}}{p(b - 0,5ax_{\text{A}, \text{e}})}}} \quad (2.33)$$

Найдем состав равновесной смеси, если в исходной смеси содержится 7% SO_2 , 11% O_2 , 82% N_2 .

При $T = 650 \text{ K}$ $K_p = 629$.

Подставляя исходные данные в уравнение (2.33), получим

$$x_{\text{A}, \text{e}} = \frac{629}{629 + \sqrt{\frac{1 - 0,5 \cdot 0,07x_{\text{A}, \text{e}}}{1(0,11 - 0,5 \cdot 0,07x_{\text{A}, \text{e}})}}}$$

откуда методом итераций находим $x_{\text{A}, \text{e}} = 0,944$ и, следовательно, в равновесной смеси содержится (моль): $\text{SO}_2 - 0,069$, $\text{SO}_2 - 0,011$, $\text{O}_2 - 0,041$, $\text{N}_2 - 0,889$

§ 5. Термодинамический анализ

Знание законов термодинамики необходимо инженеру не только для проведения термодинамических расчетов, позволяющих предсказать возможности данного превращения, определить диапазоны давлений и температур, в которых наиболее выгодно проводить процесс, рассчитать равновесный состав продуктов, но также и для оценки энергетической эффективности химико-технологических процессов. Термодинамический анализ основывается на рассмотрении сравнительно ограниченного числа характеристик, влияющих на энергетическую и экономическую эффективность отдельных циклов и в целом технологических схем. Ценность анализа энергетической и экономической эффективности заключается в том, что часто на самой ранней стадии исследования новых предложений удается предвидеть их экономическую целесообразность или, наоборот, полную бесперспективность. Термодинамический анализ, как правило, дает возможность установить это до составления технического проекта, требующего больших затрат труда и времени.

В последнее время как в СССР, так и за рубежом получил развитие эксергетический метод термодинамического анализа. Этот метод основан на применении понятия эксергии* для исследования промышленных процессов.

Основные положения эксергетического метода. Сущность эксергетического метода заключается в том, что любые потоки энергоносителей (вода, пар, химические продукты) или энергии (электроэнергия, теплота) оценивают по той максимальной полезной работе, которую они могут произвести.

Максимальную способность системы к совершению работы с учетом взаимодействия с окружающей средой, параметры которой не зависят от воздействия рассматриваемой системы, называют технической работоспособностью или эксергией.

В качестве окружающей среды при этом понимают среду практически неограниченных размеров, характеризующуюся относительно постоянными параметрами — температурой T_0 , давлением p_0 и химическим составом. Энергия, отведенная в окружающую среду в виде теплоты или работы, становится внутренней энергией окружающей среды. Окружающая среда служит аккумулятором энергии, имеющим большие размеры; параметры состояния окружающей среды (температура, давление), несмотря на получение энергии, не меняются. Таким образом, окружающая среда — это источник исходных веществ и приемник продуктов, который обладает минимальной свободной энергией и поэтому не может быть источником работы. Система, находящаяся в термодинамическом равновесии с окружающей средой, теряет способность совершать полезную работу. Если параметры состояния вещества соответствуют параметрам компонентов окружающей среды, практическая энергетическая пригодность вещества равна нулю. Поэтому состояние термодинамического равновесия его с окружающей средой принимают за нулевой уровень при расчете практической энергетической пригодности этого вещества. Теплота имеет тем меньшую практическую пригодность, чем меньше разница между температурой источника теплоты и температурой окружающей среды. Находящиеся в среде внешние источники массы и энергии (например, химическое сырье, топливо), параметры которых существенно отличаются от параметров среды, рассматриваются отдельно от среды.

В общем виде формула для определения эксергии потока вещества выглядит следующим образом :

$$E = E_k + E_p + \Delta_0 E + E_{ch} + E_j + \dots \quad (2.34)$$

где E_k и E_p — кинетическая и потенциальная эксергии; $\Delta_0 E$ — физическая эксергия; E_{ch} — химическая эксергия; E_j — ядерная эксергия.

* Термин «эксергия» был введен З. Рантом в 1956 г. Термин состоит из двух частей: греческого слова «erg» — работа, сила и приставки «ex», означающей «из, вне».

ного потенциала. В связи с этим указанные балансовые уравнения, базирующиеся на законах сохранения и превращения массы и энергии, дополняют эксергетическим балансом, основанным на одновременном учете первого и второго начал термодинамики. Уравнение эксергетического баланса в общем виде имеет следующий вид:

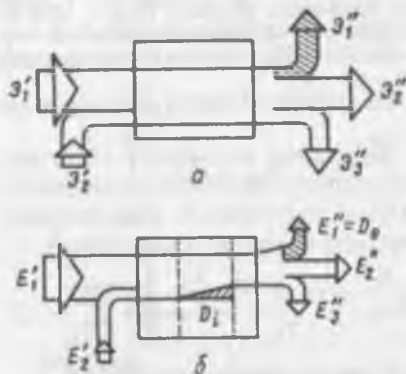


Рис. 2.2. Диаграммы потоков энергии $\mathcal{E}$ (а) и эксергии E (б):

$\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ и $\mathcal{E}_1', \mathcal{E}_2'$ — на входе в систему; $\mathcal{E}_1'', \mathcal{E}_2'', \mathcal{E}_3''$ и E_1'', E_2'', E_3'' — на выходе из системы; D_e и D_i — внешние и внутренние потери эксергии

тожение, связанное с диссипацией энергии. Отсюда и обозначение потерь эксергии через D (dissipation).

Сопоставление энергетического и эксергетического балансов в виде диаграмм потоков (рис. 2.2) наглядно поясняет различие между энергией и эксергией.

Диаграмма на рис. 2.2, а отражает в определенном масштабе потоки энергии $\mathcal{E}$, на рис. 2.2, б — потоки эксергии E . В систему поступают, например, два потока энергии: $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$ и выходят три: $\mathcal{E}_1'$, $\mathcal{E}_2'$ и $\mathcal{E}_3'$, причем $\mathcal{E}_3'$ представляет собой потери в случае, если $\mathcal{E}_1$ — тепловой поток. В силу закона сохранения энергии $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_1' + \mathcal{E}_2' + \mathcal{E}_3'$, или в общем случае

$$\Sigma \mathcal{E}_i = \Sigma \mathcal{E}_j.$$

Значение энергетического КПД

$$\eta = \frac{\Sigma \mathcal{E}_n}{\Sigma \mathcal{E}'}, \quad (2.45)$$

где $\Sigma \mathcal{E}_n$ — сумма полезно затраченных энергий; $\Sigma \mathcal{E}'$ — сумма общих затрат.

На рис. 2.2, б входящие потоки эксергии E_1 и E_2 и выходящие E_1' и E_2' соответствуют работоспособной энергии. Потоки E_1 и $\mathcal{E}_1$ показаны на диаграмме одинаковыми по толщине ($E_1 = \mathcal{E}_1$); это соответствует случаю, если $\mathcal{E}_1$ представляет собой электроэнергию. Электроэнергия

относится к неограниченно превратимым* видам энергии, т. е. полностью работоспособным. Поток E'_2 показан меньшим, чем E_2 (под E_2 подразумевается тепловой поток). Значение $\Sigma E''$ всегда будет меньше $\Sigma E'$ на величину потерь D_i от необратимости внутри системы $D_i = \Sigma E' - \Sigma E''$, которые энергетический баланс не отражает. Существуют и внешние потери эксергии D_{ex} , связанные с эксергией неиспользуемых выходящих потоков E'' .

Эксергетические потери, вызванные необратимостью, определяются согласно формуле Гюн — Стодолы:

$$D_i = T_0 \Delta S, \quad (2.46)$$

где ΔS — приращение энтропии изолированной системы.

Потери эксергии, вызванные необратимым теплообменом, изображают с помощью $T-S$ -диаграммы (рис. 2.3). На рисунке показаны кривые изменения состояния двух потоков, находящихся в тепловом контакте друг с другом.

Площадь F_{1256} соответствует эксергии потока, являющегося ее источником и изменяющего свое состояние по кривой 1—2 ($E_1 - E_2$).

Площадь F_{3475} соответствует, в свою очередь, эксергии нагреваемого потока, изменяющего свое состояние по кривой 3—4 ($E_4 - E_3$).

Разность между приходом и расходом эксергии представляет собой потери эксергии вследствие необратимого теплообмена:

$$D_i = (E_1 - E_2) - (E_4 - E_3). \quad (2.47)$$

Эти потери можно рассчитать без определения эксергии потоков, зная только энтропии теплоносителей:

$$D_i = T_0 \Delta S = T_0 [(S_4 - S_3) - (S_1 - S_2)]. \quad (2.48)$$

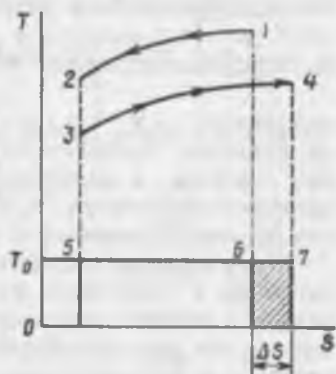


Рис. 2.3 Определение эксергетических потерь по $T-S$ -диаграмме

* Ограничения в превратимости энергии являются следствием второго закона термодинамики. По степени превратимости различают две формы (или два вида) энергии. К первой относятся энергии, полностью превратимые в любые другие формы энергии; они не могут характеризоваться энтропией. Это электрическая, механическая и другие формы энергии. Ко второй форме относятся те виды энергии, которые не могут быть полностью преобразованы в другие. Возможности их превращения определяются как параметрами этой энергии или рабочего тела, так и параметрами равновесной окружающей среды. Такие формы энергии характеризуются энтропией, отличной от нуля. Энергии второго вида (внутренняя энергия рабочего тела, химическая энергия, энергия, передаваемая в виде теплового потока, и др.) состоит как бы из двух частей: эксергии и анергии, которую невозможно превратить в работу (энергии). Между анергией и энтропией существует связь: анергия — это энергия полностью неорганизованного движения молекул, энтропия — мера этого неорганизованного движения.

Таким образом, заштрихованная площадь на рис. 2.3 отображает потери эксергии.

Для эксергии неприменим общий закон сохранения: сумма эксергий всех элементов системы в ходе процесса уменьшается; только при отсутствии потерь (в обратимом процессе) сумма эксергий до и после процесса остается постоянной; в каждом необратимом процессе эксергия преобразуется в энергию. Отношение

$$\eta_e = \frac{\Sigma E_p^*}{\Sigma E'} = \frac{\Sigma E' - (D_l + D_e)}{\Sigma E'} < 1 \quad (2.49)$$

называется эксергетическим КПД, который всегда меньше единицы. Эксергетический КПД показывает степень приближения системы к идеальной. Для идеального процесса, где потери эксергии отсутствуют, $\eta_e = 1$, или 100 %. Если же подведенная эксергия полностью теряется в процессе, то $\eta_e = 0$.

Все реальные процессы необратимы, и чем больше приращение энтропии в результате их протекания, тем больше эксергетические потери и меньше производимая системой работа. Эксергетические потери — это невозвратимые потери энергии. Определение причин этих потерь и их количественная оценка являются важнейшей задачей термодинамического анализа химико-технологических систем.

На основании рассчитанного эксергетического КПД можно:

а) объективно сравнить между собой серию процессов, предназначенных для одной цели, и выбрать наиболее эффективный в данных условиях с эксергетической точки зрения;

б) по абсолютной величине η_e определить целесообразность усовершенствования процесса;

в) оценить относительное влияние на эффективность процесса различных статей расхода энергии, определить целесообразность применения различных способов улучшения показателей процесса.

Таким образом, эксергетический метод анализа позволяет определить степень термодинамического совершенства процесса, выявить основные источники потерь эксергии, наметить возможности снижения этих потерь и выбрать направления создания эффективной технологии.

К настоящему времени уже накоплен определенный опыт использования эксергетического анализа в химической технологии. В литературе приведены результаты эксергетического анализа многих производств — метанола, азотной кислоты, аммиака. Данные, полученные, например, в результате анализа узла синтеза аммиака, достаточно характерны. Так, из энтальпийного баланса следует, что в колонне синтеза аммиака, водонагревателе, теплообменной аппаратуре потери энергии близки к нулю. Из эксергетического баланса следует противоположный вывод — потери эксергии наиболее велики именно в колонне синтеза (22,6 % от всех потерь), т. е. выше, чем в турбине (20 %) и в компрессоре (16 %). Общие потери в колонне синтеза, водонагревателе, теплообменной аппаратуре составляют почти половину всех потерь эксергии. Эксергетический анализ показывает, что

потери можно уменьшить на 15—18 % без значительного изменения процесса. Более существенный резерв связан с принципиальным изменением технологического режима синтеза аммиака (например, повышением температуры в одной из зон), что позволило бы более квалифицированно использовать теплоту реакции и выдавать на сторону пар более высоких параметров.

В последнее время эксергетический анализ находит применение для решения технико-экономических задач, в которых вопросы оптимизации процессов включают одновременно термодинамическую и экономическую оценки.

Пример 2.3. Эксергетический анализ агрегата синтеза аммиака при давлении 30 МПа.

Режим работы агрегата

Производительность по аммиаку, т/сут	1360
Расход газа:	
общий, через колонну синтеза, м ³ /ч	820 000
свежей азотоводородной смеси, м ³ на 1 т NH ₃	2700
Масса газовой смеси на входе в колонну, кг на 1 т NH ₃	4070
Объемная доля NH ₃ в газе (%) и температура газа (K):	
на входе в колонну синтеза	3,4 и 308
после каталитической стадии	15,7 и 783
после водяного холодильника	9,45 и 298—308
после испарительного конденсатора	7,1 и 240

При составлении эксергетического баланса в качестве точки отсчета принята окружающая среда при $T_0 = 298$ К и $p_0 = 0,1$ МПа.

Уравнение суммарного эксергетического баланса агрегата синтеза NH₃ будет иметь следующий вид:

$$E_{\text{авс}} + E_{\text{п}}^{\text{в.д.}} + E_{\text{п}}^{\text{н.д.}} + E_{\text{в}}^{\text{вх}} + E_{\text{э}} = E_{\text{NH}_3} + E_{\text{п}}^{\text{ср.д.}} + E_{\text{пр}} + E_{\text{в}}^{\text{вых}} + E_{\text{конд}} + D,$$

где $E_{\text{авс}}$ — эксергия исходной азотоводородной смеси; $E_{\text{п}}^{\text{в.д.}}$ и $E_{\text{п}}^{\text{н.д.}}$ — эксергия пара высокого и низкого давления на входе; $E_{\text{в}}^{\text{вх}}$ и $E_{\text{в}}^{\text{вых}}$ — эксергия воды на входе и выходе из водонагревателя; $E_{\text{э}}$ — эксергия подводимой электроэнергии; E_{NH_3} — эксергия аммиака; $E_{\text{п}}^{\text{ср.д.}}$ — эксергия пара среднего давления на выходе; $E_{\text{пр}}$ — эксергия продувочных и танковых газов; $E_{\text{конд}}$ — эксергия конденсата, выходящего из конденсационной ступени турбины; D — потери от необратимости энергетических превращений.

Результаты расчета эксергетического баланса представлены ниже.

Эксергетический поток $E \cdot 10^{-6}$ кДж/ч

Приход	Расход
$E_{\text{авс}} = 1533,2$	$E_{\text{NH}_3} = 1272,9$
$E_{\text{р}}^{\text{в.д.}} = 462,2$	$E_{\text{п}}^{\text{ср.д.}} = 276,2$
$E_{\text{п}}^{\text{в.д.}} = 41,9$	$E_{\text{пр}} = 154,9$
$E_{\text{в}}^{\text{вх}} = 11,4$	$E_{\text{в}}^{\text{вых}} = 69,5$
$E_{\text{э}} = 13,7$	$E_{\text{конд}} = 0,92$
Итого $E = 2026,4$	Итого $E = 1766,5$

Потери эксергии: $D = 2026,4 \cdot 10^6 - 1766,5 \cdot 10^6 = 259,9 \cdot 10^6$. Эксергетический коэффициент полезного действия будет равен

$$\eta_e = \frac{E''}{E'} = \frac{1766,5 \cdot 10^6}{2026,4 \cdot 10^6} = 0,87.$$

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной проработки

1. Сформулируйте основной круг задач, решаемых в химической технологии при выборе технологического режима на основании законов химической термодинамики.

2. Как определить направленность химической реакции? Как, сравнивая значения энергий Гиббса ΔG для различных реакций, определить, какая из них является спонтанной (самопроизвольной)?

3. Сформулируйте основные условия устойчивого равновесия.

4. Что характеризует химическое равновесие?

5. Вычислите величины K_c , K_N , K_p для равновесной реакции



если при температуре $580^\circ C$ найдена $K_p = 0,20$, общее давление $p = 0,005$ МПа.

6. Сформулируйте принцип Ле Шателье. Каким образом он помогает предсказать влияние изменения температуры и давления на состояние равновесия химической реакции?

7. Используя принцип Ле Шателье, проанализируйте все возможные способы смещения вправо равновесия реакций



8. Выведите уравнение для расчета равновесной степени превращения реагента А по известной величине K_p для реакции



9. Выведите уравнение для расчета равновесной степени превращения реагента А по известным величинам K_p и давления p в системе для реакции



10. Выведите уравнение для расчета равновесного состава участников реакции синтеза аммиака по известным значениям K_p и давления p в системе.

11. Рассчитайте константу равновесия для реакции



если известно, что для CO_2 $\Delta G_{298}^\circ = -394\,572$ и для CO $\Delta G_{298}^\circ = -137\,334$ Дж/моль.

16. Найдите константу равновесия при температурах 500 и 2000 К для реакции



если $\Delta G_{298}^\circ = -20,2$ кДж/моль и $\Delta G_{2000}^\circ = 25,3$ кДж/моль.

17. Почему можно исключить из выражения для константы равновесия концентрации компонентов, являющихся чистыми твердыми веществами или жидкостями?

14. Что такое эксергия?

15. Каковы возможности и цели эксергетического анализа технологических процессов?

16. Как рассчитать эксергию реакционного потока?

17. В чем основное различие понятий «потери энергии» и «потери эксергии»?

18. С какой целью в технике используют эксергетический КПД? Каковы пути увеличения эксергетического КПД?

Глава 3

Использование законов химической кинетики при выборе технологического режима

Химическая термодинамика позволяет решить вопрос о направлении протекания химических реакций и оценить предельно достижимые (равновесные) состояния реакционной системы. Однако она не может ответить на вопросы, имеющие чрезвычайно важное практическое значение в химической технологии: как быстро произойдет химическое превращение, за какой промежуток времени будет получено то или иное количество продукта реакции.

Решающее значение при выборе условий проведения химико-технологических процессов имеют вопросы скорости химических превращений, изучаемые химической кинетикой.

Для химической технологии важен конечный результат кинетических исследований — конкретный вид уравнения, позволяющего рассчитывать скорость химической реакции при различных условиях ее проведения. Кинетические уравнения, содержащие необходимую информацию об основных закономерностях химических превращений, являются первоосновой математической модели химического реактора. Без знания кинетических закономерностей невозможно правильно выбрать тип реактора и рассчитать его конструктивные размеры.

Вопросы изучения кинетики химических реакций, определения кинетических параметров подробно рассматриваются в руководствах по физической химии и химической кинетике. Здесь основное внимание будет обращено на практические приложения результатов кинетических исследований.

§ 1. Скорость гомогенных химических реакций

Скорость химической реакции w_r принято выражать количеством (моль) n_r одного из реагентов или продуктов, прореагировавшим (или образовавшимся) в единицу времени τ в единице реакционного пространства *. Для гомогенной химической реакции

* Под реакционным пространством в случае гомогенных реакций понимают объем реактора, гетерогенных — поверхность раздела фаз, на которой протекает процесс, гетерогенно-каталитических — поверхность раздела фаз или количество катализатора.

$$w_{rJ} = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_J}{dt}, \quad (3.1)$$

где V — реакционный объем.

Скорость химической реакции может быть измерена по любому компоненту, участвующему в реакции; она всегда положительна, поэтому знак перед производной dn_J/dt должен определяться тем, является ли вещество J исходным реагентом (тогда dn_J/dt отрицательна) или продуктом (тогда dn_J/dt положительна). Иногда нельзя определенно сказать, является ли вещество J реагентом или продуктом. Например, при протекании последовательных реакций

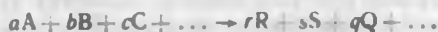


вещество R является продуктом по отношению к первой стадии и реагентом по отношению ко второй. В этом случае необходимо, чтобы знак перед производной находился в определенном соответствии со знаками в кинетическом уравнении (см. § 2).

В том случае, если реакция протекает при постоянном объеме, скорость определяют как изменение молярной концентрации c_J в единицу времени:

$$w_{rJ} = \pm \frac{d(n_J/V)}{dt} = \pm \frac{dc_J}{dt}. \quad (3.2)$$

Если химическая реакция описывается стехиометрическим уравнением



то изменения количеств реагентов и продуктов Δn_J в результате ее протекания связаны между собой соотношениями (1.2). Скорости реакции, определенные по изменению количества различных реагентов в соответствии с уравнениями (3.1) или (3.2), количественно различаются между собой, если не равны стехиометрические коэффициенты у этих реагентов. В то же время из уравнений (3.1) и (1.2) следует, что для скоростей реакции, рассчитанных по изменению количества разных реагентов или продуктов, будет выполняться условие

$$\frac{w_{rA}}{a} = \frac{w_{rB}}{b} = \frac{w_{rC}}{c} = \dots = \frac{w_{rJ}}{j}. \quad (3.3)$$

Такая ситуация создает некоторые неудобства в количественном определении скорости реакции, так как измеренная по изменению количеств различных реагентов скорость одной и той же реакции будет выражаться различными числовыми значениями. Для устранения этого неудобства далее будем определять скорость реакции по следующему уравнению:

$$w_{rJ} = \pm \frac{1}{j} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_J}{dt} = \pm \frac{1}{j} \cdot \frac{dc_J}{dt}. \quad (3.4)$$

где j — стехиометрический коэффициент у компонента J , по которому рассчитывают скорость реакции. Тогда скорость «приводится к общему знаменателю» и независимо от того, по изменению количества какого конкретного реагента или продукта она определялась, численно будет одинакова, т. е.

$$w_{rA} = w_{rB} = \dots = w_{rJ} = w_r. \quad (3.5)$$

Экспериментально скорость химической реакции определяют, изучая изменение во времени количества (или концентрации) некоторого реагента или продукта.

Численно скорость реакции выражают в единицах концентрации, отнесенных к единице времени, например в $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$; $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и т. д.

§ 2. Зависимость скорости химических реакций от концентрации реагентов; кинетические уравнения

Скорость химического превращения зависит от большого числа переменных. Результаты экспериментальных исследований различных реакций показали, что на скорость влияют не только факторы, определяющие состояние химического равновесия (температура, давление, состав реакционной системы), но и иные причины, такие, как наличие или отсутствие посторонних веществ, не претерпевающих изменений в результате реакции, условия физический транспортировки реагентов к реакционным центрам и др.

Факторы, оказывающие влияние на скорость химического превращения, обычно подразделяют на две группы: чисто кинетические (микрокинетические), определяющие скорость взаимодействия на молекулярном уровне, и макрокинетические, определяющие влияние на скорость реакции условий транспорта реагентов к зоне реакции, наличия или отсутствия перемешивания, геометрических размеров реактора.

Рассмотрим сначала влияние микрокинетических факторов на скорость химических реакций.

Законы химической кинетики основаны на двух простых принципах (постулатах), впервые установленных при изучении реакций в растворах:

скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагентов;
суммарная скорость нескольких последовательных превращений, широко различающихся по скорости, определяется скоростью наиболее медленной стадии.

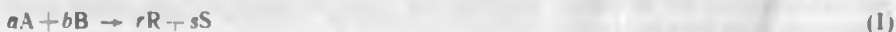
Функциональная зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов реакционной смеси

$$w_r = w_r(c_A, c_B, \dots, c_J) \quad (3.6)$$

называется кинетическим уравнением реакции.

В химической кинетике принято делить химические реакции на элементарные и неэлементарные (сложные).

Э л е м е н т а р н ы м и (одностадийными) называются реакции, осуществление которых связано с преодолением одного энергетического барьера при переходе из одного состояния реакционной системы в другое. Механизм такой реакции соответствует ее стехиометрическому уравнению. Кинетическое уравнение необратимой элементарной реакции



в соответствии с первым постулатом, основанном на законе действующих масс, имеет вид

$$w_r = k c_A^a c_B^b. \quad (3.7)$$

Коэффициент пропорциональности k , входящий в кинетическое уравнение (3.7), называют константой скорости химической реакции. Целочисленные показатели степени a и b у концентраций реагентов A и B в кинетическом уравнении (3.7) для элементарной реакции называются порядками реакции по реагентам A и B соответственно. Их сумма $a + b = n$ называется общим порядком реакции. Для элементарных реакций частные порядки (порядки реакций по отдельным реагентам) равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

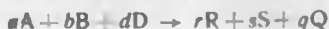
Наряду с понятием «порядок реакции» в химической кинетике используют понятие «молекулярность реакции». Молекулярность реакции равна минимальному числу молекул, одновременно принимающих участие в одном элементарном акте реакции.

Для элементарных реакций порядок равен молекулярности и может иметь значения 1, 2, 3. Порядок (или молекулярность) элементарных реакций не превышает значения 3, так как вероятность одновременного столкновения более чем трех молекул чрезвычайно низка. Большинство элементарных реакций — это реакции второго порядка.

Однако большинство химических реакций не являются элементарными: они протекают через ряд промежуточных стадий. Стехиометрическое уравнение не элементарной (сложной) реакции отражает лишь начальное и конечное состояния данной реакционной системы и не описывает механизм реакции.

Сложную реакцию иногда удобно рассматривать как формально простую, т. е. считать, что она протекает в одну, а не в несколько стадий. Так можно поступить, если в условиях рассматриваемой задачи промежуточные продукты не обнаруживаются.

Для формально простой реакции



кинетическое уравнение по аналогии с простой (элементарной) реакцией можно записать в следующем виде:

$$w_{rA} = k c_A^\alpha c_B^\beta c_D^\delta,$$

где частные порядки реакции α , β и δ находят экспериментально. В общем случае $\alpha \neq a$, $\beta \neq b$, $\delta \neq d$, т. е. молекулярность и порядок реакции не совпадают. Полный порядок реакции $n = \alpha + \beta + \delta$ и частные порядки в таком уравнении могут быть целочисленными, но могут быть и дробными, так как закон действующих масс, предполагающий целочисленные показатели степеней у концентраций в кинетическом уравнении, строго применим только к элементарным реакциям.

Наряду с неэлементарными реакциями, которые можно рассматривать как формально простые, существует много сложных реакций, которые явно распадаются на стадии (продукты различных стадий образуются в значительных количествах).

Простейшими типами сложных реакций являются параллельные и последовательные.

В параллельных реакциях взаимодействие одних и тех же реагентов может протекать по различным реакционным путям с образованием различных продуктов. В качестве примера можно указать на параллельные реакции окисления аммиака, продуктами которых могут быть или оксид азота (II) NO, или оксид азота (I) N₂O, или азот N₂.

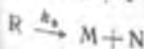
В последовательных реакциях продукт первой реакции является исходным реагентом для второй; реакция может состоять как из двух, так и из большего числа стадий, следующих друг за другом. Примером таких реакций могут служить реакции расщепления углеводов с длинной углеродной цепочкой на все более мелкие молекулы.

В случае, если известен механизм сложной реакции (элементарные стадии, через которые она протекает),

скорость реакции по одному из веществ — ее участников — равна алгебраической сумме скоростей тех элементарных стадий, в которых это вещество принимает участие.

При определении знаков у членов этой суммы удобно пользоваться формальным правилом: производной концентрации данного компонента по времени dc_i/dt приписывают знак минус независимо от того, является ли компонент J исходным реагентом или продуктом реакции; скорости элементарных стадий, в которых компонент J расходуется (является реагентом), записывают в общей сумме со знаком плюса, скорости стадий, в которых компонент J образуется (является продуктом), — со знаком минус.

Пример 3.1. Составим кинетическое уравнение по веществам R и A — участникам сложной реакции



Эта реакция состоит из трех стадий; вторая и третья стадии являются последовательными по отношению к первой стадии и параллельными по отношению друг к другу. Скорость по компоненту R, участвующему во всех трех реакциях, выражается уравнением

$$w_{rR} = - \frac{dc_R}{dt} = -k_1 c_A c_B + k_2 c_R + k_3 c_R.$$

Скорость по исходному реагенту A, участвующему лишь в первой элементарной стадии, выражается уравнением

$$w_{rA} = - \frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A c_B.$$

Пример 3.2. Обратимую реакцию



с точки зрения химической кинетики можно рассматривать как сложную, состоящую из двух стадий:



Поэтому скорость исчезновения или образования участников этой реакции можно записать с помощью следующих уравнений:

$$w_{rA} = - \frac{dc_A}{dt} = w_{rB} = - \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A c_B - k_2 c_R c_S;$$

$$w_{rR} = - \frac{dc_R}{dt} = w_{rS} = - \frac{dc_S}{dt} = -k_1 c_A c_B + k_2 c_R c_S.$$

§ 3. Способы изменения скорости простых и сложных реакций

Как уже указывалось, скорость химической реакции зависит от большого числа различных факторов. Из кинетических уравнений следует прежде всего, что скорость простой реакции пропорциональна концентрациям веществ, являющихся реагентами в данной реакции. Следовательно, для простых реакций увеличение концентрации исходных веществ практически всегда приводит к увеличению скорости (за исключением реакций нулевого порядка, скорость которых не зависит от концентрации).

Если реакция, описываемая стехиометрическим уравнением (1), характеризуется различающимися частными порядками по компонентам A и B, то наибольшее влияние на скорость реакции будет оказывать изменение концентрации реагента, имеющего больший частный порядок. Например, если кинетическое уравнение реакции, в которой участвуют два реагента, имеет вид $w_{rA} = kc_A^2 c_B^{1,5}$, то увеличение концентрации реагента A в 2 раза вызовет рост скорости в 4 раза, а двукратное увеличение концентрации реагента B приведет к увеличению скорости лишь в 1,19 раза.

Для сложных реакций, в частности для параллельных, вопрос о выборе концентраций реагентов для управления процессом также не является однозначным. Рассмотрим для примера систему из двух параллельных реакций разного порядка (при постоянной температуре):



Говоря об увеличении скорости такой реакции, нужно сначала решить, какая реакция более важна, т. е. какая реакция приводит к образованию нужного целевого продукта. Нас интересует чаще всего не то, насколько быстро израсходуется реагент А, а насколько быстрее целевой продукт будет образовываться по сравнению с побочным продуктом.

Пусть в рассматриваемом примере целевым является продукт первой реакции R, а побочным — продукт S.

Для анализа соотношения скоростей целевого и побочных процессов пользуются мгновенной или дифференциальной селективностью [см. уравнение (1.24)], равной отношению скорости расходования реагента А на целевую реакцию к общей скорости расходования реагента и на целевую, и на побочные реакции.

Значение дифференциальной селективности в ходе процесса в общем случае не остается постоянным, так как оно определяется отношением скоростей реакций, а скорость реакции по мере ее протекания меняется. Таким образом, дифференциальная селективность характеризует эффективность целевой реакции в некоторый момент времени при некотором значении концентраций реагентов и продуктов и при заданной температуре. Лишь в том случае, когда параметры процесса во времени и пространстве не меняются (это возможно при проведении процесса в стационарном реакторе идеального смешения), φ' остается постоянной величиной.

При протекании химической реакции меняются концентрации реагентов и продуктов. Рассмотрим, как при изменении концентрации исходного реагента А для системы параллельных реакций (II) при постоянной температуре процесса меняется дифференциальная селективность φ' .

Пусть целевая реакция имеет по исходному реагенту А порядок n_1 , а побочная реакция — n_2 , тогда

$$v_{r(A \rightarrow R)} = k_1 c_A^{n_1}, \quad (3.8)$$

$$v_{rA} = k_1 c_A^{n_1} + k_2 c_A^{n_2}, \quad (3.9)$$

$$\varphi' = \frac{k_1 c_A^{n_1}}{k_1 c_A^{n_1} + k_2 c_A^{n_2}}, \quad (3.10)$$

Проанализируем зависимость ψ' от концентрации реагента А. Для удобства преобразуем выражение (3.10):

$$\psi' = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_A^{n_2 - n_1}} - \frac{1}{1 + \lambda c_A^{\Delta n}} \quad (3.11)$$

Здесь $\lambda = k_2 k_1$ — величина, не зависящая от концентрации реагента А; $\Delta n = n_2 - n_1$ — разность порядков побочной и целевой реакций по исходному реагенту А. Очевидно, что ψ' может быть как возрастающей, так и убывающей функцией от концентрации. Определим характер функции $\psi'(c_A)$ по знаку первой производной:

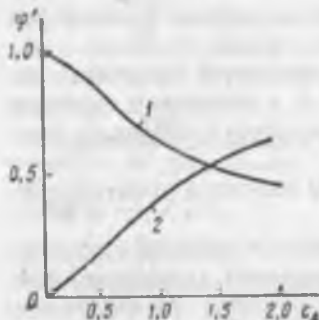


Рис. 3.1. Зависимость дифференциальной селективности от концентрации исходного реагента А для параллельных реакций при различных соотношениях порядков реакций n_1 и n_2 :

1 — $n_1=1$; $k_1=10$ ч⁻¹; $n_2=2,5$; $k_2=15$ ч⁻¹/(кмоль^{1,5}·ч); 2 — $n_1=2,5$; $k_1=15$ ч⁻¹/(кмоль^{1,5}·ч); $n_2=1$; $k_2=10$ ч⁻¹.

$$\frac{d\psi'}{dc_A} = - \frac{\Delta n \lambda c_A^{\Delta n - 1}}{(1 + \lambda c_A^{\Delta n})^2} \quad (3.12)$$

Как видно из уравнения (3.12), знак первой производной зависит от знака Δn ($\lambda = k_2 k_1$ — всегда положительна, c_A в любой степени также положительная величина). Если $\Delta n < 0$, т. е. если $n_1 > n_2$ (порядок целевой реакции по исходному реагенту больше порядка побочной реакции), то $\psi'(c_A)$ — возрастающая функция; скорость целевой реакции с ростом концентрации исходного реагента возрастет значительно быстрее скорости побочной реакции и доля скорости целевой реакции в суммарной скорости возрастет (рис. 3.1, кривая 2).

В этом случае желаемый результат — увеличение скорости образования побочного продукта R по сравнению со скоростью образования побочного продукта S (увеличение дифференциальной селективности ψ') — достигается при использовании исходного реагента высокой концентрации.

При $\Delta n > 0$ ($n_1 < n_2$) характер зависимости ψ' от концентрации исходного реагента противоположный: $d\psi'/dc_A < 0$, следовательно, $\psi'(c_A)$ — убывающая функция (рис. 3.1, кривая 1), и более высокая дифференциальная селективность по целевому продукту достигается при низкой концентрации исходного реагента. Следовательно, не всегда выгодно стремиться увеличивать концентрацию реагента. Правда, при низких концентрациях реагента небольшим будет абсолютное значение скорости при прочих равных условиях. Тогда нужно искать другие пути увеличения скорости реакции при сохранении высокого значения дифференциальной селективности. При $\Delta n = 0$ дифференциальная селективность, как это видно из уравнения (3.12), остается постоян-

ной величиной при любых значениях концентрации исходных реагентов, и изменить φ' можно, лишь изменив соотношение k_2/k_1 .

Проще всего повлиять на это соотношение, изменив температуру проведения реакции, так как температура является одним из технологических параметров, в наибольшей степени влияющим на скорость химической реакции. Рассмотрим влияние температуры на скорость химической реакции более подробно.

Экспериментально при изучении кинетики химических реакций было обнаружено, что при увеличении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2—4 раза. Более строго эта зависимость выражается в виде уравнения Аррениуса:

$$k = k_0 \exp \left[-E/(RT) \right], \quad (3.13)$$

где k — константа скорости реакции; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации реакции.

Энергия активации элементарной реакции E — это минимальный избыток энергии над средней внутренней энергией молекул, необходимый для того, чтобы произошло химическое взаимодействие (энергетический барьер, который должны преодолеть молекулы при переходе из одного состояния реакционной системы в другое).

Для обратимых реакций разность энергий активации прямой (E_1) и обратной (E_2) реакций равна тепловому эффекту реакции.

Предэкспоненциальный множитель k_0 учитывает число соударений, вероятность распада активированного комплекса реакции на исходные реагенты без образования продуктов реакции, пространственную ориентацию молекул реагентов, а также ряд других факторов, влияющих на скорость реакции и не зависящих от температуры. При более строгом рассмотрении следует учесть, что k_0 также зависит от температуры, но при температурах, когда $RT \ll E$, с достаточно хорошим приближением этой зависимостью можно пренебречь*.

Часто уравнение Аррениуса представляют в виде линейной зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры: $\ln k = f(1/T)$. В таком виде удобно провести его анализ.

На рис. 3.2 в координатах $\ln k$ — $1/T$ представлена температурная зависимость константы скорости реакции. Из анализа этой зависимости можно сделать следующие выводы.

Во-первых, из неравномерности температурной шкалы, отложенной на оси абсцисс, следует, что химические реакции более чувствительны к изменению температуры в области более низких температур. На прямой I, соответствующей химической реакции с энергией активации 165 кДж/моль, выбраны два участка I и II, характеризующиеся одинаковым изменением температуры ($\Delta T = 100$ К), но в разных тем-

* Для большинства химико-технологических процессов $E = 80 \div 100$ кДж/моль. Следовательно, при обычных для проведения химических реакций температурах от 300 до 1000 К величина RT , характеризующая тепловую энергию молекул, в 20—70 раз меньше E .

температурных интервалах: участок I — в области температур, близких к комнатной, участок II — в области более высоких температур ($\sim 300^\circ\text{C}$). Для участка I при изменении температуры на 100° константа скорости реакции k_1 увеличивается в $1,9 \cdot 10^7$ раз, для участка II при том же ΔT наблюдается увеличение константы скорости лишь в 820 раз, на ~ 4 порядка ниже, чем на участке I.

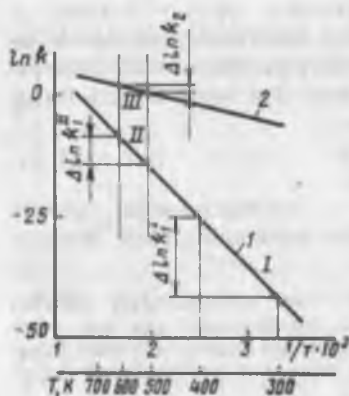


Рис. 3.2. Температурная зависимость константы скорости химической реакции для реакций с энергиями активации 165 кДж/моль (I) и 40 кДж/моль (2):

участок I — изменение $\ln k$ при росте температуры с 300 до 400 К; участок II — то же, при росте температуры с 500 до 600 К; участок III — изменение $\ln k$ для реакции с низкой энергией активации при изменении температуры с 500 до 600 К

Второй важный вывод вытекает из сравнения температурных зависимостей скоростей реакций с различными значениями энергии активации. Чем выше энергия активации реакции, тем более чувствительна она к изменениям температуры. На рис. 3.2 приведены температурные зависимости для реакций с энергиями активации 165 кДж/моль (прямая I) и 40 кДж/моль (прямая 2).

При изменении температуры от 500 до 600 К скорость первой реакции ($E = 165$ кДж/моль) увеличивается в 820 раз (участок II), а скорость второй реакции ($E = 40$ кДж/моль) — лишь в 5,3 раза (участок III). Последний вывод чрезвычайно важен при выборе условий проведения сложных (параллельных и последовательных) реакций. Рассмотрим, например, влияние температуры на дифференциальную селективность для параллельных реакций (II):

$$\varphi' = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} e^{n_2 - n_1}}$$

Для того чтобы выделить только влияние температуры на селективность, примем, что целевая и побочная реакции имеют одинаковый порядок ($n_1 = n_2$). Преобразуем уравнение (3.11) с учетом уравнивания (3.13):

$$\varphi' = \frac{1}{1 + \frac{k_{2,0} \exp(-E_2/RT)}{k_{1,0} \exp(-E_1/RT)}} = \frac{1}{1 + \sigma \exp(\Delta E/RT)} \quad (3.14)$$

Пренебрегая слабым влиянием температуры на предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса, считаем, что $\sigma = k_{2,0}/k_{1,0}$ от температуры не зависит. Производная

$$\frac{d\varphi'}{dT} = \frac{\frac{\Delta E}{RT^2} \sigma \exp \frac{\Delta E}{RT}}{[1 + \sigma \exp(\Delta E/RT)]^2} \quad (3.15)$$

положительна, если $\Delta E = E_1 - E_2 > 0$, и отрицательна, если $\Delta E < 0$.

Таким образом, если энергия активации целевой реакции превышает энергию активации побочной реакции, то с ростом температуры наблюдается рост дифференциальной селективности, т. е. относительно более быстрое увеличение скорости целевой реакции по сравнению с увеличением скорости побочной реакции и суммарной скорости процесса. Наоборот, если $E_1 < E_2$, для увеличения дифференциальной селективности ϕ' нужно понижать, а не повышать температуру.

Из уравнения Аррениуса видно, что принципиально возможен еще один путь управления скоростью химической реакции — изменение величины E — энергии активации реакции. Высота энергетического барьера реакции тесно связана с ее механизмом. Если изменить путь реакции, направив ее к конечным продуктам через некоторые новые промежуточные комплексы, то можно изменить и значение энергии активации. Такой путь возможен при применении катализаторов.

Из приведенного выше рассмотрения влияния температуры на скорость реакций с различной энергией активации следует, что в случае применения катализатора для ускорения целевого процесса при проведении параллельных реакций возможна такая ситуация, когда энергия активации побочной реакции окажется выше энергии активации целевой реакции, и тогда увеличение температуры, часто применяемое для интенсификации химико-технологических процессов, приведет к снижению селективности по целевому продукту.

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной проработки

1. Чем различаются определения скорости гомогенной и гетерогенной химических реакций?

2. Как взаимосвязаны между собой реальные скорости образования или расходования отдельных участников реакции



3. В чем заключается различие между микрокинетикой и макрокинетикой.

4. Что такое частный порядок реакции по компоненту J? Как взаимосвязаны частные порядки по разным компонентам и общий порядок реакции?

5. Какие реакции называют простыми, формально простыми, сложными?

6. Как составляют кинетические уравнения простых реакций?

7. Как составляют кинетические уравнения сложных реакций: а) с известным механизмом реакции; б) с неизвестным механизмом реакции?

8. Используя правило составления кинетических уравнений сложных реакций (§ 2), запишите кинетические уравнения для расчета скорости по веществам А, В, R и M для сложной реакции



9. При постоянной температуре протекают две параллельные реакции



характеризующиеся значениями констант скорости $k_1 = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Перед началом реакции $c_{A,0} = 2 \text{ кмоль/м}^3$, $c_{R,0} = c_{S,0} = 0$.

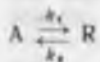
Определите значения скорости химической реакции по исходному реагенту А ($w_{r,A}$) и продукту S в момент времени, когда $c_R = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$, $c_S = 0,5 \text{ кмоль/м}^3$.

10. Протекает сложная реакция



при температуре, когда константы скоростей отдельных элементарных реакций имеют следующие значения: $k_1 = 0,02 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$, $k_2 = 0,0015 \text{ с}^{-1}$, $k_3 = 0,0028 \text{ с}^{-1}$. Начальный состав реакционной смеси: $c_{A,0} = 0,1 \text{ кмоль/м}^3$, $c_{B,0} = 0,3 \text{ кмоль/м}^3$, $c_{R,0} = c_{S,0} = c_{P,0} = 0$. В реакторе установились концентрации продуктов: $c_R = 0,028 \text{ кмоль/м}^3$, $c_P = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$; степень превращения исходного реагента $x_A = 0,2$. Определите значения скоростей химической реакции по веществам R и P.

11. Протекает сложная реакция



при температуре, когда константы скоростей отдельных элементарных реакций имеют следующие значения: $k_1 = 0,0028 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,051 \text{ с}^{-1}$, $k_3 = 0,0032 \text{ с}^{-1}$. Начальная концентрация исходного реагента $c_{A,0} = 1,65 \text{ кмоль/м}^3$; фактическая степень превращения исходного реагента x_A составляет 30% от равновесной степени превращения $x_{A,e}$; концентрация продукта R $c_R = 0,15 \text{ кмоль/м}^3$. Определите значение скорости реакции по продукту R ($w_{r,R}$).

12. От каких микрокинетических факторов зависит скорость химической реакции?

13. В гомогенной химической реакции участвуют два реагента А и В. Реакция имеет первый порядок по реагенту А и второй порядок по реагенту В. Увеличение концентрации какого реагента даст больший эффект увеличения скорости реакции?

14. Выведите уравнение зависимости дифференциальной селективности от концентрации реагента А для параллельных реакций, имеющих разный порядок по реагенту А.

15. Вещества А и В участвуют в двух параллельных реакциях, причем частный порядок по реагенту А выше в целевой реакции, а частный порядок по реагенту В выше в побочной реакции. Какие можно сделать рекомендации по изменению концентраций реагентов для обеспечения высокой дифференциальной селективности? Как можно эти рекомендации выполнить при технологическом оформлении процесса?

16. Запишите уравнение Аррениуса в дифференциальной, интегральной и логарифмической форме. В чем суть уравнения Аррениуса?

17. Определите энергию активации реакции, если при изменении температуры с 450 до 500 °С ее скорость возрастает в 2,73 раза.

18. При температуре 748 К константа скорости реакции составляет $3,2 \times 10^5 \text{ ч}^{-1}$. Определите константу скорости этой реакции при температуре 793 К, если ее энергия активации $E = 87,9 \text{ кДж/моль}$.

19. При проведении кинетических экспериментов определены следующие значения константы скорости химической реакции при различных температурах

$T, \text{ К}$	298	323	348	373	398
$k, \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$	0,51	0,82	1,35	1,92	2,62

Определите энергию активации реакции

20. Для реакции n -го порядка

$nA \rightarrow \text{Продукты}$

экспериментально получена зависимость концентрации реагента от времени проведения реакции в периодическом реакторе при постоянной температуре.

$t, \text{ мин}$	0	1	2	3	4	5
$c_A, \text{ кмоль/м}^3$	2,00	0,96	0,63	0,47	0,39	0,31

Определите порядок реакции и вычислите константу скорости

21. Почему эффективность повышения температуры, как средства относительного увеличения скорости реакции, выше при низких температурах, чем при высоких?

22. Проанализируйте зависимость дифференциальной селективности от температуры для двух параллельных реакций одинакового порядка

23. Две параллельные реакции

$a_1 A + b_1 B \rightarrow rR + sS$ (целевая реакция)

$a_2 A + b_2 B \rightarrow yY + zZ$ (побочная реакция)

характеризуются следующими кинетическими уравнениями:

$$r_{A, \text{ цел}} = k_1 c_A^{0,8} c_B^{1,54}, \quad r_{A, \text{ поб}} = k_1 c_A^{1,5} c_B^{0,25}$$

и энергиями активации $E_1 = 45 \text{ кДж/моль}$, $E_2 = 65 \text{ кДж/моль}$.

Проанализируйте зависимость дифференциальной селективности для такой системы реакций: а) от концентрации реагента А; б) от концентрации реагента В; в) от температуры. Какие можно дать рекомендации по выбору технологического режима для этого процесса на основе проведенного анализа?

24. Две параллельные реакции характеризуются одинаковым порядком и различными значениями энергии активации: энергия активации целевой реакции равна 84 кДж/моль , энергия активации побочной реакции — 45 кДж/моль . Как повлияет увеличение температуры на дифференциальную селективность? Во сколько раз изменится дифференциальная селективность φ при увеличении температуры проведения реакции со 100 до 500°C ?

Глава 4

Общие сведения о химических реакторах

Одной из задач разработки промышленного химико-технологического процесса является выбор типа, конструкции и расчет химического реактора — центрального аппарата в любой химико-технологической схеме, включающей целый ряд машин и аппаратов, соединенных между собой различными связями.

Как и в случае других аппаратов, используемых в химической промышленности (теплообменных, массообменных и др.), для изучения, расчета и проектирования химических реакторов применяется метод моделирования.

§ 1. Математическое моделирование химических реакторов и протекающих в них химических процессов

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

Математическая модель — некоторое упрощенное изображение процесса в реакторе, которое сохраняет наиболее существенные свойства реального объекта и передает их в математической форме. В зависимости от поставленной задачи математическая модель учитывает разное число признаков объекта и поэтому может быть широкой или узкой.

Разработка моделей, в частности моделей реакторов и протекающих в них химических процессов, — задача непростая, так как требования к математической модели часто бывают противоречивыми.

Во-первых, модель должна быть проще реального объекта, наглядно и отчетливо передавать все качественные стороны интересующего нас явления. Только в этом случае можно, очевидно, сохранить «физический контроль» над моделью. Кроме того, если модель сложнее объекта, то для изучения явления легче было бы исследовать сам объект, а не модель.

Во-вторых, модель должна быть достаточно полной и подробной, точно передавать не только качественные, но и количественные закономерности явления. Если не выполнить этого требования, то затруднительно будет использовать разработанную модель для расчета химических реакторов в широких диапазонах изменения условий их работы.

Противоречивость этих требований очевидна: без обстоятельного изучения свойств системы не всегда ясно, какие факторы наиболее существенны, а какими можно пренебречь. При упрощении модели можно не учесть важные элементы изучения явления и этим сделать модель непригодной для расчета реального аппарата, и в то же время полная модель может быть столь сложной в математическом отношении, что достаточно точный расчет на ее основе также станет невозможным. Следо-

вательно, разработка математической модели реактора всегда связана с поиском компромисса между указанными требованиями.

Облегчить эту сложную задачу помогают некоторые общие принципы, в частности использование системного подхода к химическим реакторам и химическим процессам. Химический реактор рассматривают как сложную систему, т. е. множество элементов, находящихся в определенных отношениях друг с другом и образующих целостность, единство. В рамках системного подхода удобно использовать иерархический * принцип. Его суть состоит в том, что сложная система рассматривается как совокупность подсистем, связанных между собой. Подсистемы, находящиеся на более высокой ступени иерархии, выполняют все функции подсистемы, принадлежащей более низкой ступени иерархии.

Реактор и реакционный узел, будучи сложными объектами, имеют многоступенчатую структуру, и их математические модели строятся последовательно на основе предварительного построения моделей их составных частей и введения соотношений, связывающих переход с одного уровня на другой. Исследование сложного процесса по частям дает возможность переходить к модели более высокого уровня, включая в нее как составную часть узкую модель более низкого уровня. Первоначально проведенный анализ моделей более низкого уровня существенно упрощает анализ процесса в целом, и в то же время в рамках иерархического подхода всегда учитывается взаимосвязь между различными уровнями системы.

Рассмотрим основные уровни химического процесса, протекающего в реакторе (в порядке возрастания ступеней иерархии).

Молекулярный уровень — межмолекулярное взаимодействие на расстояниях порядка размеров молекул, определяемое прежде всего закономерностями химической кинетики. При анализе этого взаимодействия учитываются стехиометрические соотношения, устанавливающие количественную взаимосвязь между расходом различных реагентов и образованием продуктов реакции, а также законы химического равновесия.

Уровень малого объема — некоторый элемент реакционного объема макроскопического размера, например сфера или цилиндр с поперечным сечением в несколько квадратных миллиметров или сантиметров. Таким элементом может быть одно зерно катализатора, пузырек газа, поднимающийся в барботажном слое, один элемент насадки в насадочной колонне и т. д. Закономерности предыдущего уровня должны быть теперь дополнены закономерностями тепло- и массопереноса.

Уровень рабочей зоны аппарата — статистическая совокупность изученных на предыдущем уровне элементов малого объема, например слой катализатора, насадочный слой, барбогаж

* Иерархия — это расположение частей или элементов целого в порядке от высшего к низшему.

ный слой и т. д. На этом уровне необходимо учитывать эффекты, связанные с характером движения потока. В ряде случаев (например, при рассмотрении гомогенных реакций) на этот уровень можно перейти с первого, минуя уровень малого объема.

Уровень аппарата — конфигурация, взаимная связь и взаимное расположение рабочих зон аппарата, например несколько слоев катализатора, разделенных теплообменниками, в многослойном каталитическом реакторе или несколько барботажных тарелок в колонном аппарате для проведения газожидкостных реакций.

Математические модели высоких уровней иерархии включают, как правило, несколько уравнений, как конечных, не содержащих операторов дифференцирования, так и дифференциальных, обыкновенных и в частных производных. Поэтому в общем случае математическая модель реактора — это достаточно сложная система уравнений, и количественные расчеты на основании этой модели целесообразно проводить, используя электронные вычислительные машины. Правильно разработанная модель химического реактора или химико-технологического процесса позволяет разработать и систему управления реактором или процессом в целом с помощью ЭВМ.

В то же время при описании химического процесса на нижних уровнях иерархической структуры часто возможно применение сравнительно простых математических методов, что позволяет не забывать в первую очередь о физической сущности изучаемых явлений.

Протекающий в реакторе химический процесс представляет собой единство химической реакции и процессов переноса (тепло-, массопереноса и переноса импульса). Уравнения, входящие в математическую модель, должны учесть все эти явления. Если для описания каждого из них использовать свои уравнения, то математическая модель получится многомерной, что даже на низких уровнях иерархии затруднит нахождение решений такой системы уравнений, т. е. по сути дела осложнит технологический расчет реактора.

Однако многие из перечисленных явлений (отдельных элементов химического процесса) можно объединить в одном или двух уравнениях, являющихся отражением фундаментальных законов природы — законов сохранения массы и энергии. Как будет показано ниже (см. § 3 данной главы), действительно, в уравнении материального баланса можно учесть и протекание химической реакции, и конвективный перенос (перенос импульса), и диффузионный перенос (массоперенос). Если это балансовое уравнение дополнить уравнением теплового (энергетического) баланса, учитывающего явления теплопереноса в реакторе, то будет получена достаточно полная математическая модель реактора.

Так как химический процесс в реакторе протекает во времени и в пространстве (как правило, происходит перемещение реакционного потока), то для составления балансовых уравнений нужно предварительно выбрать некоторые элементарный объем ΔV и элементарный промежуток времени Δt .

Будем считать, что элементарным является такой объем, выделенный внутри реактора, в пределах которого можно пренебречь неравномерностью распределения концентраций и температуры. Элементарный объем неподвижен относительно аппарата и не передвигается вместе с реакционным потоком. В общем случае элементарный объем ΔV бесконечно мал во всех измерениях, но в некоторых частных случаях, например для аппарата идеального смешения, его можно считать равным всему объему реактора, так как при этом концентрации и температура равномерно распределены по всему объему.

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

Рассмотрим структуру балансовых уравнений.

Уравнения материального баланса (одно или несколько) составляют по тому или иному компоненту — участнику реакции (реагенту или продукту), отражая в уравнении все изменения, происходящие с этим компонентом. Если реакция, протекающая в химическом реакторе, простая, то обычно составляют одно уравнение материального баланса по любому реагенту или продукту. Если реакция сложная, математическое описание, как правило, включает несколько уравнений материального баланса по нескольким веществам, каждое из которых участвует по меньшей мере в одной из простых реакций, составляющих сложную.

Уравнение материального баланса по веществу J учитывает все виды поступления и расходования этого компонента в пределах элементарного объема ΔV в течение промежутка времени Δt :

$$n_{J, \text{вх}} - n_{J, \text{вых}} - n_{J, \text{х.р}} = n_{J, \text{нак}} \quad (4.1)$$

где $n_{J, \text{вх}}$ — количество вещества J , внесенное в элементарный объем ΔV за время Δt с потоком участников реакции; $n_{J, \text{вых}}$ — количество вещества J , вынесенное из объема ΔV за время Δt с потоком участников реакции; $n_{J, \text{х.р}}$ — количество вещества J , израсходованное на химическую реакцию (или образовавшееся в результате ее протекания) в объеме ΔV за время Δt ; $n_{J, \text{нак}}$ — накопление вещества J в объеме ΔV за время Δt (изменение количества вещества J , одновременно содержащегося в объеме ΔV).

Аналогично составляют и уравнение теплового баланса. Для элементарного промежутка времени Δt рассматривают все тепловые потоки, которые входят, выходят или образуются внутри элементарного объема ΔV . Их алгебраическая сумма равна накоплению (изменению количества) теплоты в объеме ΔV за промежуток времени Δt :

$$Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}} \pm Q_{\text{х.р}} \pm Q_{\text{т.п}} = Q_{\text{нак}} \quad (4.2)$$

где $Q_{вх}$ — теплосодержание веществ, входящих в объем ΔV за время Δt ; $Q_{вых}$ — теплосодержание веществ, выходящих из объема ΔV за время Δt ; $Q_{х,р}$ — теплота, выделившаяся или поглотившаяся в результате протекания химической реакции в объеме ΔV за время Δt ; $Q_{т,о}$ — теплота, израсходованная на теплообмен объема ΔV с окружающей средой за время Δt ; $Q_{нак}$ — накопление теплоты за время Δt в объеме ΔV .

При моделировании химических реакторов с использованием системного (иерархического) подхода удобно идти от простого к сложному, сначала рассмотреть более простые модели реакторов, а затем постепенно их усложнять. Для этого сначала целесообразно рассмотреть классификацию химических реакторов.

§ 2. Классификация химических реакторов и режимов их работы

Химические реакторы для проведения различных процессов отличаются друг от друга по конструктивным особенностям, размеру, внешнему виду. Однако несмотря на существующие различия, можно выделить общие признаки классификации реакторов, облегчающие систематизацию сведений о них, составление математического описания и выбор метода расчета.

Наиболее употребимы следующие признаки классификации химических реакторов и режимов их работы: 1) режим движения реакционной среды (гидродинамическая обстановка в реакторе); 2) условия теплообмена в реакторе; 3) фазовый состав реакционной смеси; 4) способ организации процесса; 5) характер изменения параметров процесса во времени; 6) конструктивные характеристики.

Классификация реакторов по гидродинамической обстановке. В зависимости от гидродинамической обстановки можно разделить все реакторы на реакторы смешения и вытеснения.

Реакторы смешения — это емкостные аппараты с перемешиванием механической мешалкой или циркуляционным насосом. **Реакторы вытеснения** — трубчатые аппараты, имеющие вид удлиненного канала. В трубчатых реакторах перемешивание имеет локальный характер и вызывается неравномерностью распределения скорости потока и ее флуктуациями, а также завихрениями.

В теории химических реакторов обычно сначала рассматривают два идеальных аппарата — реактор идеального, или полного, смешения и реактор идеального, или полного, вытеснения.

Для идеального смешения характерно абсолютно полное выравнивание всех характеризующих реакцию параметров по объему реактора.

Идеальное вытеснение предполагает, что любое количество реагентов и продуктов через реактор перемещается как твердый поршень, и по длине реактора (в пространстве) в соответствии с особенностями реакции и сопровождающих ее физических явлений ус-

ганавливается определенное распределение концентраций участников реакции, температуры и других параметров.

Реальные реакторы в большей или меньшей степени приближаются к модели идеального вытеснения или идеального смешения. Внесение определенных поправок на неидеальность позволяет использовать модели идеальных аппаратов в качестве исходных для описания реальных реакторов.

Классификация по условиям теплообмена. Протекающие в реакторах химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами (это тепловые эффекты химических реакций и сопровождающих их физических явлений, таких, например, как процессы растворения, кристаллизации, испарения и т.п.). Вследствие выделения или поглощения теплоты изменяется температура и возникает разность температур между реактором и окружающей средой, а в определенных случаях температурный градиент внутри реактора. Разность температур ΔT является движущей силой теплообмена.

При отсутствии теплообмена с окружающей средой химический реактор является **адиабатическим**. В нем вся теплота, выделяющаяся или поглощающаяся в результате химических процессов, расходуется на «внутренний» теплообмен — на нагрев или охлаждение реакционной смеси.

Реактор называется **изотермическим**, если за счет теплообмена с окружающей средой в нем обеспечивается постоянство температуры. В этом случае в любой точке реактора за счет теплообмена полностью компенсируется выделение или поглощение теплоты.

В реакторах с **промежуточным тепловым режимом** тепловой эффект химической реакции частично компенсируется за счет теплообмена с окружающей средой, а частично вызывает изменение температуры реакционной смеси.

Особо следует выделить **автотермические** реакторы, в которых поддержание необходимой температуры процесса осуществляется только за счет теплоты химического процесса без использования внешних источников энергии. Обычно стремятся к тому, чтобы химические реакторы, особенно применяемые в крупнотоннажных производствах, были автотермическими.

Классификация по фазовому составу реакционной смеси. Реакторы для проведения гомогенных процессов подразделяют на аппараты для газозофазных и жидкофазных реакций. Аппараты для проведения гетерогенных процессов, в свою очередь, подразделяют на газожидкостные реакторы, реакторы для процессов в системах газ — твердое вещество, жидкость — твердое вещество и др. Особо следует выделить реакторы для проведения гетерогенно-каталитических процессов.

Классификация по способу организации процесса. По способу организации процесса (способу подвода реагентов и отвода продуктов) реакторы подразделяют на периодические, непрерывнодействующие и полунепрерывные (полупериодические).

В реакторе периодического действия все отдельные стадии протекают последовательно, в разное время. Все реагенты вводят в аппарат до начала реакции, а смесь продуктов отводят после окончания процесса. Продолжительность реакции можно измерить непосредственно, так как время реакции и время пребывания реагентов в реакционном объеме одинаковы. Параметры технологического процесса в периодически действующем реакторе изменяются во времени.

Между отдельными реакционными циклами в периодическом реакторе необходимо осуществить вспомогательные операции — загрузку реагентов и выгрузку продуктов. Поскольку во время этих вспомогательных операций не может быть получено дополнительное количество продукта, их наличие обуславливает снижение производительности периодического реактора.

В реакторе непрерывного действия (проточном) все отдельные стадии процесса химического превращения вещества (подача реагирующих веществ, химическая реакция, вывод готового продукта) осуществляются параллельно, одновременно и, следовательно, непроизводительные затраты времени на операции загрузки и выгрузки отсутствуют. Поэтому на современных крупнотоннажных химических производствах, где требуется высокая производительность реакционного оборудования, большинство химических реакций осуществляют в непрерывно действующих реакторах.

Время пребывания отдельных частиц потока в непрерывнодействующем реакторе, в общем случае, — случайная величина. Так как от времени, в течение которого происходит реакция, зависит глубина химического превращения, то она будет разной для частиц с разным временем пребывания в реакторе. Средняя глубина превращения определяется видом функции распределения времени пребывания отдельных частиц, зависящим, в свою очередь, от характера перемешивания, структуры потоков в аппарате и для каждого гидродинамического типа реактора индивидуальным.

Реактор полунепрерывного (полупериодического) действия характеризуется тем, что один из реагентов поступает в него непрерывно, а другой — периодически. Возможны варианты, когда реагенты поступают в реактор периодически, а продукты реакции выводятся непрерывно, или наоборот.

Классификация по характеру изменения параметров процесса во времени. В зависимости от характера изменения параметров процесса во времени одни и те же реакторы могут работать в стационарном и нестационарном режимах.

Рассмотрим некоторую произвольную точку, находящуюся внутри химического реактора. Режим работы реактора называют **стационарным**, если протекание химической реакции в произвольной выбранной точке характеризуется одинаковыми значениями концентраций реагентов или продуктов, температуры, скорости и других параметров процесса в любой момент времени. В стационарном режи-

ме параметры потока на выходе из реактора не зависят от времени. Обычно это постоянство выходных параметров обеспечивается постоянством во времени параметров на входе в реактор.

Если в произвольно выбранной точке происходят изменения параметров химического процесса во времени по тому или иному закону, режим работы реактора называют нестационарным. Нестационарный режим является более общим. Стационарный режим возможен для непрерывнодействующих проточных реакторов. Но даже эти реакторы работают в нестационарном режиме в моменты их пуска и остановки. Нестационарными являются все периодические процессы.

Нестационарные реакторы характеризуются положительным или отрицательным накоплением вещества или энергии в реакторе. Например, для периодического реактора характерно положительное накопление продуктов реакции и отрицательное накопление (убыль) исходных реагентов. При протекании в таком реакторе экзотермической реакции в отсутствие теплообмена с окружающей средой будет иметь место накопление теплоты (энергии), которое приведет к росту температуры.

Стационарные проточные реакторы проще для моделирования (описываются более простыми уравнениями); протекающие в них процессы легче автоматизировать.

Нестационарность процесса в реакторе, естественно, вносит определенные усложнения и в описание реактора, и в управление его работой, однако во многих случаях нестационарные режимы технологических процессов, протекающих в химических реакторах, легче приблизить к оптимальным.

Классификация по конструктивным характеристикам. Химические реакторы отличаются друг от друга и по ряду конструктивных характеристик, оказывающих влияние на расчет и изготовление аппаратов. По этому принципу классификации можно выделить такие типы реакторов: емкостные реакторы (автоклавы; реакторы-камеры; вертикальные и горизонтальные цилиндрические конверторы и т.п.); колонные реакторы (реакторы-колонны насадочного и тарельчатого типа; каталитические реакторы с неподвижным, движущимся и псевдооживленным слоем катализатора; полочные реакторы); реакторы типа теплообменника; реакторы типа реакционной печи (шахтные, полочные, камерные, вращающиеся печи и т.п.).

§ 3. Уравнение материального баланса для элементарного объема проточного химического реактора

Прежде чем рассмотреть отдельные типы химических реакторов в соответствии с приведенной классификацией, составим уравнение материального баланса по произвольному участнику реакции — веществу — для элементарного объема произвольного проточного химического реактора и элементарного промежутка времени.

Рассмотрим поток жидкости *, протекающий через реактор. О ходе химического процесса в реакторе будем судить по изменению молярной концентрации вещества J в жидкости c_J . Так как в общем случае в реакторе имеет место то или иное распределение концентрации c_J по объему, а в каждой произвольно выбранной точке еще и распределение концентрации во времени, то будем считать, что c_J является функцией четырех переменных — трех пространственных координат x, y, z и времени τ : $c_J = c_J(x, y, z, \tau)$.

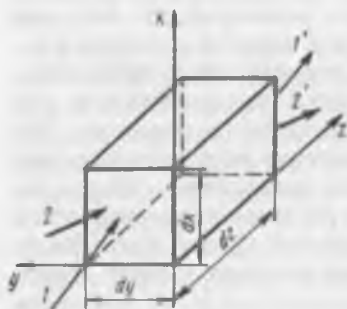


Рис. 4.1 Элементарный объем химического реактора:

1, 1' — конвективный поток на входе в элементарный объем и на выходе из него; 2, 2' — диффузионный поток на входе в элементарный объем и на выходе из него

В соответствии с рассмотренными в § 1 требованиями к величине элементарного объема и элементарного промежутка времени выберем в качестве элементарного промежутка времени бесконечно малый интервал $d\tau$ ($d\tau \rightarrow 0$), а в качестве элементарного промежутка пространства — параллелепипед с бесконечно малыми сторонами dx, dy и dz и объемом $dV = dx dy dz$ (рис. 4.1).

В уравнении материального баланса по веществу J должны быть отражены, как указано выше, все изменения, которые произойдут за время $d\tau$ с веществом J при прохождении потоком элементарного объема. Эти изменения могут

быть связаны с тремя причинами: конвективным переносом, диффузионным переносом и химической реакцией.

Конвективный перенос, или перенос импульса, вызван движением потока со скоростью u в результате какого-либо внешнего воздействия (например, за счет того, что насосом или компрессором создан перепад давления). При макроскопическом движении жидкости каждый данный ее участок передвигается как целое с неизменным составом, и в результате осуществляется чисто механическое перемешивание: хотя состав каждого передвигающегося участка жидкости может оставаться неизменным (если нет химической реакции), в каждой неподвижной точке пространства (неподвижном элементарном объеме) концентрация жидкости будет со временем меняться. Охарактеризовать конвективный перенос можно изменением импульса** единицы объема жидкости $c_J u$.

Диффузионный перенос вызван наличием неравномерного распределения вещества J в пространстве. Вследствие выравнивания концентрации путем молекулярного переноса веществ реакционной смеси

* Говоря о жидкости, как обычно принято в гидродинамике, будем понимать как жидкости, так и газы.

** Импульс единицы объема равен произведению плотности на скорость ρu , однако молярная концентрация c_J (кмоль/м³) пропорциональна плотности ρ (кг/м³) и по произведению $c_J u$ можно судить об импульсе.

из одного участка жидкости в другой также происходит изменение состава внутри элементарного объема. Охарактеризовать диффузионный перенос можно в соответствии с законами Фика изменением диффузионного потока вещества J , равного $D \text{grad} c_J$ (D — коэффициент диффузии).

Протекание химической реакции в элементарном объеме — неотъемлемая часть любого химического процесса. Расход или образование вещества J в ходе химической реакции пропорционален скорости реакции $w_{r,J}$.

Алгебраическая сумма всех этих трех изменений должна быть равна накоплению (положительному или отрицательному) вещества J в элементарном объеме, т. е. изменению количества вещества J , находящегося внутри элементарного объема, за тот промежуток времени, для которого составляется материальный баланс.

Запишем теперь отдельные составляющие уравнения материального баланса.

Количество вещества, попадающее за время dt в элементарный объем с конвективным потоком, можно рассматривать как сумму составляющих потока, которые войдут через отдельные грани параллелепипеда. В направлении оси z через грань $dx dy$ за время dt войдет $c_J u_z dx dy dt$ моль вещества J .

Аналогично через грань $dy dz$ войдет $c_J u_y dy dz dt$ моль вещества J , а через грань $dx dz$ $c_J u_x dx dz dt$ моль J .

Суммарно с конвективным потоком в элементарный объем будет вынесено

$$c_J (u_z dx dy + u_y dy dz + u_x dx dz) dt. \quad (4.3)$$

При прохождении элементарного объема произойдет изменение импульса единицы объема (так как в общем случае и c_J и скорость u имеют неравномерное распределение в пространстве). В результате количество вещества J , которое будет вынесено за тот же промежуток времени dt через противоположные грани параллелепипеда, составит:

в направлении оси z

$$\left(u_z c_J + \frac{\partial (u_z c_J)}{\partial z} dz \right) dx dy dt = \left(u_z c_J + u_z \frac{\partial c_J}{\partial z} dz + c_J \frac{\partial u_z}{\partial z} dz \right) dx dy dt;$$

в направлении оси y

$$\left(u_y c_J + u_y \frac{\partial c_J}{\partial y} dy + c_J \frac{\partial u_y}{\partial y} dy \right) dx dz dt;$$

в направлении оси x

$$\left(u_x c_J + u_x \frac{\partial c_J}{\partial x} dx + c_J \frac{\partial u_x}{\partial x} dx \right) dy dz dt.$$

Суммарно по всем осям:

$$c_J (u_z dx dy + u_x dy dz + u_y dx dz) dt + |u \operatorname{grad} c_J - c_J \operatorname{div} u| dx dy dz dt. \quad (4.4)$$

где $u_z \frac{\partial c_J}{\partial z} + u_x \frac{\partial c_J}{\partial x} + u_y \frac{\partial c_J}{\partial y} = u \operatorname{grad} c_J$,

а

$$\frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = \operatorname{div} u.$$

После вычитания выражения (4.4) из (4.3) получим (с учетом того, что для несжимаемой жидкости $\operatorname{div} u = 0$) изменение количества вещества в элементарном объеме в результате конвективного переноса за время dt :

$$\Delta n_{J, \text{конв}} = -u \operatorname{grad} c_J dV dt \quad (4.5)$$

Аналогично получим член уравнения материального баланса, описывающий изменение количества вещества J в результате диффузионного переноса. Диффузионный поток на входе в параллелепипед через грань $dx dy$ (в направлении оси z) в соответствии с первым законом Фика равен

$$-D \frac{\partial c_J}{\partial z} dx dy.$$

При прохождении потока через элементарный объем произойдет изменение градиента концентрации $\frac{\partial c_J}{\partial z}$ на величину $\frac{d^2 c_J}{dz^2} dz$, следовательно, диффузионный поток на выходе из параллелепипеда через противоположную грань составит

$$-D \left(\frac{\partial c_J}{\partial z} + \frac{\partial^2 c_J}{\partial z^2} dz \right) dx dy.$$

Изменение количества вещества J в результате диффузионного переноса через все грани параллелепипеда за время dt составит

$$\Delta n_{J, \text{диф}} = D \left(\frac{\partial^2 c_J}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 c_J}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_J}{\partial y^2} \right) dx dy dz dt = D \nabla^2 c_J dV dt. \quad (4.6)$$

Расход вещества на химическую реакцию (или его образование в ходе химической реакции) внутри элементарного объема dV за элементарный промежуток времени dt пропорционален скорости реакции $w_{r,J}$ (она определяется концентрацией вещества J c_J , установившейся внутри элементарного объема), объему dV и времени dt :

$$\Delta n_{J, \text{х.р}} = w_{r,J} dV dt. \quad (4.7)$$

Необходимо отметить, что в соответствии с формальным правилом о знаках при составлении кинетических уравнений (см. § 2, гл. 3) $\Delta J_{J, \text{т.р}}$ положительно, если вещество J — реагент, и отрицательно, если J — продукт. Поэтому для сохранения физического смысла в уравнение материального баланса член $\Delta J_{J, \text{т.р}}$ должен всегда входить со знаком минус.

Накопление вещества J за время dt внутри элементарного объема может произойти в результате приращения концентрации c_J при изменении времени на величину dt . Это изменение концентрации равно $\frac{\partial c_J}{\partial \tau} dt$. Соответственно накопление вещества в элементарном объеме dV составит

$$\Delta J_{J, \text{нак}} = \frac{\partial c_J}{\partial \tau} dt dV. \quad (4.8)$$

Таким образом, уравнение материального баланса по веществу J в соответствии с выражениями (4.5) — (4.8) можно записать так:

$$-u \operatorname{grad} c_J dV dt + DV^2 c_J dV dt - w_{rJ} dV dt = \frac{\partial c_J}{\partial \tau} dt dV. \quad (4.9)$$

или, сократив все его члены на $dV dt$,

$$-u \operatorname{grad} c_J + DV^2 c_J - w_{rJ} = \frac{\partial c_J}{\partial \tau}. \quad (4.10)$$

Уравнение (4.10) достаточно полно описывает химический процесс, протекающий в любом химическом реакторе (при его выводе не было принято никаких допущений об его применимости только к какому-то одному определенному типу химических реакторов). В нем отражен перенос импульса (1-й член уравнения), диффузионный перенос (2-й член) и протекание химической реакции (3-й член).

Уравнение (4.10) вместе с уравнением теплового баланса, учитывающим явления теплопереноса в элементарном объеме реактора, составят полную математическую модель реактора. Таким образом будет решен вопрос и о небольшом числе уравнений, составляющих математическую модель, и об ее полноте.

Однако уравнение (4.10) слишком сложно для решения (дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных). Следовательно, реальный путь создания математических моделей, которые могут быть пригодны для решения практических инженерных задач по расчету и проектированию химических реакторов, заключается в упрощении математической модели, которое можно провести для различных частных случаев.

В соответствии с такой концепцией рассмотрим математические модели различных типов реакторов — сначала реакторов для гомогенных процессов, работающих в изотермическом режиме, затем в неизотермическом, затем реакторы для гетерогенных процессов.

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной проработки

1. В чем заключается метод моделирования?
2. Сформулируйте основные требования, предъявляемые к математической модели химического реактора.
3. В чем заключается иерархический принцип моделирования химических процессов и реакторов?
4. Какие признаки могут быть положены в основу классификации химических реакторов?
5. Каковы различия в условиях перемешивания в проточных реакторах смешения и вытеснения?
6. Какой режим работы химического реактора называется стационарным? Возможен ли стационарный режим в периодическом реакторе? в полунепрерывном реакторе?
7. Каким условиям должен удовлетворять элементарный объем, для которого составляются балансовые уравнения?
8. Каким должен быть элементарный промежуток времени при составлении балансовых уравнений для реакторов, работающих в стационарном режиме? в нестационарном режиме?
9. Почему именно балансовые уравнения (уравнения материального и энергетического балансов) составляют основу математической модели химического реактора?
10. Какими математическими операторами описываются перенос импульса? массоперенос?
11. Почему при стационарном режиме работы химического реактора в нем не происходит накопления вещества и накопления теплоты?

Глава 5

Химические реакторы с идеальной структурой потока в изотермическом режиме

Как отмечалось выше, рассмотрение химических реакторов как сложных объектов в рамках иерархического подхода целесообразно провести на основе предварительного построения моделей частных подсистем, находящихся на нижних уровнях иерархии, и постепенного перехода к более высоким уровням.

Рассмотрим сначала химические реакторы, работающие в изотермическом режиме. Так как в таких реакторах внутри их объема отсутствует движущая сила теплообмена ($\Delta T = 0$), то из математической модели реактора первоначально можно исключить уравнение теплового баланса. В таком случае математическая модель сводится к уравнению материального баланса, учитывающему химическую реакцию, массообмен и перенос импульса.

Для дальнейшего упрощения математической модели можно выделить в самостоятельную группу реакторы с идеальной структурой потока — идеального смешения и идеального вытеснения. Допущения об идеальной структуре потока позволяют исключить ряд операторов из общего уравнения материального баланса (4.10) и тем самым существенно упростить расчеты на основе этого уравнения.

§ 1. Реактор идеального смешения

Для модели идеального смешения принимается ряд допущений. Допускается, что в результате интенсивного перемешивания устанавливаются абсолютно одинаковые условия в любой точке реактора: концентрации реагентов и продуктов, степени превращения реагентов, температура, скорость химической реакции и т. д. Например, в некоторый момент времени τ_i во всех точках реактора (рис. 5.1) выполняются следующие условия:

$$c_j(x_1, y_1, z_1, \tau_i) = c_j(x_2, y_2, z_2, \tau_i) = \dots = c_j(x_N, y_N, z_N, \tau_i); \quad (5.1)$$

$$\left(\frac{\partial c_j}{\partial \tau} \right)_{x_j, y_j, z_j, \tau_i} = 0; \quad \left(\frac{\partial c_j}{\partial y} \right)_{x_j, y_j, z_j, \tau_i} = 0; \quad \left(\frac{\partial c_j}{\partial z} \right)_{x_j, y_j, z_j, \tau_i} = 0, \quad (5.2)$$

где x, y, z — пространственные координаты.

В проточном реакторе идеального смешения концентрации участников реакции в выходном потоке в рассматриваемый момент времени τ_i строго равны концентрациям тех же веществ в реакторе.

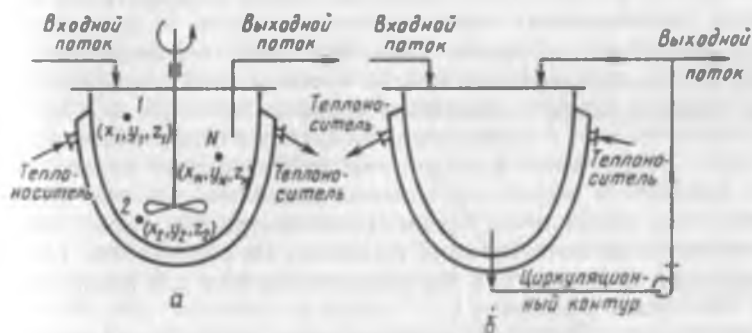


Рис. 5.1. Схематическое изображение реакторов идеального смешения: а — с механическим перемешивающим устройством; б — с циркуляционным контуром

Чтобы перечисленные допущения могли быть выполнены, необходимо принять еще одно допущение: переход от одной концентрации к другой в реакторе идеального смешения не должен иметь протяженности во времени. Изменение концентрации исходного реагента от начальной $c_{j,0}$ во входном потоке в данный момент времени τ_i до концентрации в реакторе c_j в этот же момент времени должно происходить мгновенно (скачкообразно).

Приблизиться к режиму идеального смешения можно, обеспечив интенсивное перемешивание реакционной смеси с помощью механиче-

ских мешалок разного типа или циркуляционных насосов, создающих высокую кратность циркуляции. Смешение, близкое к идеальному, легче осуществить в емкостных аппаратах с приблизительно равными диаметром и высотой.

Так как в реакторе идеального смешения концентрации участников реакции равномерно распределены по объему, то уравнение материального баланса (4.10), выведенное для элементарного объема, можно распространить на полный объем реактора.

Рассмотрим два частных случая: периодический реактор идеального смешения и проточный реактор идеального смешения, работающий в стационарном режиме.

Периодический реактор идеального смешения. В периодический реактор все реагенты вводят до начала реакции, а все продукты выводят из него только после окончания процесса; в ходе реакционного цикла никаких веществ в реактор не вводят и из него не выводят, так что общая масса реакционной смеси в реакторе остается постоянной, а изменяется лишь ее состав. При составлении математического описания принимают, что реакционная смесь однородна по объему аппарата и ее состав зависит только от времени пребывания в периодическом реакторе.

Из общего уравнения материального баланса (4.10) в случае периодического реактора идеального смешения можно исключить два первых оператора, описывающих явления конвективного и диффузионного переноса вещества в аппарате. При отсутствии перемещения потока через реактор в произвольный момент времени между началом и окончанием процесса средняя линейная скорость элемента потока равна нулю, следовательно, и конвективный перенос в непроточном реакторе отсутствует. Заключение об отсутствии диффузионного переноса вытекает из допущений модели идеального смешения, так как диффузия возможна лишь при наличии градиента концентраций, а при равномерном распределении концентраций по объему он равен нулю. (Этот вывод справедлив не только для периодического, но и для проточного реактора идеального смешения.)

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

$$-w_{r,j} = \frac{dc_j}{dt} \quad (5.3)$$

(В уравнении (5.3) частная производная заменена на полную, так как в соответствии с допущениями идеального смешения концентрация c_j внутри реактора является функцией только одной переменной — времени.)

Уравнение материального баланса периодического реактора идеального смешения (5.3) совпадает с уравнением (3.2), дающим определение, что такое скорость химического превращения. Из одинакового вида уравнений косвенно можно сделать вывод о том, что гидродина-

мическая обстановка в периодическом реакторе идеального смешения не накладывает ограничений на химическую кинетику.

Для проведения расчетов по уравнению (5.3) в его левую часть вместо w_{rJ} надо подставить соответствующее кинетическое уравнение $w_{rJ}(c_J)$ и тогда можно рассчитать, например, время реакционного цикла, необходимое для достижения заданной глубины превращения (заданной конечной концентрации $c_{J,r}$):

$$\tau = - \int_{c_{J,0}}^{c_{J,r}} \frac{dc_J}{w_{rJ}(c_J)}. \quad (5.4)$$

Если вещество J — исходный реагент, то концентрацию c_J можно выразить через его степень превращения:

$$c_J = c_{J,0} (1 - x_J), \quad (5.5)$$

тогда

$$dc_J = -c_{J,0} dx_J \quad (5.6)$$

и уравнение (5.4) примет вид

$$\tau = c_{J,0} \int_0^{x_{J,r}} \frac{dx_J}{w_{rJ}(x_J)}, \quad (5.7)$$

Уравнения (5.4) и (5.7) позволяют также рассчитать зависимость концентрации реагента c_J или его степени превращения x_J от времени пребывания в реакторе (продолжительности реакционного цикла). В разные моменты времени условия в периодическом реакторе разные (концентрация реагентов, продуктов, скорость реакции и т.д.), однако в каждый данный момент времени в силу допущения об идеальности эти параметры строго одинаковы в объеме реактора (рис. 5.2).

Время, рассчитанное по уравнению (5.4) или (5.7), является «чистым» временем, необходимым для проведения химического превращения. Однако для осуществления процесса в периодическом реакторе кроме этого «реакционного» времени нужно затратить вспомогательное время на загрузку реагентов, выведение реактора на нужный технологический режим, разгрузку и очистку. Полное время одного цикла работы периодического реактора суммируется, таким образом, из основного $\tau_{х.р}$ и вспомогательного $\tau_{всп}$:

$$\tau_{\Sigma} = \tau_{х.р} + \tau_{всп}. \quad (5.8)$$

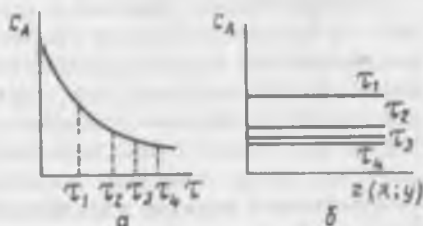


Рис. 5.2. Изменение концентрации исходного реагента в периодическом реакторе идеального смешения во времени (а) и по объему аппарата (б)

Наличие $\tau_{\text{всп}}$ как составной части времени цикла приводит к снижению производительности химического реактора (количества продукта, получаемого в единицу времени) и является одним из существенных недостатков периодических процессов вообще. Другие их недостатки — большие затраты ручного труда, сложность решения задач автоматизации (так как условия в реакторе во времени постоянно меняются).

Однако периодические реакторы обычно можно приспособить к широкому диапазону условий реакций, что удобно при необходимости производить на одной установке различные химические продукты, например, в промышленности химических реактивов. Периодические реакторы с интенсивным перемешиванием, приближающимся к идеальному смешению, применяют в производствах реактивов, органических красителей, лекарственных препаратов. — там, где для достижения достаточной глубины превращения требуется сравнительно длительное время, а объемы производства невелики.

Периодические реакторы смешения часто применяют в микробиологической промышленности для культивирования аэробных микроорганизмов. Процесс культивирования для большинства микроорганизмов длится 48—72 ч, т. е. достаточно длителен. Интенсивное перемешивание в ферментаторе позволяет обеспечить равномерное распределение температуры, что особенно важно в таких процессах, так как даже небольшие локальные разогревы могут привести к гибели микроорганизмов. Изолированность реакционной системы в периодическом реакторе позволяет устранить опасность отравления микроорганизмов случайными примесями, которые могут попасть в аппарат при непрерывной подаче реагентов.

Окончательное решение о целесообразности применения периодического или непрерывного процесса можно вынести лишь на основании экономической оценки (сравнения расходов на эксплуатацию, амортизацию, электроэнергию, пар, сырье и т. д.). Как правило, при проведении такого сравнения оказывается, что периодические процессы выгодны при относительно невысокой производственной мощности в тех случаях, когда получают дорогостоящие продукты.

Проточный реактор идеального смешения в стационарном режиме. Если необходимо обеспечить получение большого количества продукта одинакового качества, химический процесс предпочитают проводить в непрерывнодействующих реакторах с установившимся режимом. Распространенным видом таких проточных аппаратов являются реакторы смешения. Проточный реактор смешения может работать как в нестационарном режиме (пуск, выход на режим, остановка), так и в стационарном, установившемся режиме.

Рассмотрим уравнение материального баланса для стационарного проточного реактора идеального смешения без циркуляции. Получим его, опять упрощая общее уравнение материального баланса (4.10). Для любого реактора идеального смешения и, в частности для проточного, из уравнения можно исключить оператор, описывающий диффу-

зионный перенос. При стационарном режиме работы реактора из уравнения исключается производная dc_J/dt , не равная нулю только при наличии накопления вещества в реакторе.

Таким образом, в уравнении остаются только два члена, описывающие конвективный перенос вещества J и расход или образование этого вещества в ходе химической реакции.

Оператор конвективного переноса (переноса импульса), записанный в уравнении (4.10) в дифференциальной форме, можно представить для проточного реактора идеального смешения в конечно-разностной форме. В соответствии с допущениями модели идеального смешения в проточном реакторе происходит дискретное конечное (а не бесконечное малое) изменение концентрации Δc_J сразу же на входе в реактор. Заменим поэтому градиент концентрации на отношение конечного изменения концентрации Δc_J к изменению координаты Δz при прохождении реакционного потока через реактор со средней линейной скоростью $\bar{u}$. Среднюю линейную скорость потока можно заменить через отношение объемного расхода v через реактор к площади поперечного сечения F . Тогда, с учетом того, что произведение $F\Delta z$ равно объему реактора V , член уравнения описывающий конвективный перенос, примет вид

$$u \operatorname{grad} c_J \approx -\bar{u} \frac{\Delta c_J}{\Delta z} = -\frac{v}{F} \frac{\Delta c_J}{\Delta z} = -\frac{v}{V} \Delta c_J. \quad (5.9)$$

В выражении (5.9) Δc_J равно разности концентраций на выходе из реактора $c_{J,I}$ и на входе в реактор $c_{J,0}$. Окончательно уравнение материального баланса проточного стационарного реактора идеального смешения можно представить так:

$$\frac{v}{V} (c_{J,0} - c_{J,I}) - w_{r,J} = 0$$

или

$$\frac{V}{v} = \tau = \frac{c_{J,0} - c_{J,I}}{w_{r,J}}. \quad (5.10)$$

Это же уравнение можно получить и другим путем. Как уже указывалось, в качестве элементарного объема для реактора идеального смешения можно принять полный объем реактора V . При стационарном режиме работы реактора не происходит изменения постоянных по объему концентраций участников реакции и во времени, следовательно, в качестве элементарного промежутка времени можно принять любой конечный временной интервал, например единицу времени (1 с, 1 мин или 1 ч).

Количество вещества J, которое за единицу времени войдет в реактор с конвективным потоком, будет равно $v_0 c_{J,0}$, где v_0 — объемный расход реакционно-го потока на входе в аппарат. За это же время выйдет из реактора с конвективным потоком количество вещества J, равное $v c_{J,I}$, а расход вещества J (или его образование) в ходе химической реакции составит $w_{r,J} V$. При этом скорость $w_{r,J}$ определяется концентрацией $c_{r,I}$.

Стационарность процесса в проточном реакторе можно обеспечить, если объемные расходы на входе v_0 и на выходе v_1 равны между собой ($v_0 = v_1 = v$). Тогда

$$v(c_{J,0} - c_{J,1}) - w_{r,J} V = 0. \quad (5.11)$$

Очевидно, что уравнение (5.11) тождественно уравнению (5.10).

Величина $\bar{\tau} = V/v$ в уравнении (5.10) измеряется в единицах времени и характеризует среднее время, в течение которого обновляется содержание проточного реактора. Эту величину называют средним временем пребывания реагентов в проточном реакторе.

Действительное время пребывания частиц в проточном реакторе смешения является случайной величиной в отличие от времени пребывания реагентов в периодическом реакторе. Пусть, например, в реактор введено N одинаковых частиц. В периодическом реакторе все они будут находиться равное время от загрузки до выгрузки. В проточном реакторе идеального смешения эти частицы мгновенно и равномерно распределяются по всему объему аппарата, и так как из аппарата непрерывно выходит поток продуктов, то в момент ввода частиц в реактор какое-то их количество может сразу же оказаться в выходном потоке. Некоторые частицы, равномерно распределяясь в новых порциях реакционной смеси, вошедшей в аппарат, могут находиться в нем бесконечно долго. Отсюда можно сделать вывод, что действительное время пребывания частиц в проточном реакторе — это случайная величина, которая может изменяться от 0 до ∞ . Непрерывную случайную величину можно задать с помощью вероятностных характеристик, в частности с помощью функций распределения случайной величины*. Использование в качестве характеристики времени пребывания частиц в проточном реакторе величины $\bar{\tau}$ является удобным способом усреднения действительного времени пребывания, так как эта величина связана с конструктивными характеристиками реактора — его объемом и объемом расходом реакционной смеси.

Для решения практических задач удобно концентрацию реагента $c_{J,1}$ выразить через его степень превращения $x_{J,1}$

$$\bar{\tau} = \frac{V}{v} = \frac{c_{J,0} x_{J,1}}{w_{r,J}}. \quad (5.12)$$

Уравнения материального баланса (5.10) — (5.12) для проточного реактора идеального смешения в стационарном режиме имеют ряд отличий от соответствующих уравнений для периодического реактора (5.4) и (5.7). Следует отметить, что балансовые уравнения стационарного реактора идеального смешения записываются сразу в виде конечного алгебраического уравнения в отличие от дифференциальной формы исходных уравнений для периодического реактора.

* Подробнее вопрос о функциях распределения времени пребывания в проточных реакторах рассмотрен в гл. 7.

В уравнение для периодического реактора скорость $w_{r,j}$ следует подставлять в виде функциональной зависимости от концентрации $w_{r,j}(c_j)$ или от степени превращения $w_{r,j}(x_j)$ и лишь после интегрирования уравнения возможна подстановка числовых значений. Этот факт, как и дифференциальная форма уравнений материального баланса, отражает зависимость параметров процесса в периодическом реакторе от времени. В стационарном режиме в любой точке реактора идеального смешения в любой момент времени концентрация постоянна. Следовательно, для этого реактора скорость реакции характеризуется каким-то одним конкретным числовым значением, определяемым этой концентрацией. Это число может быть сразу подставлено в уравнение материального баланса.

Пример 5.1. Рассчитать среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе идеального смешения, необходимое для достижения степени превращения исходного реагента $x_{A,f} = 0.8$.

В реакторе протекает реакция второго порядка $2A \rightarrow R + S$, скорость которой описывается при постоянной температуре кинетическим уравнением $w_{rA} = 2,5 c_A^2$. Начальная концентрация реагента A на входе в реактор $c_{A,0} = 4 \text{ кмоль/м}^3$.

Решение. Для определения $\bar{\tau}$ можно использовать уравнение (5.12); концентрацию реагента в реакторе, необходимую для расчета скорости протекающей в нем реакции, выразим через степень превращения

$$\bar{\tau} = \frac{c_{A,0} x_{A,f}}{w_{rA}} = \frac{c_{A,0} x_{A,f}}{k c_{A,f}^2} = \frac{c_{A,0} x_{A,f}}{k c_{A,0}^2 (1 - x_{A,f})^2} = \frac{0.8}{2.5 \cdot 4 (1 - 0.8)^2} = 24.$$

Таким образом, для достижения степени превращения $x_A = 0.8$ необходимо, чтобы соотношение между объемом реактора и объемным расходом через него составляло $\bar{\tau} = V/v = 24$.

Уравнения материального баланса для проточного реактора могут быть использованы не только для определения среднего времени пребывания $\bar{\tau}$ и затем размеров реакционного пространства ($V = v\bar{\tau}$) при заданной глубине химического превращения, но и для решения обратной задачи: при заданном объеме реактора и заданной производительности по исходному реагенту (пропорциональной объемному расходу v) определить концентрацию реагентов на выходе из реактора. Решение этой задачи не вызывает никаких затруднений, если скорость реакции описывается сравнительно простыми кинетическими уравнениями (уравнениями первого и второго порядка). Например, для реакции первого порядка $A \rightarrow R$ из уравнения материального баланса (5.10)

$$\bar{\tau} = \frac{c_{A,0} - c_{A,f}}{k c_{A,f}}$$

получим

$$c_{A,1} = c_{A,0} \frac{1}{1 + k\tau} \quad (5.13)$$

Зачастую скорость сложных реакций с невыясненным до конца механизмом выражают в виде кинетических уравнений дробного порядка. В этом случае аналитическое решение оказывается невозможным и приходится прибегать к численным методам расчета. В качестве примера таких методов рассмотрим весьма наглядный графический метод определения концентрации реагентов на выходе из стационарного проточного реактора идеального смешения.

Запишем уравнение материального баланса (5.10) в следующем виде:

$$w_{rA} = \frac{c_{A,0}}{\tau} - \frac{1}{\tau} c_{A,1}. \quad (5.14)$$

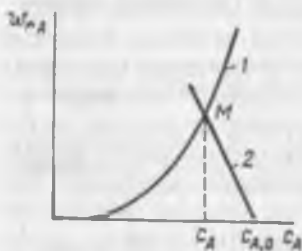


Рис. 5.3. Графический метод определения концентрации реагента на выходе из проточного реактора идеального смешения

Уравнение (5.14) представляет собой равенство двух разных функций от концентрации. В левой части этого уравнения записана функция $w_{rA}(c_A)$, представляющая собой кинетическое уравнение реакции. В соответствии с законом действующих масс скорость химических реакций пропорциональна концентрациям реагентов, следовательно, $w_{rA}(c_A)$ — это возрастающая функция, которую легко представить графически (рис. 5.3, линия 1). Она пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей равновесной концентрации $c_{A,e}$ для обратимых реакций, или исходит из начала координат в случае необратимых реакций.

В правой части уравнения (5.14) записана соответствующая уравнению материального баланса стационарного реактора идеального смешения линейная функциональная зависимость скорости реакции от концентрации исходного реагента, имеющая отрицательный угловой коэффициент ($-1/\tau$). График этой зависимости — прямая линия, пересекающая ось абсцисс (ось концентраций) в точке $c_A = c_{A,0}$ (рис. 5.3, линия 2).

Уравнению (5.14) удовлетворяют такие значения концентраций c_A , при которых значения функций, стоящих в левой и правой частях этого уравнения, равны, иначе — такие концентрации, при которых графики этих функций пересекаются. Как видно из рис. 5.3, линии 1 и 2 пересекаются в единственной точке M. Абсцисса этой точки и есть искомая концентрация реагента на выходе из реактора идеального смешения.

§ 2. Реактор идеального вытеснения

Реактор идеального вытеснения представляет собой длинный канал, через который реакционная смесь движется в поршневом режиме (рис. 5.4). Каждый элемент потока, условно выделенный двумя плоскостями, перпендикулярными оси канала, движется через него как твердый поршень, вытесняя предыдущие элементы потока и не перемешиваясь ни с предыдущими, ни со следующими за ним элементами.

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

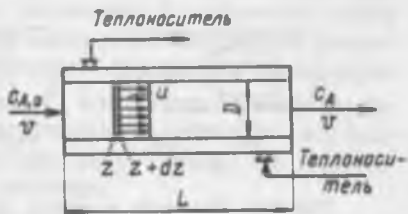


Рис. 5.4. Схематическое изображение реактора идеального вытеснения

Идеальное вытеснение возможно при выполнении следующих допущений: 1) движущийся поток имеет плоский профиль линейных скоростей; 2) отсутствует обусловленное любыми причинами перемешивание в направлении оси потока; 3) в каждом отдельно взятом сечении, перпендикулярном оси потока, параметры процесса (концентрации, температуры и т.д.) полностью выравниваются.

Следует отметить, что строго эти допущения в реальных реакторах не выполняются. Из гидравлики известно, что даже в очень гладких каналах при движении потока, характеризующегося высокими числами Рейнольдса Re , у стенок канала существует так называемый пограничный вязкий подслои, в котором градиент линейной скорости очень велик. На рис. 5.5 показаны профили скоростей, характерные для ламинарного, развитого турбулентного и идеального поршневого потоков. Как видно из рисунка, максимально приблизиться к идеальному вытеснению можно лишь в развитом турбулентном режиме.

Однако турбулентный поток характеризуется наличием нерегулярных пульсаций, носящих хаотичный характер, в результате чего некоторые частицы потока могут опережать основной поток или отставать от него, т. е. произойдет частичное перемешивание в осевом направлении. Конечно, абсолютные значения таких перемещений будут невелики по сравнению с основным осевым перемещением потока и при больших линейных скоростях ими можно пренебречь. В то же время турбу-

лентные пульсации в радиальном направлении будут способствовать локальному перемешиванию реагентов и выполнению третьего допущения.

В реальном реакторе можно приблизиться к режиму идеального вытеснения, если реакционный поток — турбулентный и при этом длина канала существенно превышает его поперечный размер (например, для цилиндрических труб $L/D > 20$).

В соответствии с принятыми допущениями общее уравнение материального баланса (4.10) для элементарного объема проточного реактора можно упростить. Прежде всего в качестве элементарного объема в этом случае можно рассматривать объем, вырезанный двумя парал-

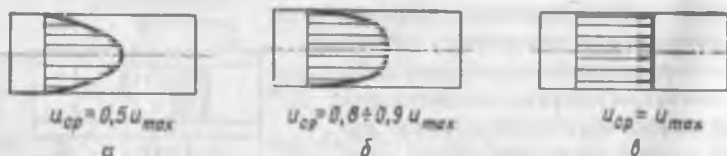


Рис. 5.5. Профили линейных скоростей потока при ламинарном (а), развитом турбулентном (б) и поршневом (в) режимах течения жидкости

лельными плоскостями, находящимися друг от друга на бесконечно малом расстоянии dz и перпендикулярными оси канала z (см. рис. 5.4). В этом элементарном объеме в соответствии с третьим допущением $dc_J/dx = 0$ и $dc_J/dy = 0$. Следовательно, конвективный перенос происходит только в направлении оси z . В соответствии со вторым и третьим допущениями диффузионный перенос в реакторе идеального вытеснения отсутствует (как и в реакторе смешения). Следовательно, уравнение (4.10) для реактора идеального вытеснения в нестационарном режиме работы примет вид

$$-u_z \frac{\partial c_J}{\partial z} - w_{rJ} = \frac{\partial c_J}{\partial \tau}, \quad (5.15)$$

Из уравнения (5.15) видно, что в нестационарном реакторе идеального вытеснения концентрация участника реакции c_J является функцией двух переменных — координаты z и времени τ . При стационарном режиме уравнение будет еще более простым (в этом случае концентрация является только функцией координаты z):

$$-u_z \frac{dc_J}{dz} - w_{rJ} = 0. \quad (5.16)$$

В реакторе с постоянной площадью поперечного сечения канала линейная скорость потока u_z будет величиной постоянной, равной отношению объемного расхода v к площади сечения F ($u_z = v/F$). Тогда,

с учетом того, что $Fz/v = V/v = \bar{\tau}$, уравнение (5.16) можно записать в таком виде:

$$-\frac{dc_J}{d\bar{\tau}} - w_{r,J} = 0, \quad (5.17)$$

Следует еще раз обратить внимание на то, что величина $\bar{\tau}$ (среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе, характеризующее для реактора вытеснения продолжительность прохождения потоком расстояния от входа в реактор до некоторой точки z на оси реактора) по физическому смыслу отличается от величины τ в правой части уравнения (5.15) — времени, в течение которого в некоторой фиксированной точке внутри реактора происходят изменения параметров процесса. Условно можно рассматривать $\bar{\tau}$ как некоторую «внутреннюю» характеристику реактора, непосредственно связанную с его размерами, а τ — как «внешнюю» характеристику, никак не зависящую от конструктивных особенностей реактора.

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

Уравнение (5.17) для стационарного режима реактора идеального вытеснения можно проинтегрировать относительно $\bar{\tau}$:

$$\bar{\tau} = - \int_{c_{J,0}}^{c_{J,1}} \frac{dc_J}{w_{r,J}(c_J)} \quad (5.18)$$

или, если J — исходный реагент,

$$\bar{\tau} = c_{J,0} \int_0^{x_{J,1}} \frac{dx_J}{w_{r,J}(x_J)} \quad (5.19)$$

Уравнения (5.18), (5.19) по виду напоминают уравнения (5.4), (5.7) для периодического реактора идеального смешения.

Если считать, что элементарный объем dV , для которого составлялся материальный баланс, может двигаться вместе с потоком, то в поршневом режиме он может рассматриваться как своеобразный периодический микрореактор идеального смешения, время проведения реакции в котором равно среднему времени пребывания реагентов в реакторе идеального вытеснения.

Уравнения (5.18) и (5.19) могут быть использованы для расчета размеров изотермического реактора идеального вытеснения и глубины протекающего в нем процесса.

Пример 5.2. Определить среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе идеального вытеснения для условий примера 5.1 (реакция второго порядка $2A \rightarrow R + S$, кинетическое уравнение $w_{rA} = 2,5 c_{A,0}^2$, $c_{A,0} = 4$ кмоль/м³, $x_{A,f} = 0,8$).

Решение. Используем для расчета уравнение (5.19):

$$\begin{aligned}\bar{\tau} &= \frac{V}{v} = c_{A,0} \int_0^{x_{A,f}} \frac{dx_A}{k c_{A,0}^2 (1 - x_A)^2} = \frac{1}{k c_{A,0}} \cdot \frac{x_{A,f}}{1 - x_{A,f}} = \\ &= \frac{1}{2,5 \cdot 4} \cdot \frac{0,8}{1 - 0,8} = 0,4 \text{ ч.}\end{aligned}$$

Таким образом, для достижения аналогичных результатов значение $\bar{\tau} = V/v$ для реактора идеального вытеснения (0,4 ч) существенно меньше, чем значение $\bar{\tau}$ для проточного реактора идеального смешения.

§ 3. Сравнение эффективности проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения

Как видно из примеров 5.1 и 5.2, при одинаковых условиях проведения одной и той же реакции для достижения равной глубины превращения среднее время пребывания реагентов в проточном реакторе идеального смешения больше, чем в реакторе идеального вытеснения. Этот факт легко может быть объяснен характером распределения концентрации реагентов по объему указанных реакторов. Если в проточном реакторе идеального смешения концентрации во всех точках равны конечной концентрации (рис. 5.6, линия 1), то в реакторе идеального вытеснения в двух соседних точках на оси реактора концентрации реагентов уже отличаются (рис. 5.6, линия 2). Например, в соответствии с уравнением (5.18) в случае реакции первого порядка ($w_{rA} = k c_A$) формула распределения концентрации реагента A по длине реактора идеального вытеснения имеет вид

$$c_A = c_{A,0} \exp\left(-k \frac{z}{u_z}\right)$$

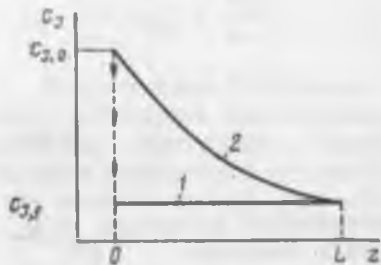


Рис. 5.6. Распределение вдоль оси реактора концентрации исходного реагента в проточных реакторах идеального смешения (1) и идеального вытеснения (2)

Скорость реакции, согласно закону действующих масс, пропорциональна концентрации реагентов. Следовательно, в реакторе идеального вытеснения она всегда выше, чем в проточном реакторе идеального смешения. А при большей скорости реакции для

достижения той же глубины превращения требуется меньшее время пребывания реагентов в реакторе.

Более наглядно эти положения видны из графического сравнения среднего времени пребывания реагентов в проточных реакторах.

Сравним эффективность работы идеальных проточных реакторов для случая проведения в них простых реакций, не осложненных побочными взаимодействиями. Зададимся одинаковой степенью превращения исходного реагента и будем считать более эффективным тот реактор, в котором для достижения заданных результатов требуется меньшее среднее время пребывания $\bar{\tau} = V/v$.

Для проточного реактора идеального смешения при заданной глубине превращения (концентрации исходного реагента A в выходном потоке $c_{A,l}$ или соответствующей ей степени превращения $x_{A,l}$) среднее время пребывания $\bar{\tau}$ в соответствии с уравнениями (5.10) и (5.12) можно определить как произведение двух постоянных величин:

$$\bar{\tau}_c = [c_{A,0} - c_{A,l}] \left[\frac{1}{w_{rA}(c_{A,l})} \right]$$

или

$$\bar{\tau}_c = [x_{A,l}] \left[\frac{c_{A,0}}{w_{rA}(x_{A,l})} \right],$$

т. е. геометрически представить в виде прямоугольника с соответствующими сторонами.

Для стационарного реактора идеального вытеснения

$$\bar{\tau}_v = - \int_{c_{A,0}}^{c_{A,l}} \frac{1}{w_{rA}(c_A)} dc_A$$

или

$$\bar{\tau}_v = c_{A,0} \int_0^{x_{A,l}} \frac{1}{w_{rA}(x_A)} dx_A.$$

т. е. величина $\bar{\tau}_v$ как определенный интеграл выражается геометрически площадью криволинейной трапеции, ограниченной прямыми $c_A = c_{A,l}$, $c_A = c_{A,0}$, графиком функции $1/w_{rA} = f(c_A)$ и осью абсцисс (рис. 5.7, а) или, в соответствии с уравнением (5.12), площадью криволинейной трапеции, ограниченной прямыми $x_A = 0$, $x_A = x_{A,l}$, графиком функции $1/w_{rA} = f(x_A)$ и осью абсцисс (рис. 5.7, б).

Из рис. 5.7 видно, что площади криволинейных трапеций, соответствующие $\bar{\tau}_v$, меньше площадей прямоугольников, соответствующих $\bar{\tau}_c$, причем разница тем больше, чем больше достигаемая в реак-

торе степень превращения исходного реагента. Следовательно, при равном объемном расходе для достижения одинаковых результатов реактор идеального вытеснения должен иметь меньший объем, чем проточный реактор идеального смешения. Интенсивность реактора идеального вытеснения ($I = \Pi/V = u_{A,0} x_A/V$) будет выше. Объяснить это можно более высокой скоростью реакции в реакторе вытеснения вследствие более высокой концентрации реагентов.

Однако не всегда стремятся к поддержанию более высоких концентраций исходных реагентов. Так, в гл. 3, § 3 было показано, что при проведении параллельных реакций разного порядка в том случае, если порядок целевой реакции меньше порядка побочной реакции

($n_1 < n_2$) при низких концентрациях исходных реагентов обеспечиваются более высокие значения дифференциальной селективности (см., например, рис. 3.1).

Сравним проточные реакторы идеального вытеснения и идеального смешения при проведении параллельных реакций разного порядка



Рис. 5.7. Графическое сравнение проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения как площадей геометрических фигур

по выходу целевого продукта R. Будем считать, что в обоих типах реакторов достигается одинаковая степень превращения исходного реагента A (т. е. заранее примем, что $\bar{\tau}_s < \bar{\tau}_c$).

Выход целевого продукта R для параллельных реакций (I) может быть представлен в виде формулы

$$\Psi_R = \frac{c_R}{c_{R, \max}} = \frac{r}{\frac{r}{a_1} c_{A,0}} \quad (5.20)$$

[см. уравнение (1.21)].

Достижимая на выходе из реактора концентрация целевого продукта c_R будет определяться, с одной стороны, выбранным типом реактора, а с другой — кинетическими особенностями реакций (I), которые могут быть учтены через дифференциальную селективность ϕ' , равную отношению скорости расходования реагента A на целевую реакцию к общей скорости его расходования. Для удобства дальнейшего рассмотрения представим систему стехиометрических уравнений (I) в эквивалентном виде

$$A \rightarrow \frac{r}{a_1} R \quad (1a)$$

$$A \rightarrow \frac{s}{a_2} S$$

(это нужно сделать, если стехиометрические коэффициенты a_1 и a_2 не равны). Скорость расходования A на целевую реакцию можно выразить через скорость образования целевого продукта, которая в соответствии с определением скорости [уравнение (3.4)] равна $\frac{1}{(r/a_1)} dc_R/d\tau$.

Тогда

$$\psi' = \frac{[1/(r/a_1)] dc_R/d\tau}{-dc_A/d\tau} = -\frac{1}{(r/a_1)} \cdot \frac{dc_R}{dc_A} \quad (5.21)$$

Проинтегрировав дифференциальное уравнение (5.21), получим зависимость концентрации c_R от дифференциальной селективности ψ' :

$$c_R = -\frac{r}{a_1} \int_{c_{A,0}}^{c_{A,1}} \psi' dc_A.$$

Подставляя выражение для c_R в уравнение (5.20), получим

$$\Phi_R = -\frac{1}{c_{A,0}} \int_{c_{A,0}}^{c_{A,1}} \psi' dc_A. \quad (5.22)$$

Дифференциальная селективность ψ' , стоящая под знаком интеграла, является в общем случае убывающей или возрастающей функцией концентрации исходного реагента A , и в том случае, если концентрация c_A не постоянна, для определения Φ_R нужно провести интегрирование этой функции; в частности, такую операцию необходимо сделать при расчете выхода продукта R в реакторе идеального вытеснения. Если c_A постоянна по объему реактора и во времени (в стационарном реакторе идеального смешения), то и дифференциальная селективность ψ' будет характеризоваться постоянным числовым значением, следовательно уравнение (5.22) для реактора идеального смешения можно упростить:

$$\Phi_{R,c} = \frac{c_{A,0} - c_{A,1}}{c_{A,0}} \psi'(c_{A,1}). \quad (5.23)$$

Выход целевого продукта Φ_R , определенный по уравнениям (5.22) для реактора идеального вытеснения и (5.23) для реактора идеального смешения, можно представить графически в виде площадей криволинейной трапеции ($\Phi_{R,v}$) и прямоугольника ($\Phi_{R,c}$). Соотношение между этими площадями зависит от характера функции $\psi'(c_A)$.

Если порядок целевой реакции превышает порядок побочной параллельной реакции ($n_1 > n_2$), то выход целевого продукта Φ_R выше в реакторе идеального вытеснения (рис. 5.8, а). При этом, как указано выше, и среднее время пребывания для достижения заданной степени превращения реагентов меньше, чем в реакторе идеального смешения.

Если порядок целевой реакции меньше порядка побочной реакции ($n_1 < n_2$), более высокое значение выхода целевого продукта достигается в реакторе идеального смешения (рис. 5.8, б). Однако в рассматриваемом случае, т. е. при одинаковой степени превращения исходного реагента, среднее время пребывания $\bar{t}_c$ в реакторе идеального смешения больше, чем в реакторе идеального вытеснения.

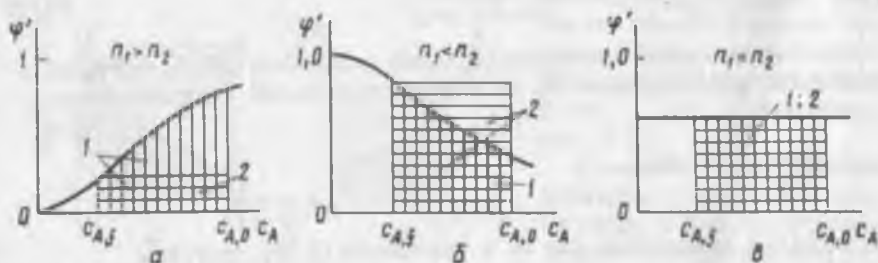


Рис. 5.8. Графическое сравнение выхода целевого продукта в проточных реакторах идеального вытеснения (1) и идеального смешения (2) при проведении параллельных реакций разного порядка:

а — $n_1 > n_2$; б — $n_1 < n_2$; в — $n_1 = n_2$

Если целевая и побочная реакции имеют одинаковый порядок ($n_1 = n_2$), выход целевого продукта при равной степени превращения исходного реагента не зависит от типа реактора (рис. 5.8, в).

Проведенное сравнение показывает, что в ряде случаев для достижения высокого выхода целевого продукта эффективнее реактор идеального вытеснения, а иногда реактор идеального смешения. При этом необходимо отметить, что даже при достижении более высокого выхода целевого продукта при равной степени превращения реактор идеального смешения имеет больший объем, чем реактор идеального вытеснения.

При сравнении не учитывался ряд факторов, ограничивающих применение аппаратов, работающих в режиме, близком к идеальному вытеснению. К ним следует отнести, например, большое гидравлическое сопротивление трубчатых реакторов, трудность чистки таких аппаратов и т. д. Конструктивно проточные аппараты с интенсивным перемешиванием проще, но обладают тем характерным недостатком, что в них устанавливается низкая концентрация исходного реагента (равная конечной) и, следовательно, низкой будет скорость химической реакции. Чтобы использовать преимущества реакторов смешения и в то

же время поддерживать в реакционной системе более высокие концентрации реагентов, можно создать каскад реакторов идеального смешения путем последовательного включения нескольких реакторов.

§ 4. Каскад реакторов идеального смешения

Каскад представляет собой несколько последовательно соединенных проточных реакторов (секций) идеального смешения (рис. 5.9). Реакционная смесь последовательно проходит через все секции. Можно рассматривать в качестве примера такой модели не только систему последовательно расположенных отдельных аппаратов, но и проточный реактор, тем или иным образом разделенный внутри на секции, в каж-

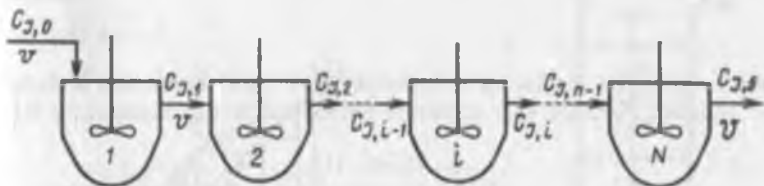


Рис. 5.9. Каскад реакторов идеального смешения

дой из которых осуществляется перемешивание реакционной смеси (рис. 5.10). Например, близка к такому типу аппарата тарельчатая барботажная колонна.

Для каскада реакторов идеального смешения должны выполняться следующие допущения об идеальности:

1) в каждой секции каскада выполняются условия реактора идеального смешения, т. е. мгновенное изменение параметров процесса, равенство параметров во всех точках секции и в потоке, выходящем из нее;

2) отсутствие обратного влияния: каждый последующий реактор не влияет на предыдущий.

На рис. 5.11 сравнивается характер изменения концентрации исходного реагента при прохождении реакционной смеси через последовательные секции идеального смешения и через единичные реакторы идеального вытеснения и идеального смешения.

Математическая модель каскада реакторов идеального смешения, работающего в изотермическом режиме, представляет собой систему уравнений материального баланса по какому-либо участнику реакции, включающую по меньшей мере N уравнений по числу секций каскада*

* Если составляется модель каскада для проведения сложной реакции, где недостаточно материального баланса только по одному участнику реакции, число уравнений математической модели кратно N .

Уравнения материального баланса для любой из секций каскада однотипны. Материальный баланс по компоненту J для i -й секции в стационарном режиме работы каскада имеет вид

$$vc_{J,i-1} - vc_{J,i} - w_{rJ}(c_{J,i})V_i = 0 \quad (5.24)$$

[см. уравнение (5.11)] или

$$\bar{\tau}_i = \frac{V_i}{v} = \frac{c_{J,i-1} - c_{J,i}}{w_{rJ}(c_{J,i})}, \quad (5.25)$$

где V_i — реакционный объем i -й секции; $\bar{\tau}_i$ — среднее время пребывания реакционной смеси в i -й секции; $c_{J,i-1}$ — концентрация участни-



Рис. 5.10. Секционный аппарат с перемешиванием

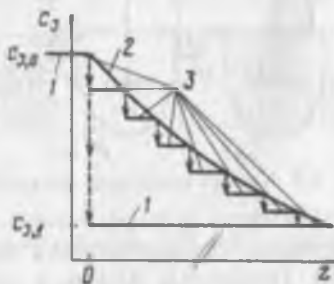


Рис. 5.11. Изменение концентрации реагента в единичном реакторе идеального смешения (1), реакторе идеального вытеснения (2) и каскаде реакторов идеального смешения (3)

ка реакции J на входе в i -ю секцию, равная концентрации на выходе из $(i - 1)$ -й секции; $c_{J,i}$ — концентрация компонента J на выходе из i -й секций.

Расчет каскада реакторов идеального смешения обычно сводится к определению числа секций заданного объема, необходимых для достижения определенной глубины превращения, или к определению состава реакционной смеси на выходе из i -й секции каскада.

Допущение об отсутствии обратного влияния в каскаде реакторов идеального смешения существенно упрощает расчет. По сути дела он сводится к последовательному решению уравнений материального баланса для каждой секции относительно концентрации реагента (или продукта) на выходе. Выходной параметр для первой секции (концентрация $c_{J,1}$), полученный из первого уравнения, является входным параметром для второй секции, выходной параметр второй секции — входным для третьей и т. д.

Различают аналитический и численные методы расчета каскада. Применение аналитического метода возможно в том случае, если уравнения материального баланса могут быть аналитически решены относительно концентрации c_A . Это можно сделать, например, если протекающие реакции описываются кинетическими уравнениями первого или второго порядка.

Рассмотрим определение концентрации реагента А на выходе из каскада реакторов, включающего N секций равного объема ($V_1 = V_2 = \dots = V_i = \dots = V_N$) при проведении реакции первого порядка, скорость которой описывается уравнением $w_{r,A} = kc_A$. Из уравнения материального баланса для первой секции

$$\bar{\tau}_1 = V_1/v = (c_{A,0} - c_{A,1})/kc_{A,1}$$

определяем

$$c_{A,1} = c_{A,0}/(1 + k\bar{\tau}_1).$$

Полученное значение $c_{A,1}$ подставляем в качестве входной концентрации в уравнение материального баланса для второй секции:

$$\bar{\tau}_2 = \frac{V_2}{v} = \frac{c_{A,1} - c_{A,2}}{kc_{A,2}} = \frac{[c_{A,0}/(1 + k\bar{\tau}_1)] - c_{A,2}}{kc_{A,2}}.$$

из него определяем $c_{A,2}$

$$c_{A,2} = c_{A,0}/(1 + k\bar{\tau}_1)(1 + k\bar{\tau}_2).$$

При равенстве объемов секций $\bar{\tau}_1 = \bar{\tau}_2 = \dots = \bar{\tau}_i = \dots = \bar{\tau}$

$$c_{A,2} = c_{A,0}/(1 + k\bar{\tau})^2.$$

Продолжая аналогичные расчеты, для N -й (последней) секции каскада получим

$$c_A = \frac{c_{A,0}}{(1 + k\bar{\tau})^N}. \quad (5.26)$$

Если учесть, что $c_A/c_{A,0} = 1 - x_A$, уравнение (5.26) можно записать в виде

$$1 - x_A = \frac{1}{(1 + k\bar{\tau})^N}. \quad (5.27)$$

и тогда можно рассчитать число секций заданного объема, необходимых для достижения степени превращения x_A :

$$N = \frac{\lg\left(\frac{1}{1 - x_A}\right)}{\lg(1 + k\bar{\tau})} = \frac{-\lg(1 - x_A)}{\lg(1 + k\bar{\tau})}. \quad (5.28)$$

Если полученное при расчете по уравнению (5.28) N является дробным числом, его округляют в большую сторону для того, чтобы было выполнено условие $c_{A,N} \leq c_{A,0}$.

Полученное уравнение (5.28) справедливо, естественно, только для реакции первого порядка.

Для реакций, описываемых кинетическими уравнениями, не позволяющими аналитически решить уравнение (5.24) относительно c_A (например, реакции дробного порядка), при расчете каскада приходится прибегать к численным методам. Так как уравнения материального баланса для всех секций однотипны, можно составить алгоритм решения этих уравнений для i -й секции и последовательно применить его N раз. При этом удобно пользоваться вычислительной техникой (в простейшем случае микрокалькуляторами).

Наглядным является графический способ расчета каскада реакторов, использующий описанный выше графический метод определения концентрации реагентов на выходе из реактора идеального смешения. Принцип расчета остается прежним. Сначала, графически решая уравнение для первой секции

$$w_{rA}(c_{A,1}) = \frac{c_{A,0}}{\bar{\tau}_1} - \frac{1}{\bar{\tau}_1} c_{A,1}, \quad (5.29)$$

находят концентрацию $c_{A,1}$ (рис. 5.12), построив кинетическую кривую $w_{rA}(c_A)$ и прямую с тангенсом угла наклона $(-1/\bar{\tau}_1)$, пересекающую ось абсцисс в точке $c_{A,0}$. Определив $c_{A,1}$, решают уравнение для второй секции:

$$w_{rA}(c_{A,2}) = \frac{c_{A,1}}{\bar{\tau}_2} - \frac{1}{\bar{\tau}_2} c_{A,2}. \quad (5.30)$$

Для расчета концентрации на выходе из N -го реактора графическое решение повторяют N раз.

Если требуется рассчитать число секций N , необходимое для достижения заданной степени превращения x_A , графическое построение продолжают до тех пор, пока абсцисса точки пересечения прямой

$$w = \frac{c_{A,i-1}}{\bar{\tau}_i} - \frac{1}{\bar{\tau}_i} c_{A,i}$$

и кривой $w_{rA}(c_A)$ не будет удовлетворять условию

$$c_{A,i} \leq c_{A,0}(1-x_A).$$

Пример 5.3. Реакцию, описанную в примерах 5.1 и 5.2 (реакция второго порядка $2A \rightarrow R + S$; кинетическое уравнение $w_{rA} = 2,5 c_A^2$; конечная степень превращения $x_{A,f} = 0,8$; $c_{A,0} = 4$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$), проводят в каскаде реакторов идеального смешения. Все секции каскада имеют одинаковый объем, подобранный таким образом, что среднее время пребывания в каждой из них $\bar{\tau}_i$ равно 1/10 от среднего времени пребывания в единичном реакторе идеального смешения, рассчитанного в примере 5.1 ($\bar{\tau}_1 = 0,2$ ч). Определить, сколько таких секций потребуется для достижения заданной степени превращения.

Решение. Для решения используем графический метод. Для этого построим графики функции $w_{rA} = 2,5c_A^2$ (парабола) и

$$y = \frac{c_{A,0}}{\tau_I} - \frac{1}{\tau_I} c_A = \frac{4}{0,2} - \frac{1}{0,2} c_A$$

(прямая с тангенсом угла наклона $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{\tau} = -5,0$).

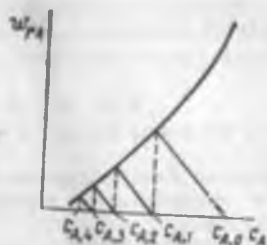


Рис. 5.12. Графический расчет каскада реакторов идеального смешения, состоящего из секций одинакового объема

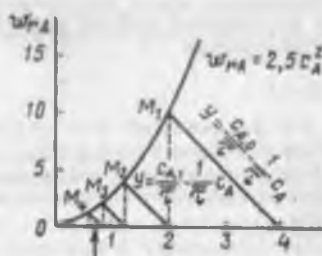


Рис. 5.13. Графическое определение числа секций каскада реакторов идеального смешения (пример 5.3)

Точка пересечения этих линий M_1 (рис. 5.13) позволяет определить концентрацию на выходе из первой секции каскада. Проводя параллельные прямые

$$y = \frac{c_{A,i-1}}{\tau_I} - \frac{1}{\tau_I} c_{A,i}$$

до тех пор, пока не будет выполнено условие $c_{A,i} \leq 0,8$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$ (так как $c_{A,i} = c_{A,0} (1 - x_{A,i}) = 4 (1 - 0,2) = 0,8$ кмоль $\cdot$ м $^{-3}$), получаем, что для достижения указанной степени превращения необходимо 4 секции. При этом оказывается, что на выходе из четвертой секции степень превращения даже выше, чем задана по условию, но в трех секциях заданная степень превращения не достигается).

Таким образом, суммарное среднее время пребывания реагентов в каскаде реакторов идеального смешения для условий примера 5.3 составляет $\tau_{\Sigma, \text{каскад}} = 4\tau_I = 0,8$ ч, т. е. оно больше, чем в случае реактора идеального вытеснения ($\tau_v = 0,4$ ч; см. пример 5.2), и меньше, чем в единичном реакторе идеального смешения ($\tau_c = 2$ ч; см. пример 5.1).

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной проработки

1. Сформулируйте допущения модели идеального смешения.
2. Каковы основные причины отклонения от идеальности в реальных реакторах смешения?
3. Почему при составлении балансовых уравнений для реактора идеального смешения в качестве элементарного объема может быть принят полный объем реактора?

4. Составьте уравнение материального баланса для периодического реактора идеального смешения.

5. Проанализируйте основные недостатки и достоинства реакторов периодического действия. В каких производствах чаще встречаются такие реакторы?

6. Составьте уравнение материального баланса для стационарного проточного реактора идеального смешения.

7. В чем заключается различие между действительным и средним временем пребывания реагентов в проточном реакторе? Для какого типа проточных реакторов действительное и среднее время пребывания совпадают?

8. Определите объем проточного реактора идеального смешения, необходимый для достижения степени превращения исходного реагента $x_A = 0,85$ при проведении реакции



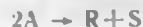
если $c_{A,0} = 2,5$ кмоль/м³; $k = 18,2$ м³/(кмоль · ч), реагенты подают в реактор с объемным расходом $v = 1,2$ м³/ч.

9. Определите степени превращения реагентов А и В на выходе из проточного реактора идеального смешения объемом 0,5 м³ при проведении реакции



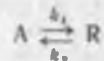
если $c_{A,0} = 1,2$ кмоль/м³; $c_{B,0} = 1,6$ кмоль/м³, объемный расход $v = 5$ м³/ч, константа скорости $k = 12$ м³/(кмоль · ч).

10. В проточном реакторе идеального смешения проводят реакцию



протекающую в газовой фазе при температуре 800 К и давлении $6 \cdot 10^4$ Па. В реактор подают смесь, объемная доля реагента А в которой составляет 70%, а объемная доля инертного компонента — 30%. Определите среднее время пребывания $\bar{t}$, необходимое для достижения степени превращения $x_A = 0,8$, если константа скорости $k = 414,7$ м³/(кмоль · ч).

11. В проточном реакторе идеального смешения проводят обратимую реакцию



Определите объем реактора, необходимый для достижения степени превращения, составляющей 75% от равновесной, если объемный расход $v = 0,01$ м³/ч, $k_1 = 0,18$ ч⁻¹, $k_2 = 0,24$ ч⁻¹.

12. В проточном реакторе идеального смешения при температуре 330 К проводят реакцию второго порядка



В реактор подают реагенты с объемным расходом $v = 2$ м³/ч и начальными концентрациями $c_{A,0} = c_{B,0} = 1$ кмоль/м³; константа скорости реакции задана в виде выражения

$$k = 7 \cdot 10^7 \exp(-43\,000/RT).$$

Определите объем реактора, необходимый для достижения степени превращения $x_A = 0,8$.

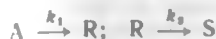
13. В каких случаях появляется необходимость численного (например, графического) решения уравнения материального баланса проточного реактора идеального смешения для определения концентрации реагента на выходе из реактора? В чем суть такого решения?

14. Определите концентрацию реагента А на выходе из проточного реактора идеального смешения объемом 1,2 м³, если для проведения реакции



кинетика которой описывается уравнением $w_{rA} = 3c_A^{1,5}$, подают реагент А с начальной концентрацией $c_{A,0} = 1,5$ кмоль/м³ и объемным расходом $v = 3$ м³/ч.

15. Определите максимально возможную концентрацию промежуточного продукта R при проведении в изотермическом реакторе идеального смешения последовательных реакций



если $k_1 = 0,14$ ч⁻¹, $k_2 = 0,2$ ч⁻¹, $c_{A,0} = 0,7$ кмоль/м³.

16. Определите максимально возможную производительность по промежуточному продукту R при проведении в изотермическом реакторе идеального смешения последовательных реакций



если $k_1 = 0,4$ ч⁻¹, $k_2 = 0,15$ ч⁻¹, объемный расход $v = 0,5$ м³/ч, $c_{A,0} = 0,7$ кмоль/м³. Какой объем реактора для этого потребуется? Какая селективность будет достигнута?

17. Сформулируйте допущения модели идеального вытеснения. При каких условиях можно приблизиться в реальном реакторе к идеальному вытеснению?

18. Почему при ламинарном течении реакционного потока в проточном реакторе режим идеального вытеснения не может быть достигнут?

19. Составьте уравнение материального баланса реактора идеального вытеснения в дифференциальной форме. Какие явления переноса (перенос импульса, перенос теплоты, массоперенос) отражены в этом уравнении?

20. Определите объем реактора идеального вытеснения для проведения реакции



если $k = 5$ м³/(кмоль · ч), $c_{A,0} = 2$ кмоль/м³, объемный расход $v = 12$ м³/ч, необходимая степень превращения $x_A = 0,75$.

21. Определите объем реактора идеального вытеснения для проведения обратной реакции



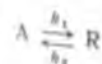
для достижения степени превращения, составляющей 70% от равновесной, если $k_1 = 0,18$ ч⁻¹, $k_2 = 0,24$ ч⁻¹, объемный расход $v = 1$ м³/ч.

22. В реакторе идеального вытеснения проводят реакцию



Определите производительность по продукту R, если $c_{A,0} = c_{B,0} = 2$ кмоль/м³, объем реактора $V = 1,4$ м³, объемный расход $v = 28$ м³/ч, константа скорости $k = 18$ м³/(кмоль · ч).

23. Определите степень превращения на выходе из реактора идеального вытеснения объемом 1 м³ при проведении реакции



если объемный расход $v = 2$ м³/ч, константа скорости прямой реакции $k_1 = 4,6$ ч⁻¹, константа равновесия $K_c = 4$.

24. В реакторе идеального вытеснения проводят реакцию



кинетика которой описывается уравнением $w_A = k c_A^{1.2} c_B^{0.75}$. Определите объем реактора для достижения степени превращения реагента $x_A = 0,6$, если $k = 1,0 \text{ ч}^{-1}$, $c_{B,0} = 0,8 \text{ кмоль/м}^3$, $c_{A,0} = 0,6 \text{ кмоль/м}^3$, объемный расход $v = 0,01 \text{ м}^3/\text{ч}$.

25. Назовите основную причину, по которой для достижения той же степени превращения при одинаковых условиях проведения реакции в проточном реакторе идеального смешения требуется существенно большее время пребывания реакционной смеси, чем в реакторе идеального вытеснения или в периодическом реакторе идеального смешения?

26. Проанализируйте достоинства и недостатки проточного реактора, режим в котором близок к идеальному смешению, по сравнению с реактором, режим в котором близок к идеальному вытеснению.

27. В проточном реакторе идеального смешения при проведении реакции первого порядка $A \rightarrow R$ достигнута степень превращения реагента A $x_A = 0,8$ при температуре, когда константа скорости $k = 0,2 \text{ ч}^{-1}$. Во сколько раз меньший объем реактора идеального вытеснения потребуется для проведения этой же реакции при прочих равных условиях (объемный расход и температура)?

28. В реакторе идеального вытеснения при проведении реакции



получена степень превращения $x_A = 0,75$ при условии, что $c_{A,0} = 1,2 \text{ кмоль/м}^3$ среднее время пребывания в реакторе $\bar{t} = 0,5 \text{ ч}$. Определите, какая степень превращения будет достигнута в реакторе идеального смешения при тех же значениях $c_{A,0}$ и $\bar{t}$.

29. Реакция $A + B \rightarrow R$ описывается кинетическим уравнением второго порядка. При ее проведении в реакторе идеального вытеснения объемом V достигается степень превращения $x_A = 0,9$, если $c_{B,0} : c_{A,0} = 2$. Каким должно быть отношение начальных концентраций исходных реагентов, чтобы в реакторе идеального смешения равного объема V при равном объемном расходе реакционной смеси достигалась та же степень превращения.

30. Сформулируйте основные допущения модели каскада реакторов идеального смешения.

31. Докажите, что модель каскада реакторов идеального смешения является промежуточной между моделями идеального вытеснения и идеального смешения.

32. Определите степень превращения реагента A при проведении реакции

$A + B \xrightarrow{k} R + S$ в двух последовательно соединенных реакторах идеального смешения равного объема $V_1 = V_2 = 0,5 \text{ м}^3$, если $c_{A,0} = c_{B,0} = 2,2 \text{ кмоль/м}^3$, объемный расход $v = 3 \text{ м}^3/\text{ч}$, $k = 2,5 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{ч})$.

33. Определите производительность по продукту R при проведении обратной реакции



в каскаде из двух реакторов идеального смешения равного объема $V_1 = V_2 = 0,3 \text{ м}^3$, если $c_{A,0} = 1,5 \text{ кмоль/м}^3$, объемный расход $V = 1 \text{ м}^3/\text{ч}$, $k_1 = 0,32 \text{ ч}^{-1}$, $k_2 = 0,18 \text{ ч}^{-1}$.

34. В каскаде из двух реакторов идеального смешения проводят реакцию первого порядка $A \xrightarrow{k} R$. Какой объем ($V_1 = V_2$) должны иметь секции каскада для достижения степени превращения $x_A = 0,75$, если $k = 2 \text{ ч}^{-1}$, объемный расход $v = 2,5 \text{ м}^3/\text{ч}$?

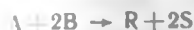
35. В каскаде реакторов идеального смешения равного объема ($V_i = 1 \text{ м}^3$) проводят реакцию первого порядка $A \xrightarrow{k} R$. Определите число секций каскада для достижения степени превращения $x_A = 0,9$, если объемный расход $v = 1 \text{ м}^3/\text{ч}$, $k = 0,32 \text{ ч}^{-1}$.

36. Определите число секций каскада реакторов идеального смешения равного объема, необходимых для достижения степени превращения $x_A = 0,65$, при проведении реакции



если $c_{A,0} = 20$ кмоль/м³, $k_1 = 1$ м³/(кмоль · ч), $k_2 = 0,8$ м³/(кмоль · ч), среднее время пребывания в каждой секции $\tau = 0,05$ ч.

37. Определите число секций каскада реакторов идеального смешения равного объема $V_i = 0,5$ м³, необходимых для достижения степени превращения $x_A = 0,65$ при проведении реакции



кинетика которой описывается уравнением $w_{rA} = k c_A^{0,5} c_B^{1,5}$, если $k = 2,5$ м³/(кмоль · ч), $c_{A,0} = 1$ кмоль/м³, $c_{B,0} = 2$ кмоль/м³, объемный расход $v = 10$ м³/ч.

38. В каскаде реакторов идеального смешения проводят реакцию



до достижения 80%-й степени превращения реагента А. Определите число секций и суммарный объем каскада реакторов для следующих условий осуществления процесса: $c_{A,0} = 1$ кмоль/м³, $c_{B,0} = 1$ кмоль/м³, $k = 0,2$ м³/(кмоль · ч), объем каждой секции $V_i = 1$ м³, объемный расход $v = 0,2$ м³/ч. Определите также объем единичного реактора идеального смешения и объем реактора идеального вытеснения для тех же условий проведения процесса.

39. Составьте математическую модель изотермического каскада реакторов идеального смешения, включающего 3 секции, в которых протекают последовательные реакции первого порядка:



40. Выведите формулу для расчета концентрации промежуточного продукта R на выходе из 3-й секции изотермического каскада реакторов идеального смешения (секции имеют одинаковый объем) при проведении в нем последовательных реакций первого порядка:



41. Составьте алгоритм и блок-схему расчета на ЭВМ концентрации реагента А на выходе из i -й секции каскада реакторов идеального смешения (секции одинакового объема) при проведении в нем реакции второго порядка



42. Составьте алгоритм и блок-схему расчета на ЭВМ числа секций каскада реакторов идеального смешения равного объема, необходимых для достижения заданной конечной степени превращения реагента В при проведении в изотермических условиях обратимой реакции



Химические реакторы с неидеальной структурой потоков

При составлении математических моделей реакторов идеального смешения и идеального вытеснения был сделан ряд допущений, облегчающих как построение моделей, так и расчеты на их основе. Однако эти допущения не всегда близки к реальным условиям. Рассмотрим сначала основные причины отклонений от идеальности, а затем способы построения математических моделей реальных реакторов.

§ 1. Причины отклонений от идеальности в проточных реакторах

Работу проточного непрерывнодействующего реактора можно охарактеризовать следующим образом: в аппарат поступает реакционный поток и каким-то способом перемещается от входного отверстия до выходного. При этом предполагается, что все элементы реакционного потока находятся в реакторе некоторое время, в течение которого может протекать химическая реакция. В общем случае время пребывания отдельных элементов потока в проточном аппарате — это непрерывная случайная величина, значение которой может меняться от 0 до ∞ .

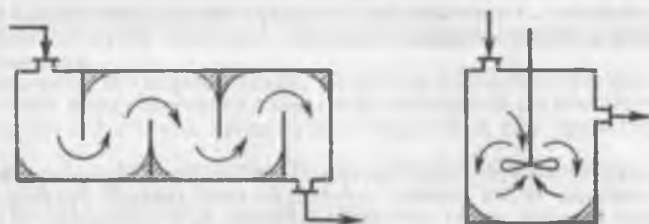


Рис. 6.1. Варианты образования застойных зон в проточных реакторах

Может оказаться так, что какой-то элемент потока в реакции фактически не участвует, так как он попадает в реакторе в так называемую застойную зону. Здесь реакционная смесь задерживается, и скорость химической реакции, если не равна нулю, то существенно отличается от скорости реакции в основном потоке. Возможные варианты образования застойных зон показаны на рис. 6.1.

Второй причиной, по которой часть реакционного потока может не принимать участия в реакции, является наличие внутренних байпасов (рис. 6.2). Особенно часто байпасы возникают при недостаточно продуманном конструктивном решении в аппаратах, где

реакционным пространством является поверхность зернистого катализатора.

Наилучшие результаты могли бы быть получены, если бы все элементы реакционного потока находились в зоне реакции строго одинаковое время. Это возможно в аппаратах идеального вытеснения, характеризующихся плоским профилем линейных скоростей потока. Однако в реальных реакторах, даже близких к идеальному вытеснению, все-таки существует какое-то распределение элементов потока по времени пребывания в аппарате, возможно, вследствие частичного перемешивания в осевом направлении. Такое перемешивание может возникнуть, например, в результате молекулярной диффузии: в двух соседних точках по длине реактора вытеснения кон-

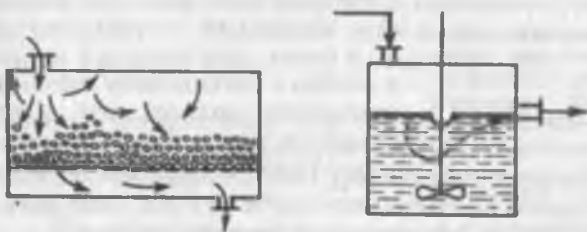


Рис. 6.2. Механизм образования внутренних байпасных линий

центрации участников реакции будут разными, разность концентраций Δc является движущей силой диффузии. Наличие продольной диффузии приведет к нарушению поршневого течения потока — произойдет размывание «поршня», если рассматривать некоторый элемент потока как поршень.

Наряду с молекулярной диффузией в реакторе вытеснения происходит и турбулентная диффузия. Турбулентный поток отличается наличием направленных во все стороны хаотичных пульсаций скорости относительно ее среднего значения. При этом пульсации в радиальном направлении приводят к выравниванию условий (концентраций, температуры) по поперечному сечению и, следовательно, необходимы для выполнения допущений модели идеального вытеснения. Пульсации в продольном направлении, наоборот, приводят к тому, что одни элементы потока обгоняют основную массу, другие отстают от нее, т. е. происходит осевое перемешивание или продольная диффузия.

Диффузия в осевом направлении происходит не только при турбулентном течении потока. Продольное перемешивание может быть следствием неравномерности поля скоростей, например, при ламинарном течении жидкости. В этом случае элементы потока, движущиеся в центре канала, имеют линейную скорость, превышающую скорость остальных элементов потока ($u_{ср} = u_{max}/2$). Если в момент времени t , пометить частицы, находящиеся в каком-то сечении, то в более позд-

ние моменты t_2 , t_3 и т. д. помеченные частицы окажутся на поверхности параболоида; те из них, которые движутся по оси трубы, уйдут дальше всех; те же, которые попали на самую периферию потока, не сдвинутся, — их скорость равна нулю (рис: 6.3). И хотя характер движения элементов потока в этом случае отнюдь не хаотический (в любой момент времени можно предсказать положение выбранной частицы потока), результат будет тот же, что и в случае молекулярной диффузии, — размывание «поршня». Такой вид диффузии, вызванной неравномерностью поля скоростей, называется тейлоровской диффузией.



Рис. 6.3. Размывание «поршневого» потока при ламинарном течении (тейлоровская диффузия, вызванная неравномерностью поля скоростей):

положение частиц в произвольном сечении; 1 — первоначальное, в момент времени t_1 ; 2, 3 — моменты времени t_2 и t_3 соответственно

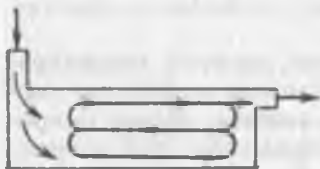


Рис 6.4. Зоны циркуляции в реакторе вытеснения

В проточном реакторе вытеснения наряду с застойными зонами могут иметь место и зоны циркуляции (рис. 6.4), в которых реакционная смесь задерживается намного дольше, чем в ядре потока. Основная масса потока проходит через аппарат быстрее среднего времени пребывания $\bar{t} = V/v = FL/v$, так как идет не по полному сечению аппарата.

Все перечисленные выше причины могут приводить к отклонениям от идеальной структуры потока, и тогда расчет реактора, выполненный на основе математической модели, построенной с учетом допущений об идеальности, окажется неверным.

В теории реакторов разработаны модели, позволяющие учесть неидеальность потока. Модели эти также основываются на некоторых допущениях и поэтому являются в определенной степени приближенными (как и любая модель вообще), однако они значительно более точно описывают реальный процесс, чем модели идеального смешения и идеального вытеснения.

Рассмотрим сначала некоторые модели, позволяющие описать процесс в реакторе с неидеальной гидродинамической обстановкой, а затем кратко проанализируем методы исследования структуры потоков в химических реакторах, позволяющие сделать вывод о применимости той или иной модели.

§ 2. Модели реакторов с неидеальной структурой потоков

Математическая модель реактора с неидеальной структурой потоков должна удовлетворять ряду требований. Во-первых, она должна точнее, чем модели реакторов с идеальной структурой потока, передавать закономерности протекающего химического процесса, в частности,

при моделировании проточных реакторов расчет на основе такой модели должен позволить получить распределение концентраций по объему, приближающееся к реальному. Во-вторых, модель при большей сложности (по сравнению с моделями идеальных реакторов) должна быть такой, чтобы при ее использовании можно было аналитическими или численными методами получить расчетные зависимости, необходимые для определения размеров реактора или решения подобных задач.

Из проведенного (гл. 5, § 3) сравнения проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения следует, что эти типы реакторов описывают два предельных случая распределения концентраций реагентов по объему аппарата (см. рис. 5.6). Поэтому к модели реактора с неидеальной структурой потока можно предъявить еще одно дополнительное требование: при некоторых предельных значениях коэффициентов, входящих в уравнения модели, она должна описывать либо проточный реактор идеального смешения, либо — идеального вытеснения.

При разработке тех или иных моделей следует иметь в виду, что, как правило, теория дает общий вид уравнений математического описания, а числовые коэффициенты этих уравнений, значения которых отличаются один частный случай от другого, должны быть найдены экспериментально. Эти коэффициенты называют параметрами математической модели. Обычно стремятся к тому, чтобы число таких параметров было минимальным. Большое число параметров, с одной стороны, вроде бы делает модель точной (физически), но, однако, при этом возникает опасность появления значительных ошибок, так как чем больше параметров, тем более точный эксперимент нужно поставить, чтобы достаточно верно оценить их. Математические модели неидеальных реакторов могут быть построены на основе двух подходов. Первый основан на мысленной замене реального реактора той или иной комбинацией идеальных аппаратов. Второй подход имеет большее физическое обоснование — при составлении математического описания процесса стремятся учесть те реальные физические явления, происходящие в аппарате, и внести их в уравнения модели с помощью соответствующих математических операторов.

Очевидно, что при первом подходе математическая модель будет представлять собой систему уравнений, объединяющих математические описания нескольких идеальных реакторов. Число уравнений может быть велико, но по структуре они останутся такими же простыми, как и уравнения идеальных моделей. При втором подходе число уравнений может быть меньше, но уравнения более сложные, а следовательно, сложнее и методы их решения.

Наиболее распространенными являются две однопараметрические модели: ячеечная и диффузионная.

Ячеечная модель. В ячеечной модели использован первый подход к описанию реальных реакторов, а именно: реальный аппарат мысленно расчлениают на N последовательно соединенных ячеек идеального

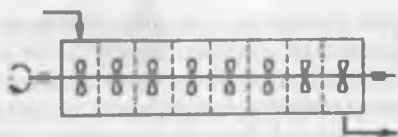


Рис. 6.5. Ячеечная модель

смешения (рис. 6.5). Суммарный объем всех ячеек равен полному объему реактора.

Правомерность такой замены вытекает из сравнения каскада реакторов идеального смешения с единичными реакторами идеального смешения и идеального вытеснения.

Ячеечная модель (модель каскада реакторов идеального смешения) представляет собой, как известно, систему из N уравнений материального баланса по компоненту J (при описании простой реакции), каждое из которых имеет вид

$$\bar{\tau}_i = \frac{V_i}{v} = \frac{c_{J,i-1} - c_{J,i}}{w_{rJ}(c_{J,i})} \quad (6.1)$$

При $N = 1$ уравнение (6.1) описывает, естественно, единичный реактор идеального смешения

$$\bar{\tau} = \frac{V}{v} = \frac{c_{J,0} - c_{J,1}}{w_{rJ}(c_{J,1})}$$

При $N \rightarrow \infty$ и бесконечно малых объемах секций V_i суммарное время пребывания в каскаде из N реакторов можно рассматривать как некоторый предел суммы

$$\bar{\tau}_\Sigma = \sum_{i=1}^N \bar{\tau}_i = \sum_{i=1}^N \frac{-\Delta c_{J,i}}{w_{rJ}(c_{J,i})},$$

где $\Delta c_{J,i} = c_{J,i} - c_{J,i-1}$. Очевидно, что этот предел можно рассматривать как интеграл

$$\bar{\tau}_\Sigma = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \frac{-\Delta c_{J,i}}{w_{rJ}(c_{J,i})} = - \int_{c_{J,0}}^{c_{J,1}} \frac{dc_J}{w_{rJ}(c_J)} \quad (6.2)$$

Сравнивая уравнения (6.2) и (5.4), можно сделать вывод, что при $N \rightarrow \infty$ ячеечная модель (модель каскада реакторов идеального смешения) вырождается в модель проточного реактора идеального вытеснения.

Таким образом, с помощью модели каскада реакторов идеального смешения можно описать предельные гидродинамические режимы. Разумно предположить, что и промежуточный режим (а в любом реальном реакторе гидродинамическая обстановка отвечает именно промежуточному режиму) можно описать с помощью модели каскада реакторов идеального смешения, состоящего из N ячеек, причем, с одной стороны, $N \neq 1$, а с другой — N является конечным числом. Как правило, применение ячеечной модели при $N < 10$ позволяет удовлет-

ворительно описать реальный реактор. На рис. 6.6 показана аппроксимация реального распределения концентрации реагента по длине проточного реактора с помощью ячеечной модели при $N = 6$.

Число ячеек N , заменяющих реальный реактор, и является единственным параметром ячеечной модели. При известном N расчет реактора на основе ячеечной модели по сути дела ничем не отличается от расчета каскада проточных реакторов идеального смешения и представляет собой последовательное решение уравнений математической модели каждой ячейки (секции) идеального смешения.

Однопараметрическая диффузионная модель. Диффузионная модель, как и ячеечная, описывает реальную гидродинамическую обстановку в проточном реакторе как некоторый промежуточный случай между режимами идеального смешения и идеального вытеснения. При построении диффузионной модели в отличие от модели идеального смешения учитывается неравномерность распределения параметров процесса (в частности, концентрации) по объему аппарата. Но неравномерным является и распределение концентрации по длине реактора идеального вытеснения. В отличие от модели идеального вытеснения в диффузионной модели учитывается наличие перемешивания реакционной среды в осевом направлении, вызванное различными видами диффузии. Последнее условие и легло в основу названия модели — диффузионная.

В реальном реакторе неравномерное распределение концентраций и вызванный им диффузионный перенос имеют место как в продольном (осевом), так и в радиальном направлениях. Однако учет и продольной, и радиальной диффузии чрезмерно усложнит уравнения диффузионной модели. Поэтому в первом приближении считают, что в радиальном направлении распределение концентраций равномерное, и диффузия происходит только вдоль оси реактора.

Перенос вещества за счет турбулентной или тейлоровской диффузии может быть описан уравнениями, аналогичными уравнению для молекулярной диффузии, но со своими коэффициентами $D_{\text{турб}}$ и $D_{\text{тепл}}$. Экспериментально разделить различные виды диффузии в реакторе невозможно. Поэтому целесообразно все их объединить одним уравнением с коэффициентом продольной диффузии D_L , который нельзя предсказать заранее теоретически в силу сложной природы этой величины.

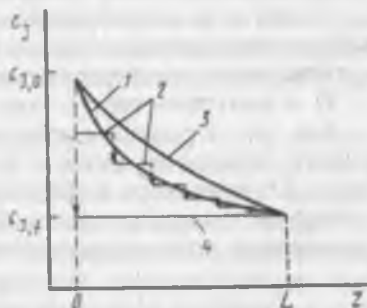


Рис. 6.6. Аппроксимация реального распределения (1) концентрации реагента по длине проточного реактора с помощью ячеечной модели (линия 2). Для сравнения нанесены распределения концентрации по длине реакторов идеального вытеснения (3) и идеального смешения (4)

Коэффициент продольной диффузии D_L и является единственным параметром однопараметрической диффузионной модели.

В случае учета радиальной диффузии путем введения соответствующих операторов с коэффициентом радиальной диффузии D_R реактор будет описываться двухпараметрической диффузионной моделью.

Можно получить уравнение однопараметрической диффузии модели, взяв за основу уравнение материального баланса для элементарного объема проточного реактора (4.10) и упростив его в соответствии со следующими допущениями:

1) как и в модели идеального вытеснения, по сечению реактора, перпендикулярному основному потоку, все условия выравнены, т. е. концентрация, температура меняются только вдоль оси реактора;

2) в аппарате отсутствуют застойные зоны и байпасные потоки.

Как и для реактора идеального вытеснения (см. гл. 5, § 2), конвективный перенос вещества J будет происходить только в направлении оси z . От оператора диффузионного переноса $D \nabla^2 c_J$ также останется только составляющая вдоль оси z . Следовательно, уравнение (4.10) в применении к однопараметрической диффузионной модели примет вид

$$-u_z \frac{\partial c_J}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 c_J}{\partial z^2} - w_{rJ} = \frac{\partial c_J}{\partial \tau}, \quad (6.3)$$

где $u_z = v/F$ — линейная скорость потока в направлении оси реактора.

Уравнение (6.3) описывает нестационарный процесс в реальном реакторе с распределенными параметрами при наличии перемешивания. Гидродинамическая обстановка в аппарате учитывается в этом уравнении двумя первыми членами. Первый член уравнения $u_z (\partial c_J / \partial z)$ характеризует конвективный перенос вещества J с линейной скоростью u_z . В результате протекания химической реакции по длине аппарата устанавливается распределение концентрации данного вещества, описываемое в точке с координатой z производной $\partial c_J / \partial z$. Второй член уравнения $D_L (\partial^2 c_J / \partial z^2)$ описывает осевое перемешивание, интенсивность которого определяется коэффициентом продольной диффузии D_L .

В предельных случаях уравнение (6.3) может быть использовано для описания как реактора идеального вытеснения, так и аппарата идеального смешения.

Действительно, если считать, что выполняется допущение о полном отсутствии осевого перемешивания, то

$$D_L \frac{\partial^2 c_J}{\partial z^2} = 0,$$

и уравнение (6.3) принимает такой же вид, как уравнение (5.15) для реактора идеального вытеснения:

$$-u_z \frac{\partial c_J}{\partial z} - w_{rJ} = \frac{\partial c_J}{\partial \tau}.$$

Если же принять допущения о полном выравнивании концентрации по объему и дискретном скачкообразном изменении концентрации реагента Δc_j на входе в проточный реактор, то в уравнении (6.3) можно будет пренебречь диффузионным оператором $D_L \partial^2 c_j / \partial z^2$ (отсутствует причина для возникновения диффузионных потоков внутри аппарата), а производную $\partial c_j / \partial z$ в первом члене уравнения заменить на отношение конечных разностей, как это было сделано для проточного реактора идеального смешения (см. гл. 5, § 1). Тогда уравнение (6.3) будет совпадать с уравнением (5.10) для проточного реактора идеального смешения, т. е. можно сделать вывод, что сформулированное выше требование о необходимости предельного перехода неидеальных моделей в модели идеального вытеснения или смешения выполняется и для однопараметрической диффузионной модели.

Степень приближения реальной гидродинамической обстановки к одному из идеальных режимов зависит от степени взаимного влияния конвективной и диффузионной составляющей в уравнении материального баланса (6.3). Используя методы теории подобия, можно из дифференциального уравнения (6.3) получить критерий подобия, являющийся мерой относительной эффективности двух физических процессов: конвективного переноса в направлении оси реактора и продольного диффузионного перемешивания

$$\frac{uc/z}{D_L c/z^2} = \frac{uz}{D_L},$$

где u — линейная скорость; z — линейный размер (удобнее его обозначить через L).

Полученный критерий называют диффузионным критерием Пекле

$$Pe = \frac{uL}{D_L} \quad (6.4)$$

иногда его называют также критерием Боденштейна (Bo).

При больших значениях Pe интенсивность конвективного переноса существенно выше интенсивности продольного диффузионного перемешивания. Это имеет место в длинном канале (большие значения L) при высокой линейной скорости или низких значениях коэффициента продольной диффузии D_L . При $Pe \rightarrow \infty$ реактор вырождается в аппарат идеального вытеснения.

При малых числовых значениях Pe (короткий канал, невысокие линейные скорости или большие значения D_L) относительная интенсивность продольного перемешивания превышает интенсивность продольного конвективного переноса. При $Pe \rightarrow 0$ реактор вырождается в аппарат идеального смешения: бесконечно быстрая диффузия приводит к полному и мгновенному выравниванию концентраций.

Расчеты на основе диффузионной модели существенно сложнее, чем расчеты на основе ячеечной модели. Аналитическое решение уравнения диффузионной модели возможно лишь для стационарного реактора при проведении в нем реакции первого порядка, скорость которой является линейной функцией концентрации $w_{rA} = kc_A$. Уравнение диффузионной модели (6.3) примет вид

$$-u_2 \frac{dc_A}{dz} + D_L \frac{d^2 c_A}{dz^2} - kc_A = 0. \quad (6.5)$$

Его удобно представить в безразмерном виде, введя новую переменную $l = z/L$, где L — длина реактора. Тогда $z = lL$, $dz = Ldl$. С учетом соотношения $L/u = V/v = \bar{\tau}$ и выражения (6.4) уравнение (6.5) можно представить в следующем виде:

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 c_A}{dl^2} - \frac{dc_A}{dl} - k\bar{\tau} c_A = 0. \quad (6.6)$$

Для нахождения решения дифференциального уравнения второго порядка (6.6) необходимо задать два граничных

Рис 6.7. Профиль изменения концентрации реагента в проточном реакторе (к выбору граничных условий для решения дифференциального уравнения диффузионной модели)

условия. Анализ граничных условий для диффузионной модели был сделан Данквертсом, и их часто называют граничными условиями Данквертса.

Выбор граничных условий диктуется физической картиной процесса. При $z = 0$ ($l = 0$) происходит дискретное уменьшение концентрации реагента А (рис. 6.7) как следствие имеющего место диффузионного перемешивания*. При конечном значении коэффициента D_L для сечения $z = 0 + 0$ ($l = 0 + 0$), в котором еще не происходит химическая реакция, можно составить уравнение материального баланса

$$vc_{A,0} - vc_A - D_L \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z=0+0} = 0. \quad (6.7)$$

или с учетом безразмерных координат

$$\frac{v}{L} (c_{A,0} - c_A) - \frac{1}{Pe} \left(\frac{dc_A}{dl} \right)_{l=0+0} = 0. \quad (6.8)$$

Это уравнение, позволяющее рассчитать c_A при $z = 0$, и является первым граничным условием.

При $z = L$ ($l = 1$) можно было бы составить аналогичное уравнение. Но это привело бы к тому, что при конечном значении D_L и от-

рицательном значении производной dc_A/dz (по мере увеличения z концентрация c_A уменьшается из-за протекающей химической реакции) концентрация $c_{A,L}$ в выходном потоке была бы выше, чем концентрация в реакторе. Это противоречило бы физическому смыслу, поэтому целесообразно в качестве второго граничного условия в соответствии с физической природой явления (рис. 6.7) принять

$$\left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z=L-0} = 0 \quad (6.9)$$

или

$$\left(\frac{dc_A}{dl} \right)_{l=1-0} = 0. \quad (6.10)$$

Для реакции первого порядка решение дифференциального уравнения (6.6) при граничных условиях (6.8) и (6.10) дает следующий результат:

$$\frac{c_{A,L}}{c_{A,0}} = 1 - x_{A,L} = \frac{4a \exp(Pe/2)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{aPe}{2}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{aPe}{2}\right)}, \quad (6.11)$$

где

$$a = \sqrt{1 + 4k\bar{\tau}Pe}. \quad (6.12)$$

Решение уравнения диффузионной модели для реакций с другими кинетическими закономерностями более сложно. Поэтому, несмотря на то что диффузионная модель позволяет в большей степени приблизиться к реальной физической картине, во многих случаях моделирования реакторов предпочитают пользоваться ячеечной моделью значительно более простой для вычислений*.

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной проработки

1. Как изменится достигаемая в реакторе глубина превращения в том случае, если имеются застойные зоны: а) в реакторе, режим работы которого близок к идеальному смешению; б) в реакторе, режим работы которого близок к идеальному вытеснению?
2. Как изменится глубина превращения реагентов, если в реакторе, режим работы которого близок к идеальному вытеснению, появятся циркуляционные зоны?
3. Объясните причину появления продольного перемешивания в грубчатом реакторе, по которому реакционный поток движется в ламинарном режиме.
4. Какая величина называется параметром модели реактора с неидеальной структурой потока? Проанализируйте достоинства и недостатки однопараметрических моделей по сравнению с многопараметрическими.

* Результаты расчета на основе диффузионной модели зависят от правильного выбора граничных условий дифференциального уравнения. Для ячеечной модели задача расчета сводится, по существу, к решению системы конечно-разностных уравнений.

* Сравните с дискретным скачкообразным изменением концентрации на входе в проточный реактор идеального смешения.

5. Проточный реактор, в котором протекает химическая реакция второго порядка, можно описать ячеечной моделью с параметром $N = 5$. Составьте математическое описание такого реактора, работающего в изотермическом режиме.

6. Что такое продольная диффузия? Как она учитывается в рамках однопараметрической диффузионной модели?

7. Какие допущения делают при составлении математического описания однопараметрической диффузионной модели реактора вытеснения?

8. Составьте уравнение двухпараметрической диффузионной модели проточного реактора, параметрами которой являются коэффициент продольной диффузии D_L и коэффициент радиальной диффузии D_R .

9. Почему для решения уравнения диффузионной модели его обычно сначала приводят к безразмерному виду?

10. Сформулируйте и проанализируйте граничные условия для решения уравнения однопараметрической диффузионной модели.

Глава 7

Распределение времени пребывания в проточных реакторах

Важной характеристикой структуры потока в проточных реакторах является функция распределения времени пребывания. Зная функцию распределения времени пребывания, можно оценить степень отклонения реального реактора от идеальных моделей, определить параметры моделей реакторов с неидеальной структурой потока, в частности ячеечной и диффузионной, а также решить ряд других практических задач.

§ 1. Функции распределения времени пребывания

Как указывалось выше, для проточного реактора время пребывания в аппарате отдельных элементов потока является в общем случае непрерывной случайной величиной, т. е. имеет статистическую природу. Непрерывная случайная величина может быть задана с помощью функций распределения случайной величины. Различают интегральную функцию распределения $F(\tau)$ и дифференциальную функцию, или плотность распределения $f(\tau)$.

Интегральная функция распределения времени пребывания $F(\tau)$ — это объемная доля потока, выходящего из реактора, которая находилась в реакторе в течение времени, меньшего чем τ .

В терминах теории вероятности $F(\tau_i)$ — это вероятность того, что время пребывания потока, вошедшего в реактор при $\tau_0 = 0$, не превысит некоторого значения τ_i :

$$F(\tau_i) = P(\tau \leq \tau_i). \quad (7.1)$$

Свойства этой функции таковы:

при $\tau_2 > \tau_1$

$$F(\tau_2) > F(\tau_1). \quad (7.2)$$

и

$$F(0) = 0; \quad F(\infty) = 1. \quad (7.3)$$

Если τ — непрерывная случайная величина, то $F(\tau)$ — непрерывная функция, и тогда $dF(\tau)$ — это объемная доля выходного потока, время пребывания которой в аппарате находится между значениями τ и $\tau + d\tau$.

Производная $dF(\tau)/d\tau = f(\tau)$ называется дифференциальной функцией распределения или плотностью распределения случайной величины.

Дифференциальные функции распределения характеризуются следующими свойствами:

$$f(\tau) \geq 0, \quad (7.4)$$

$$f(0) = 0, \quad (7.5)$$

$$\int_0^{\infty} f(\tau) d\tau = 1. \quad (7.6)$$

Величина $f(\tau) d\tau$ имеет такой же физический смысл, что и $dF(\tau)$. Например, если τ_1 — какое-то конкретное значение времени пребывания в интервале от τ до $\tau + d\tau$, то

$$f(\tau_1) d\tau = dF(\tau) = P(\tau \leq \tau_1 \leq \tau + d\tau). \quad (7.7)$$

Вероятность того, что время пребывания элементов потока в реакторе находится в конечном интервале от τ_1 до τ_2 , составляет

$$P(\tau_1 \leq \tau \leq \tau_2) = \int_{\tau_1}^{\tau_2} f(\tau) d\tau = \int_{\tau_1}^{\tau_2} dF(\tau) = F(\tau_2) - F(\tau_1). \quad (7.8)$$

Вероятность того, что время пребывания потока в реакторе больше некоторого значения τ , равна $|1 - F(\tau)|$, так как

$$\int_{\tau}^{\infty} f(\tau) d\tau = \int_0^{\infty} f(\tau) d\tau - \int_0^{\tau} f(\tau) d\tau = 1 - F(\tau). \quad (7.9)$$

Среднее время пребывания в реакторе при использовании функций распределения можно рассматривать как математическое ожидание непрерывной случайной величины.

$$M(\tau) = \bar{\tau} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \tau_i P(\tau = \tau_i) = \int_0^{\infty} \tau f(\tau) d\tau. \quad (7.10)$$

§ 2. Экспериментальное изучение функций распределения

Экспериментально функция распределения времени пребывания может быть найдена путем исследования так называемых кривых отклика. Суть этого метода состоит в следующем. На входе в реактор создается некоторое возмущение. Таким возмущением является введение в основной поток вещества (индикатора), отличающегося по

какому-либо свойству (окраске, электрической проводимости, оптической плотности, кислотности, радиоактивности и т.д.) от веществ основного потока. Индикатором должно быть вещество, которое не изменяется и не поглощается в ходе эксперимента (например, за счет химической реакции, адсорбции или осаждения), кроме того, желательно, чтобы точное измерение его концентрации не вызывало затруднений.

Возмущение на входе (входной сигнал) может быть ступенчатым (до момента времени $\tau_0 = 0$ индикатор не вводили в поток, а с момента τ_0 его вводят в постоянном количестве), импульсным (мгновенное введение порции индикатора) или периодическим (например, иметь синус-

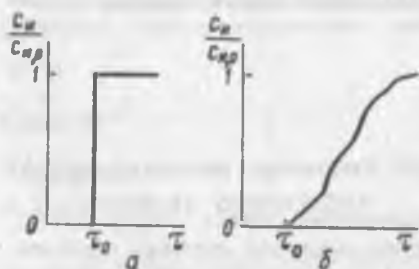


Рис. 7.1. Кривая отклика на входной сигнал ступенчатой (скачкообразной) формы:

а — входной сигнал; б — выходной сигнал

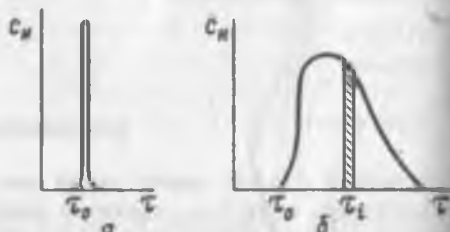


Рис. 7.2. Кривая отклика на входной сигнал импульсной формы:

а — входной сигнал; б — выходной сигнал

соидальный характер). Для получения кривой отклика на входной сигнал (выходного сигнала) измеряют в разные моменты времени концентрацию или количество индикатора в потоке, выходящем из реактора.

Для определения интегральной функции распределения создают входной сигнал ступенчатой (скачкообразной) формы (рис. 7.1). Измеряя в этом случае концентрацию индикатора c_n на выходе в момент времени τ_1 и относя ее к первоначальной концентрации $c_{n,0}$, определим, какая доля потока индикатора появляется в выходном потоке по истечении времени τ_1 , т. е. какая доля потока находилась в проточном аппарате в течение времени, меньшего чем τ_1 . Такая относительная концентрация (безразмерная величина)

$$\frac{c_n(\tau)}{c_{n,0}} = C(\tau) \quad (7.11)$$

изменяется в пределах от 0 до 1 и соответствует интегральной функции распределения $F(\tau)$. Функция $C(\tau)$ обладает теми же свойствами, что и функция $F(\tau)$.

При этом важно отметить, что время пребывания в реакторе индикатора такое же, как и частиц основного потока, помеченных индикатором. Так как величина $C(\tau)$ безразмерная, она одна и та же и для индикатора, и для помеченного этим индикатором потока.

Дифференциальная функция распределения $f(\tau)$ соответствует кривой отклика на сигнал импульсной формы (рис. 7.2). Покажем, что это действительно так.

Пусть в момент времени $\tau_0 = 0$ на входе в проточный реактор импульсно введен индикатор в количестве $n_{и,0}$. В некоторый момент времени τ_i концентрация индикатора на выходе из аппарата составит $c_{и}(\tau_i)$, а произведение $v c_{и}(\tau_i)$, где v — объемный расход, будет равно расходу индикатора в выходном потоке. Если рассмотреть два момента времени τ_i и $\tau_i + d\tau$, отличающиеся между собой на бесконечно малую величину $d\tau$, то произведение $v c_{и}(\tau_i) d\tau$ покажет, какое количество индикатора покинет реактор за промежуток времени от τ_i до $\tau_i + d\tau_i$. Разделив это количество на $n_{и,0}$, получим долю от первоначального количества индикатора, находящегося в реакторе в течение времени от τ_i до $\tau_i + d\tau$: $c_{и}(\tau_i) v d\tau / n_{и,0}$, а, по определению, такая доля равна $dF(\tau)$ или $f(\tau) d\tau$ [см. уравнение (7.7)]. Следовательно,

$$\frac{c_{и}(\tau) v}{n_{и,0}} = f(\tau) = \frac{dF(\tau)}{d\tau} \quad (7.12)$$

Если $v = \text{const}$, а $n_{и,0}$ постоянно по своему смыслу при импульсном введении индикатора, то функция $c_{и}(\tau)$ с точностью до постоянного коэффициента совпадает с функцией $f(\tau)$, что и позволяет экспериментально получить дифференциальную функцию распределения, измеряя во времени концентрацию индикатора.

Как и для интегральной функции распределения, по изменению концентрации индикатора $c_{и}(\tau)$ можно судить о времени пребывания в реакторе частиц потока, помеченных этим индикатором.

Рассмотрим теперь, как выглядят функции распределения для реакторов с идеальной гидродинамической обстановкой (реакторы идеального смешения и идеального вытеснения) и для реакторов, описываемых ячеечной и диффузионной моделями.

§ 3. Функции распределения времени пребывания идеальных и неидеальных проточных реакторов

Реактор идеального смешения. Выведем уравнение, позволяющее рассчитать интегральную функцию распределения $F(\tau)$ для стационарного реактора идеального смешения, а затем дифференцированием этой функции получим дифференциальную функцию распределения $f(\tau)$.

В соответствии с допущениями об идеальности любой элемент потока, вошедший в реактор идеального смешения, может сразу после ввода появиться в любой точке реактора или в потоке, выходящем из реактора. Следовательно, вероятность выхода такого элемента из реактора не зависит от его пути или его истории (длительности пребывания в реакторе). Поэтому вероятность того, что он останется в аппарате дольше, чем в течение времени $\tau + \Delta\tau$, состоит из вероятности

двух взаимно независимых событий: 1) время пребывания в реакторе больше чем τ ; 2) время пребывания в реакторе больше чем $\Delta\tau$.

Вероятность первого события равна $1 - F(\tau)$; вероятность второго $1 - F(\Delta\tau)$. Вероятность одновременного выполнения двух независимых случайных событий равна произведению вероятностей этих событий

$$1 - F(\tau + \Delta\tau) = [1 - F(\tau)] [1 - F(\Delta\tau)] \quad (7.13)$$

или

$$1 - F(\tau + \Delta\tau) = 1 - F(\tau) - F(\Delta\tau) + F(\tau) F(\Delta\tau). \quad (7.14)$$

Так как

$$\Delta F(\tau) = F(\tau + \Delta\tau) - F(\tau), \quad (7.15)$$

то

$$\Delta F(\tau) + F(\tau) F(\Delta\tau) = F(\Delta\tau). \quad (7.16)$$

По определению, $F(\Delta\tau)$ — это объемная доля потока, находящаяся в реакторе в течение времени, меньшего чем $\Delta\tau$. За время $\Delta\tau$ из реактора выйдет реакционная смесь объемом $v\Delta\tau$. Возможность выхода из аппарата одинакова для всех элементов объема реактора идеального смешения. Поэтому

$$F(\Delta\tau) = \frac{v\Delta\tau}{V} = \frac{\Delta\tau}{\bar{\tau}}, \quad (7.17)$$

где $\bar{\tau} = V/v$ — среднее время пребывания.

Подставляя $F(\Delta\tau)$ в уравнение (7.16) при $\Delta\tau$, стремящемся к бесконечно малому приращению $d\tau$, получим дифференциальное уравнение

$$\frac{dF(\tau)}{d\tau} + \frac{1}{\bar{\tau}} F(\tau) = \frac{1}{\bar{\tau}}, \quad (7.18)$$

решение которого может быть найдено при начальном условии

$$F(0) = 0. \quad (7.19)$$

Уравнение (7.18) — дифференциальное уравнение первого порядка с разделяющимися переменными. Представим его в следующем виде:

$$\frac{dF(\tau)}{1 - F(\tau)} = \frac{1}{\bar{\tau}} d\tau. \quad (7.20)$$

После интегрирования уравнения (7.20) получаем

$$-\ln |1 - F(\tau)| = \frac{\tau}{\bar{\tau}} + \ln M, \quad (7.21)$$

После несложных преобразований уравнение (7.21) примет вид

$$1 - F(\tau) = \frac{1}{M} e^{-\tau/\bar{\tau}} \text{ или } F(\tau) = 1 - \frac{1}{M} e^{-\tau/\bar{\tau}}. \quad (7.22)$$

В соответствии с начальным условием (7.19) постоянная интегрирования равна 1 ($M = 1$). Окончательно имеем

$$F(\tau) = 1 - e^{-\tau/\bar{\tau}} \quad (7.23)$$

Плотность распределения времени пребывания $f(\tau)$ может быть получена дифференцированием уравнения (7.23):

$$f(\tau) = \frac{dF(\tau)}{d\tau} = \frac{1}{\bar{\tau}} e^{-\tau/\bar{\tau}} \quad (7.24)$$

На рис. 7.3 представлены интегральная $F(\tau)$ и дифференциальная $f(\tau)$ функции распределения времени пребывания в проточном реакторе идеального смешения.

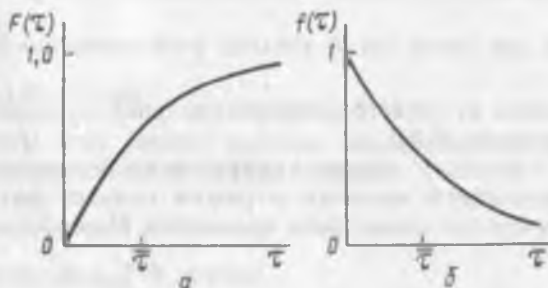


Рис 7.3. Интегральная (а) и дифференциальная (б) функции распределения времени пребывания в проточном реакторе идеального смешения

Реактор идеального вытеснения. При плоском профиле линейных скоростей все частицы должны находиться в реакторе строго одинаковое время, равное среднему времени пребывания $\bar{\tau} = V/v$. Следовательно, для всех $\tau < \bar{\tau}$

$$F(\tau) = 0$$

и для всех $\tau > \bar{\tau}$

$$F(\tau) = 1..$$

Таким образом, интегральная функция распределения $F(\tau)$ для реактора идеального вытеснения — это разрывная функция, имеющая только два значения: 0 и 1 (рис. 7.4, а).

Чтобы получить дифференциальную функцию распределения, нужно продифференцировать $F(\tau)$. Производная разрывной функции является особой функцией, называемой дельта-функцией Дирака $\delta(\tau - \bar{\tau})$ * (рис. 7.4, б). Итак,

$$f(\tau) = \frac{dF(\tau)}{d\tau} = \delta(\tau - \bar{\tau}). \quad (7.25)$$

* δ -Функция Дирака относится к классу обобщенных функций, изучаемых в специальных разделах математики.

δ -Функция обладает особыми свойствами. Функция $\delta(\tau - \bar{\tau})$ равна нулю при всех значениях $\tau < \bar{\tau}$ и $\tau > \bar{\tau}$. При $\tau = \bar{\tau}$

$$\delta(\tau - \bar{\tau}) = \delta(0) = \infty. \quad (7.26)$$

Кроме того, функция $\delta(\tau - \bar{\tau})$ должна удовлетворять условию

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\tau - \bar{\tau}) d\tau = 1. \quad (7.27)$$

Так как отрицательные значения τ не имеют физического смысла, то нижний предел интегрирования в уравнении (7.27) можно заменить на $\tau = 0$. Тогда уравнение

$$\int_0^{\infty} \delta(\tau - \bar{\tau}) d\tau = 1 \quad (7.28)$$

совпадает с одним из свойств дифференциальной функции распределения [см. уравнение (7.6)].

Конечно, δ -функция является определенной идеализацией, как, впрочем, идеализацией является и режим полного вытеснения, для описания которого она может быть применена. Можно представить гра-

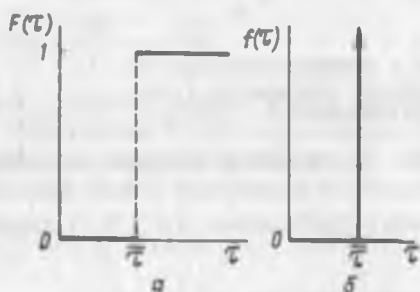


Рис. 7.4. Интегральная (а) и дифференциальная (б) функции распределения времени пребывания в проточном реакторе идеального вытеснения

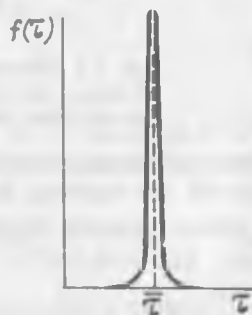


Рис. 7.5. Функция, приближающаяся по свойствам к δ -функции

фик функции, похожей на $\delta(\tau - \bar{\tau})$; он изображен на рис. 7.5. Чем более узкой будет полоска между левой и правой ветвями, тем выше должна быть эта полоска, чтобы ее площадь (т. е. интеграл) сохраняла заданное значение, равное 1. Такой вид, в частности, будет иметь дифференциальная функция распределения времени пребывания для реального трубчатого реактора, гидродинамический режим в котором приближается к идеальному вытеснению.

Каскад реакторов идеального смешения (ячеечная модель). Чтобы определить вид функций распределения для каскада реакторов идеаль-

ного смешения, можно воспользоваться аналогией между функциями распределения и кривыми отклика *.

Функция $F(\tau)$ соответствует зависимости $C(\tau) = c_n(\tau)/c_{n,0}$, получаемой как выходной сигнал на ступенчатый ввод индикатора. Предположим, что в поток, входящий в первый реактор каскада, начиная с момента времени $\tau_0 = 0$, вводится индикатор с постоянной концентрацией $c_{n,0}$. Условия в реакционной системе после ввода индикатора будут нестационарными. Для описания системы можно составить уравнение материального баланса по индикатору с учетом того, что он не расходуется на химическую реакцию. Для N -й секции каскада количество индикатора, входящего в эту секцию за время $d\tau$, определяется как $w_{n,N-1} d\tau$; количество индикатора составит $d(V_N c_n) = V_N dc_n$.

Уравнение материального баланса будет иметь вид

$$v(c_{n,N-1} - c_{n,N}) d\tau = V_N dc_n. \quad (7.29)$$

Если объемы всех секций каскада одинаковы, то среднее время пребывания в каскаде из N секций составит

$$\bar{\tau} = NV_N/v. \quad (7.30)$$

а соответственно для N -й секции

$$\bar{\tau}_N = \bar{\tau}/N = V_N/v. \quad (7.31)$$

С учетом уравнения (7.31) уравнение (7.29) можно представить в виде

$$\frac{dc_n}{d\tau} + \frac{N}{\bar{\tau}} c_n = \frac{N}{\bar{\tau}} c_{n,N-1}. \quad (7.32)$$

Последовательно решая это уравнение сначала для первой секции каскада при начальном условии: $c_n = 0$, если $\tau = 0$, а затем для каждой последующей секции, можно получить зависимость $c_n(\tau)$, а следовательно, и вид интегральной функции распределения как ряд:

$$F(\tau) = \frac{c_n(\tau)}{c_{n,0}} = 1 - e^{-N\theta} \left[1 + N\theta + \frac{1}{2!} (N\theta)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!} (N\theta)^{N-1} \right], \quad (7.33)$$

где $\theta = \tau/\bar{\tau}$.

На рис. 7.6 представлены интегральные функции распределения для каскада реакторов идеального смешения из N одинаковых секций (ячеечной модели проточного реактора с параметром N) для различных значений N .

* Используя этот подход, можно получить и вид функции распределения для единичного реактора идеального смешения.

Дифференцированием функции $F(\tau)$ можно получить дифференциальную функцию распределения

$$f(\tau) = \frac{N^N}{(N-1)!} \theta^{N-1} \exp(-N\theta). \quad (7.34)$$

На рис. 7.7 показаны дифференциальные функции распределения для ячеечной модели при разных значениях N . При рассмотрении ячеечной модели было указано, что проточные реакторы идеального сме-

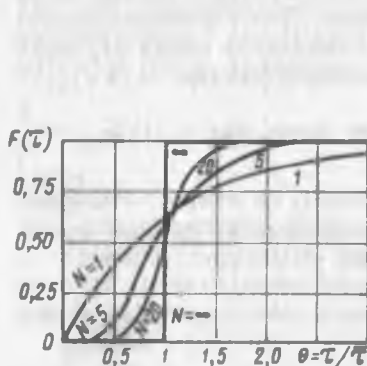


Рис. 7.6 Интегральные функции распределения времени пребывания для ячеечной модели при различных значениях N

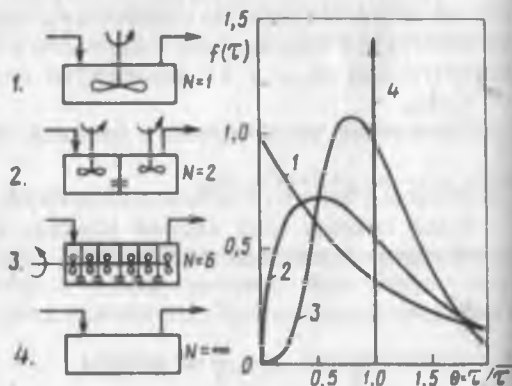


Рис. 7.7. Дифференциальные функции распределения времени пребывания для ячеечной модели при различных значениях N

шения и идеального вытеснения могут быть описаны этой моделью. Действительно, при $N = 1$ уравнение (7.31) переходит в уравнение (7.24) для реактора идеального смешения, а при $N \rightarrow \infty \lim f(\tau) = \delta(\tau - \bar{\tau})$, т. е. совпадает с функцией распределения для реактора идеального вытеснения.

Таким образом, если экспериментально найдена кривая отклика для реактора с реальным гидродинамическим режимом, то, сопоставив ее с расчетными кривыми для ячеечной модели, можно определить параметр модели N .

Следует иметь в виду, что при использовании ячеечной модели для расчетов реальных химических реакторов необходимо, чтобы определение параметра N по кривой отклика проводилось в аппарате, подобном по гидродинамическим условиям рассчитываемому реактору.

Диффузионная модель. Вывод функций распределения времени пребывания для реакторов, описываемых однопараметрической диффузионной моделью, как и в случае ячеечной модели, также основан на расчете концентрации индикатора на выходе из реактора. Для этого

необходимо решить дифференциальное уравнение диффузионной модели в нестационарном режиме без учета химической реакции:

$$\frac{\partial c_n}{\partial \tau} = -u \frac{\partial c_n}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 c_n}{\partial z^2} \quad (7.35)$$

Введя безразмерную концентрацию $c = c_n / c_{n,0}$, безразмерное время $\theta = \tau / \tau$ и безразмерную координату $l = z / L$, и с учетом того, что $\tau = L^2 / D_L = L / u$, представим уравнение (7.35) в безразмерном виде

$$\frac{u}{L} \cdot \frac{\partial c}{\partial \theta} = - \frac{u}{L} \cdot \frac{\partial c}{\partial l} + D_L \frac{\partial^2 c}{L^2 \partial l^2}$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = - \frac{\partial c}{\partial l} + \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} \quad (7.36)$$

Окончательное решение уравнения (7.36) будет иметь вид

$$c = \frac{c_{n,L}}{c_{n,0}} = \left(\frac{Pe}{\pi \theta} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{Pe (1 - \theta)^2}{4 \theta} \right] \quad (7.37)$$

На рис. 7.8 приведены дифференциальные функции распределения $f(\tau)$ для диффузионной модели при различных значениях критерия Пекле. Из сравнения рис. 7.7

и 7.8 видно, что функция распределения для ячеечной модели при $N = 1$ практически совпадает с кривой распределения для диффузионной модели при $Pe \rightarrow 0$, а при больших N — с кривыми, для которых $Pe \gg 1$. Этот результат вполне естествен, так как и диффузионная и ячеечная модели являются лишь разными приближениями одного и того же реального процесса.

Можно показать, что между функциями распределения ячеечной и однопараметрической диффузионной моделей имеется определенное соответствие. Если $uL/D_L = Pe > 10$, то выполняется приближенное равенство

$$N \approx \frac{1}{2} Pe \frac{L}{d} \quad (7.38)$$

где L — длина; d — диаметр реактора.

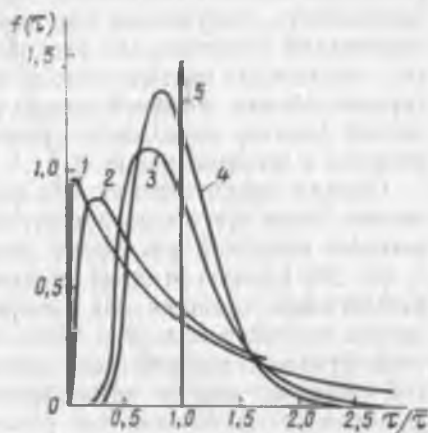


Рис 7.8 Дифференциальные функции распределения времени пребывания для диффузионной модели при различных значениях параметра $Pe = uL/D_L$: 1 — $Pe = 0,1$; 2 — $Pe = 1$; 3 — $Pe = 10$; 4 — $Pe = 17,8$; 5 — $Pe \rightarrow \infty$

§ 4. Применение функций распределения времени пребывания при расчете химических реакторов

Области использования функций распределения времени пребывания при расчете химических реакторов достаточно обширны. Если известен аналитический вид функции распределения, например функции $f(\tau)$, то тогда для расчета среднего времени пребывания $\bar{t}$ в проточном реакторе можно, как указывалось выше, использовать уравнение (7.10), где вместо t под знаком интеграла будет стоять функциональная зависимость, полученная при решении дифференциального уравнения химической кинетики для реакции с известным механизмом (принимаяют, что каждая частица потока находится внутри некоторого элементарного объема, который можно условно рассматривать как периодический реактор идеального смешения, время проведения химической реакции в котором равно τ).

Однако аналитический вид функции распределения не всегда известен. Чаще всего в результате экспериментов на модели, гидродинамически подобной реальному реактору, получают кривую отклика $c_A(\tau)$. Эту кривую отклика, с одной стороны, можно сопоставить с теоретическими кривыми для ячеечной или диффузионной модели, определить параметр модели и тогда использовать функции распределения типа функций, выраженных уравнениями (7.33), (7.34), (7.37). С другой стороны, можно использовать найденные дискретные значения функции распределения для различных моментов времени и заменить интеграл для определения среднего значения некоторой случайной величины интегральной суммой. Например, если известны дискретные значения дифференциальной функции распределения $f(\tau_i)$ в различные моменты времени τ_i , то среднее значение концентрации реагента на выходе из проточного неидеального реактора $\bar{c}_A$ можно определить по уравнению

$$\bar{c}_A = \int_0^{\infty} c_A f(\tau) d\tau = \sum_i c_A(\tau_i) f(\tau_i) \Delta\tau, \quad (7.39)$$

где c_A — текущая концентрация, определяемая в условиях периодического реактора идеального смешения.

Рассмотрим такой путь использования кривых отклика для расчета реакторов на конкретных примерах.

Пример 7.1. Для исследования структуры потока в проточном реакторе, в который подают реакционный поток с объемным расходом v , проведен опыт с импульсным вводом индикатора (трассера). При измерении концентрации индикатора на выходе из реактора получены следующие результаты:

Время от им- пульсного ввода индикатора, с . . .	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Концентрация индикатора c_A , усл. ед.	0	0	0,5	2,4	5,6	8,5	10,4	9,6	6,7	3,8	2,0	0,6	0

Эти же данные представлены на рис. 7.9.

Составить таблицу значений дифференциальной функции распределения времени пребывания.

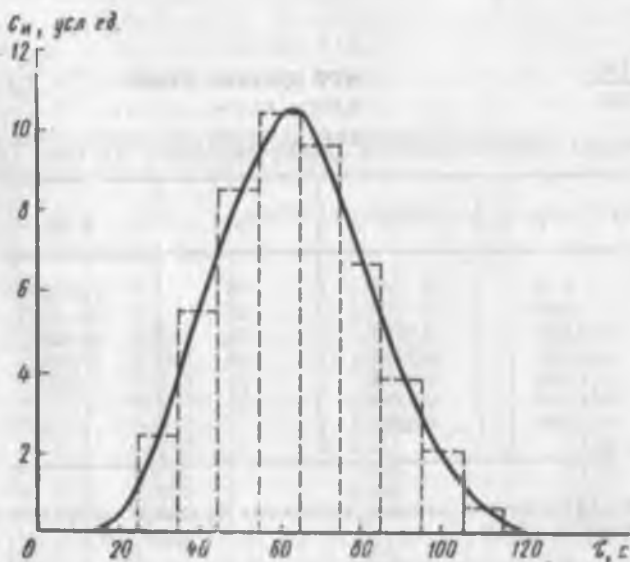


Рис. 7.9. Кривая отклика на импульсный ввод индикатора в проточный реактор (к примеру 7.1)

Решение. Значения дифференциальной функции распределения $f(\tau_i)$ по кривой отклика на импульсный ввод индикатора могут быть рассчитаны по уравнению (7.12):

$$f(\tau_i) = \frac{c_{ин}(\tau_i) v}{n_{и.в.}}$$

Чтобы определить значение $n_{и.в.}$ можно, предварительно выбрав небольшой интервал $\Delta\tau$, определить количество индикатора, выходящего из реактора в различные моменты времени,

$$n_{и}(\tau) = c_{ин}(\tau) v \Delta\tau$$

и затем провести их суммирование

$$n_{и.в.} = \sum_i c_{ин}(\tau_i) v \Delta\tau.$$

Учитывая в сумме те значения τ_i , для которых $c_{ин}(\tau_i)$ отлично от нуля. (Строго $n_{и.в.}$ можно определить как интеграл $\int_0^{\infty} c_{ин}(\tau) v d\tau$). Тогда

$$f(\tau_i) = \frac{c_{ин}(\tau_i) v}{\sum_i c_{ин}(\tau_i) v \Delta\tau} = \frac{c_{ин}(\tau_i)}{\sum_i c_{ин}(\tau_i) \Delta\tau} = \frac{c_{ин}(\tau_i)}{\Delta\tau \sum_i c_{ин}(\tau_i)}$$

Выберем в качестве $\Delta\tau$ интервал времени, приведенный в исходных экспериментальных данных, т. е. $\Delta\tau = 10$ с. Тогда получим

$$\sum_i c_{in}(\tau_i) = 50,0; \quad \Delta\tau \sum_i c_{in}(\tau_i) = 500$$

и

$$f(\tau_i) = \frac{c_{in}(\tau_i)}{500}$$

Ниже приведена таблица значений дифференциальной функции распределения

τ_i	$f(\tau_i)$	τ_i	$f(\tau_i)$
0	0	70	0,0192
10	0	80	0,0132
20	0,0010	90	0,0076
30	0,0048	100	0,0040
40	0,0112	110	0,0012
50	0,0170	120	0
60	0,0208		

Как видно из приведенных данных, найденная функция распределения удовлетворяет уравнению (7.6):

$$\int_0^\infty f(\tau) d\tau \approx \sum_i f(\tau_i) \Delta\tau = \Delta\tau \sum_i f(\tau_i) = 1.$$

Пример 7.2. В проточном реакторе, гидродинамическая обстановка в котором характеризуется дифференциальной функцией распределения, найденной в примере 7.1, проводят жидкофазную реакцию второго порядка $2A \rightarrow R + S$, описываемую кинетическим уравнением $w_{rA} = 0,0082 c_A^2 / (\text{кмоль} \cdot \text{с})$. Начальная концентрация реагента А составляет $c_{A,0} = 2 \text{ кмоль/м}^3$. Реагенты подаются в реактор с тем же объемным расходом v , что и в опыте с индикатором.

Определить достигаемую в аппарате степень превращения вещества А.

Решение. Определим среднее значение концентрации c_A на выходе из реактора, используя уравнение (7.39):

$$\bar{c}_A = \sum_i c_A(\tau_i) f(\tau_i) \Delta\tau.$$

Для расчета по этому уравнению нужно знать вид зависимости $c_A(\tau_i)$, который может быть получен из уравнения материального баланса периодического реактора идеального смешения

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2.$$

Получаем

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = k\tau.$$

откуда

$$c_A = \frac{c_{A,0}}{1 + k\tau c_{A,0}}$$

Итак

$$\bar{c}_A = \sum_i \frac{c_{A,0}}{1 + k\tau_i c_{A,0}} f(\tau_i) \Delta\tau.$$

Данные, необходимые для расчета, приведены в таблице.

τ_i	$f(\tau_i)$	$c_A(\tau_i) = c_{A0} / (1 + k\tau_i c_{A0})$	$c_A(\tau_i) f(\tau_i) \Delta\tau$
0	0	2,000	0
10	0	1,718	0
20	0,0010	1,506	0,015
30	0,0048	1,340	0,064
40	0,0112	1,208	0,135
50	0,0170	1,099	0,187
60	0,0208	1,008	0,210
70	0,0192	0,931	0,179
80	0,0132	0,865	0,114
90	0,0076	0,808	0,061
100	0,0040	0,758	0,030
110	0,0012	0,713	0,009
120	0	0,674	0

В результате расчета получаем $\bar{c}_A = 1,004$ кмоль/м³, тогда степень превращения равна

$$x_A = \frac{2,0 - 1,004}{2,0} = 0,498.$$

Применение функций распределения времени пребывания при расчете реакторов с сегрегированными потоками. В несегрегированном состоянии жидкость представляет собой свободные индивидуальные молекулы, движущиеся в различные стороны, сталкивающиеся и смешивающиеся со всеми другими молекулами данной жидкости (такое состояние называют микросостоянием).

В сегрегированном состоянии жидкость состоит из глобул, каждую из которых можно рассматривать как своеобразный периодический микрореактор (это состояние называют макросостоянием жидкости).

Состояние реакционной системы, когда она состоит из огромного числа глобул, каждая из которых содержит очень большое число молекул, называют сегрегированным. Внешняя оболочка глобулы позволяет сохранять ее индивидуальность. Сегрегированным является поток твердого зернистого материала, где каждое зерно можно рассматривать как отдельную глобулу. Глобулы можно обнаружить

где $ei(1/k\tau_{\Sigma,0})$ — интегральная показательная функция, значения которой табулированы (приводятся в таблицах определенных интегралов).

На рис. 7.11 сравниваются характеристики проточных реакторов идеального смешения при прохождении через них жидкости в микро- и макросостоянии для реакции первого и второго порядков.

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной проработки

1. Сформулируйте основные свойства интегральной и дифференциальной функций распределения времени пребывания реагентов в проточном реакторе.

2. Докажите, что кривая отклика на ступенчатый ввод индикатора в проточный реактор совпадает с интегральной функцией распределения времени пребывания.

3. Докажите, что кривая отклика на импульсный ввод индикатора в проточный реактор совпадает с дифференциальной функцией распределения времени пребывания.

4. Составьте уравнение материального баланса по индикатору для нестационарного реактора идеального смешения и, используя это уравнение, получите интегральную функцию распределения времени пребывания.

5. Рассчитайте среднюю концентрацию реагента А на выходе из двух последовательно соединенных реакторов идеального смешения, используя дифференциальную функцию распределения для каскада реакторов идеального смешения (принять, что в реакторах протекает реакция первого порядка).

6. Для условий примера 7.2 рассчитайте среднее время пребывания в проточном реакторе, гидродинамическая обстановка в котором характеризуется функцией распределения $f(\tau)$, рассчитанной в примере 7.1. Сравните найденное среднее время пребывания τ для проточных реакторов идеального смешения и вытеснения.

Глава 8

Теплоперенос в химических реакторах

Характер распределения температуры в химическом реакторе чрезвычайно важен при анализе протекающих в нем процессов, так как температура — один из основных параметров технологического режима. Во-первых, от температуры зависят состояние химического равновесия и предельно достижимая степень превращения реагентов (равновесная). Во-вторых, от температуры зависит скорость химических реакций. Кроме того, от температуры зависит селективность при проведении сложных реакций. Изменение температуры может привести к переходу гетерогенного процесса из кинетической области в диффузионную или наоборот. Нарушение равномерного распределения температуры в реакторе может привести к локальным перегревам, нежелательным побочным явлениям и т.д.

Изменение температуры в реакторе в целом или изменение распределения температуры по объему реактора происходит вследствие протекающих в нем процессов, сопровождающихся выделением или по-

глощением теплоты, а также за счет теплообмена реактора с окружающей средой.

Существенное влияние на характер распределения температуры оказывает гидродинамическая обстановка в аппарате. Например, в реакторе идеального смешения, в силу допущений об идеальности (см. гл. 5, § 1), все параметры процесса, в том числе и температура в данный момент времени одинаковы в любой точке реактора. Напротив, в реакторе вытеснения температура может быть разной в разных точках аппарата. Интенсивность перемешивания влияет и на интенсивность теплообмена в аппарате.

Учет всех тепловых явлений осуществляется при составлении теплового баланса химического реактора.

§ 1. Уравнение теплового баланса.

Тепловые режимы химических реакторов

В уравнении теплового баланса учитываются все тепловые потоки, входящие в реактор и выходящие из него. Такими потоками являются: $Q_{вх}$ — физическая теплота реакционной смеси, входящей в элементарный объем, для которого составляется баланс (входной поток); $Q_{вых}$ — физическая теплота реакционной смеси, покидающей элементарный объем (выходной поток); $Q_{х.р}$ — теплота химической реакции (знак теплового эффекта зависит от того, происходит ли выделение или поглощение теплоты в результате химической реакции); $Q_{т.о}$ — теплота, расходуемая на теплообмен с окружающей средой (в зависимости от соотношения температур в реакторе и в окружающей среде или в теплообменном устройстве этот поток может быть также направлен и в объем и из него); $Q_{ф.пр}$ — теплота фазовых превращений.

Для стационарного режима работы реактора алгебраическая сумма всех тепловых потоков равна нулю:

$$Q_{вх} - Q_{вых} \pm Q_{х.р} \pm Q_{т.о} \pm Q_{ф.пр} = 0. \quad (8.1)$$

В нестационарном режиме происходит положительное или отрицательное накопление теплоты в элементарном объеме:

$$Q_{вх} - Q_{вых} \pm Q_{х.р} \pm Q_{т.о} \pm Q_{ф.пр} = Q_{нак}. \quad (8.2)$$

Уравнения (8.1) и (8.2) являются общими уравнениями теплового баланса химического реактора. Конкретный вид уравнения теплового баланса зависит от вида теплового режима и гидродинамической обстановки в реакторе. Различают несколько видов тепловых режимов химических реакторов. Рассмотрим различные тепловые режимы реакторов, в которых не происходит фазовых превращений.

Изотермический режим характеризуется тем, что температура реакционной смеси, входящей в реактор, равна температуре в реакторе и температуре смеси, покидающей реактор. Это возможно, если выделение или поглощение теплоты в результате химической реакции полностью компенсируется теплообменом с окружающей сре-

дой. Для стационарного изотермического режима при постоянстве физических свойств системы можно записать:

$$Q_{\text{вх}} = Q_{\text{вых}}. \quad (8.3)$$

$$|Q_{\text{х.р}}| = |Q_{\text{т.о}}|. \quad (8.4)$$

Адиабатический режим характеризуется полным отсутствием теплообмена с окружающей средой. В этом случае вся теплота химической реакции полностью расходуется на нагрев или охлаждение реакционной смеси. Для стационарного адиабатического режима

$$|Q_{\text{вх}} - Q_{\text{вых}}| = |Q_{\text{х.р}}|. \quad (8.5)$$

Промежуточный режим характеризуется тем, что частично теплота химической реакции расходуется на изменение теплосодержания (нагрев или охлаждение) реакционной смеси, частично — на теплообмен с окружающей средой. Этот режим наиболее часто встречается в реальных химических реакторах. Промежуточный тепловой режим описывается полным уравнением теплового баланса (8.1).

В гл. 5 и 6 были рассмотрены математические модели изотермических реакторов. Для расчетов на основе этих моделей, как правило, достаточно лишь уравнения материального баланса. При расчете неизотермического реактора необходимо совместно решить систему уравнений материального и теплового балансов, из которых первое учитывает изменение количества вещества, а второе — изменение количества теплоты при протекании химического процесса.

Ниже рассматриваются особенности составления математических моделей и расчетов на их основе для неизотермических реакторов с различной гидродинамической обстановкой.

§ 2. Проточный реактор идеального смешения в неизотермическом режиме

При составлении балансовых уравнений в качестве элементарного объема для реактора идеального смешения принимают полный реакционный объем V . Тепловые потоки за элементарный промежуток времени dt для объема V составят:

$$Q_{\text{вх}} = v_0 c_p \rho_0 T_0 dt, \quad (8.6)$$

$$Q_{\text{вых}} = w c_p \rho T dt, \quad (8.7)$$

$$Q_{\text{х.р}} = \Delta H V w_{\text{г}} dt, \quad (8.8)$$

$$Q_{\text{т.о}} = K_{\text{т}} F_{\text{т.о}} \Delta T_{\text{т.о}} dt, \quad (8.9)$$

где c_p — средняя теплоемкость реакционной смеси; ρ — средняя плотность реакционной смеси; ΔH — тепловой эффект реакции, отнесенный к 1 моль реагента; $K_{\text{т}}$ — коэффициент теплопередачи; F — поверхность теплообмена с окружающей средой; $\Delta T_{\text{т.о}}$ — движущая сила теплообмена (средняя разность температур в реакторе и внешней среде, с которой происходит теплообмен); индексом «0» отмечены

величины, относящиеся к входному потоку, величины без индекса относятся к реакционной смеси, находящейся в реакторе в данный момент времени или выходящей из него.

Накопление теплоты в реакторе за время dt равно изменению тепло-содержания реакционной смеси:

$$Q_{\text{нак}} = d(V\rho c_p T). \quad (8.10)$$

С учетом уравнений (8.2), (8.6) — (8.10) уравнение теплового баланса для нестационарного режима будет иметь вид

$$v_0 c_{p,0} \rho_0 T_0 dt - v c_p \rho T dt - \Delta H w_{rA} V dt \pm K_T F_{T,0} \Delta T_{T,0} dt = d(V\rho c_p T) \quad (8.11)$$

или

$$v_0 c_{p,0} \rho_0 T_0 - v c_p \rho T - \Delta H w_{rA} V \pm K_T F_{T,0} \Delta T_{T,0} = V \frac{d(\rho c_p T)}{dt}. \quad (8.12)$$

В стационарном режиме правая часть уравнения (8.12) равна нулю. Если также принять, что $v_0 = v$ и пренебречь изменением средней теплоемкости и плотности реакционной смеси при изменении состава и температуры*, то для стационарного режима можно записать

$$v c_p \rho (T_0 - T) - \Delta H w_{rA} V \pm K_T F_{T,0} \Delta T_{T,0} = 0. \quad (8.13)$$

Математическая модель неизотермического реактора идеального смешения кроме уравнения теплового баланса (8.13) включает уравнение материального баланса:

$$(c_{A,0} - c_A) - w_{rA} V = 0. \quad (8.14)$$

Уравнения (8.13) и (8.14) взаимосвязаны: в оба входит в качестве составной части функция $w_{rA}(c_A, T)$. Скорость химической реакции w_{rA} зависит и от концентрации реагентов (степени превращения), и от температуры. Чем выше температура, тем выше скорость реакции и, следовательно, тем большая степень превращения должна достигаться при том же среднем времени пребывания τ . Но рост степени превращения автоматически должен приводить к понижению скорости реакции. В проточном реакторе заданного объема устанавливаются степень превращения и температура, которые одновременно должны удовлетворять и уравнению (8.13), и уравнению (8.14).

При совместном решении уравнений (8.13) и (8.14) при заданных $\tau = V/v$ и начальной температуре T_0 можно определить значения x_A и T , удовлетворяющие этим уравнениям. Ниже рассмотрен анализ возможных решений уравнений материального и теплового балансов сначала для адиабатического реактора идеального смешения, затем для реактора идеального смешения с внешним теплообменом. На основании этого анализа можно сделать вывод о том, какие условия проведения процесса нужно выбрать для достижения высокой степени превращения реагентов.

* Такое допущение возможно, если диапазон изменения температур $(T_0 \div T)$ невелик и в реакционной системе не происходит фазовых превращений.

Совместное решение уравнений материального и теплового балансов для стационарного адиабатического реактора идеального смешения. Математическая модель проточного адиабатического реактора идеального смешения представляет собой систему уравнений материального и теплового балансов:

$$\begin{cases} v(c_{A,0} - c_A) - w_{rA} V = 0, \\ v c_p \rho (T_0 - T) - \Delta H w_{rA} V = 0. \end{cases} \quad (8.15)$$

Определим с помощью этой системы уравнений степень превращения x_A и температуру T , достигаемые в реакторе. Различные частные решения зависят от конкретного вида кинетического уравнения $w_{rA} = w_{rA}(c_A, T)$ реакции, протекающей в аппарате. Рассмотрим решения для реакций с наиболее простой кинетикой: необратимой реакции первого порядка $A \rightarrow R$ и обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$, так как в этих случаях все математические выкладки проще.

Предварительно преобразуем систему уравнений (8.15). В уравнении материального баланса заменим изменение концентраций $(c_{A,0} - c_A)$ равным ему соотношением $c_{A,0} x_A$. Упростим уравнение теплового баланса, исключив из него скорость реакции w_{rA} . Для этого воспользуемся уравнением материального баланса, в соответствии с которым $w_{rA} V = v(c_{A,0} - c_A) = v c_{A,0} x_A$. Тогда уравнение теплового баланса примет вид $v c_p \rho (T_0 - T) - \Delta H v c_{A,0} x_A = 0$. После сделанных преобразований систему уравнений (8.15) запишем следующим образом:

$$v c_{A,0} x_A - w_{rA} V = 0, \quad (8.16)$$

$$c_p \rho (T_0 - T) - \Delta H c_{A,0} x_A = 0. \quad (8.17)$$

Необратимая реакция первого порядка. Кинетическое уравнение необратимой реакции первого порядка имеет вид

$$w_{rA} = k c_A = k c_{A,0} (1 - x_A) = k_0 \exp(-E/RT) c_{A,0} (1 - x_A). \quad (8.18)$$

Подставим его в уравнение (8.16):

$$v c_{A,0} x_A - k_0 \exp(-E/RT) c_{A,0} (1 - x_A) V = 0. \quad (8.19)$$

Для определения степени превращения x_A и температуры T в реакторе уравнение материального баланса (8.19) нужно решить совместно с уравнением теплового баланса (8.17). Аналитическое решение этой системы уравнений затруднено из-за того, что температура T входит в уравнения и в виде линейного члена, и в составе комплекса, являющегося показателем экспоненциальной функции. Такие уравнения являются трансцендентными, и для их решения применяют численные методы.

Решим систему уравнений (8.17) и (8.19) графическим методом. Для этого запишем оба уравнения в виде зависимостей $x_A(T)$, построим графики этих зависимостей и найдем точки их пересечения, удовлет-

воряющие одновременно обоим уравнениям, т. е. являющиеся решением системы.

В уравнении теплового баланса (8.17) зависимость между x_A и T является линейной *:

$$x_A = \frac{c_{p,p}}{c_{A,0} \Delta H} (T_0 - T). \quad (8.20)$$

Эта прямая линия пересекает ось температур в точке $T = T_0$ и имеет угловой коэффициент:

$$b = -\frac{c_{p,p}}{c_{A,0} \Delta H}. \quad (8.21)$$

Знак углового коэффициента зависит от знака теплового эффекта, он отрицателен для эндотермических реакций, у которых $\Delta H > 0$ (рис. 8.1, а), и положителен для экзотермических реакций (рис. 8.1, б). Крутизну угла наклона можно изменить, меняя начальную концентрацию $c_{A,0}$. Если принять, что $x_A = 1$ (т. е. реакция прошла до конца), то из уравнения (8.20) получим

$$T_0 - T_{x_A=1} = \Delta T_{ад} = \frac{c_{A,0} \Delta H}{c_{p,p}}. \quad (8.22)$$

Величина $\Delta T_{ад}$ — максимальное изменение температуры реакционной смеси, возможное в адиабатических условиях, или адиабатическое изменение температуры (для экзотермических реакций, например, адиабатический разогрев). Уравнение (8.20) с учетом $\Delta T_{ад}$ можно записать так:

$$x_A = \frac{T_0}{\Delta T_{ад}} - \frac{1}{\Delta T_{ад}} T. \quad (8.23)$$

Вид зависимости $x_A(T)$, соответствующей уравнению материального баланса (8.19), зависит от типа кинетического уравнения реакции. Для необратимой реакции первого порядка (эндотермической и экзо-

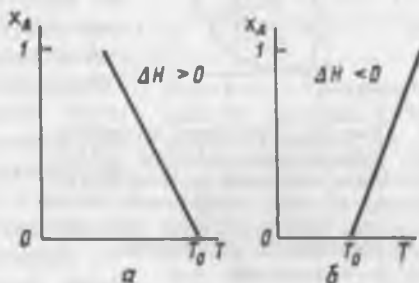


Рис. 8.1. Уравнение теплового баланса реактора идеального смешения в координатах x_A — T для эндотермической (а) и экзотермической (б) реакций

* При этом необходимо помнить, что было принято допущение о независимости $c_{p,p}$ и ΔH от температуры. Учет слабой температурной зависимости этих величин приведет к некоторому отклонению от линейности.

термической) уравнение материального баланса (8.19) можно представить в следующем виде (с учетом того, что $V/v = \bar{\tau}$):

$$x_A = \frac{1}{\frac{1}{k\bar{\tau}} + 1} = \frac{1}{\frac{1}{k_0\bar{\tau}} \exp(E/RT) + 1} \quad (8.24)$$

Уравнение (8.24) описывает монотонно возрастающую функцию $x_A(T)$. При низких температурах, когда кинетическая энергия молекул существенно ниже энергии активации (об этом можно судить, сравнивая энергию E и RT), $x_A \rightarrow 0$. При высоких температурах, когда ве-

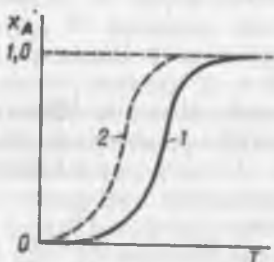


Рис. 8.2. Уравнение материального баланса реактора идеального смешения в координатах x_A-T для необратимой реакции первого порядка при среднем времени пребывания:

1 — $\bar{\tau}_1$; 2 — $\bar{\tau}_2 > \bar{\tau}_1$

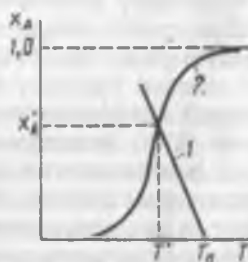


Рис. 8.3. Графическое решение системы уравнений теплового (1) и материального (2) балансов для адиабатического реактора идеального смешения при проведении в нем необратимой эндотермической реакции

личины E и RT имеют одинаковый порядок, числовое значение $\exp(-E/RT)$ невелико. Так как предэкспоненциальный множитель $k_0 \approx 10^9 \div 10^{13}$, то в этом случае $x_A \rightarrow 1$.

Таким образом, график функции (8.24) — кривая без экстремумов (рис. 8.2, кривая 1), при низких температурах асимптотически приближающаяся к нулю, при высоких — к единице, а при «средних» температурах имеющая одну точку перегиба (ее координаты можно получить, приравняв нулю производную d^2x_A/dT^2).

Положение среднего участка кривой относительно оси температур можно изменить, увеличив или уменьшив среднее время пребывания в реакторе $\bar{\tau}$ ($\bar{\tau} = V/v$). Из уравнения (8.24) следует, что увеличение $\bar{\tau}$ при тех же температурах приведет к росту x_A (рис. 8.2, кривая 2).

Решение системы уравнений материального и теплового балансов имеют несколько различающийся вид для эндо- и экзотермических необратимых реакций. В случае проведения в адиабатическом реакторе идеального смешения необратимой эндотермической реакции графики функций (8.23) и (8.24) имеют лишь одну точку пересечения (рис. 8.3). Координаты этой точки (x_A' , T') и являются решением системы уравне-

ний; если в адиабатический реактор идеального смешения заданного объема V подают исходный реагент A , имеющий концентрацию $c_{A,0}$ с объемным расходом v и при начальной температуре T_0 , то необратимая эндотермическая реакция будет протекать в аппарате при температуре T и при этом будет достигаться степень превращения x_A .

Если в адиабатическом реакторе проводят необратимую экзотермическую реакцию, то система уравнений материального и теплового балансов может иметь как одно, так и несколько решений, отвечающих стационарному режиму.

Из рис. 8.4 видно, что графики функций (8.23) и (8.24) имеют только одну точку пересечения, если начальная температура T_0 реакционного потока будет сравнительно низкой (например, T_{10}) или сравнительно высокой (например, T_{30}). При этом оказывается, что при подаче реагентов в реактор с низкой начальной температурой T_{10} процесс будет протекать при температуре, мало отличающейся от T_{10} , а достигаемая степень превращения (ордината точки A на рис. 8.4) также будет очень низка. Более выгодным является режим работы реактора, соответствующий начальной температуре T_{30} . В этом случае также имеется лишь одна точка пересечения графиков (точка E), т. е. одно решение системы уравнений, но оно соответствует высокой степени превращения, почти равной единице.

Если же реагенты подавать в реактор с начальной температурой T_{20} , то линии, соответствующие уравнениям материального и теплового балансов, пересекаются трижды, т. е. координаты точек B, C, D являются возможными решениями системы уравнений, составляющей математическую модель адиабатического реактора идеального смешения.

В таких случаях говорят о множественности стационарных состояний реактора. При этом возникает дополнительная проблема устойчивости рассматриваемых стационарных состояний. Вопрос об устойчивости рассматривается в § 5 данной главы.

Обратимая реакция первого порядка. Для обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$ кинетическое уравнение имеет вид

$$w_{rA} = k_1 c_A - k_2 c_R. \quad (8.25)$$

Выразив в уравнении (8.25) концентрации c_A и c_R через $c_{A,0}$ и x_A , получим

$$w_{rA} = k_1 c_{A,0} (1 - x_A) - k_2 c_{A,0} x_A = k_1 c_{A,0} \left[1 - \frac{k_1 + k_2}{k_1} x_A \right]. \quad (8.26)$$

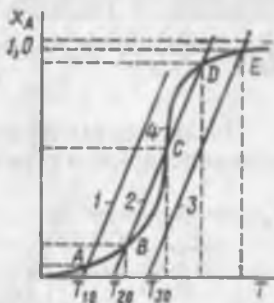


Рис. 8.4. Графическое решение системы уравнений теплового (1, 2, 3) и материального (4) балансов для адиабатического реактора идеального смешения при проведении в нем необратимой экзотермической реакции

термической) уравнение материального баланса (8.19) можно представить в следующем виде (с учетом того, что $V/v = \bar{\tau}$):

$$x_A = \frac{1}{\frac{1}{k_0 \bar{\tau}} + 1} = \frac{1}{\frac{1}{k_0 \bar{\tau}} \exp(E/RT) + 1} \quad (8.24)$$

Уравнение (8.24) описывает монотонно возрастающую функцию $x_A(T)$. При низких температурах, когда кинетическая энергия молекул существенно ниже энергии активации (об этом можно судить, сравнивая энергии E и RT), $x_A \rightarrow 0$. При высоких температурах, когда ве-

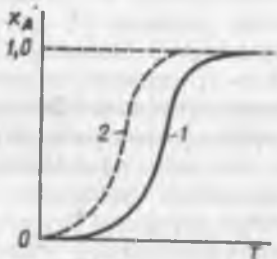


Рис. 8.2. Уравнение материального баланса реактора идеального смешения в координатах $x_A - T$ для необратимой реакции первого порядка при среднем времени пребывания: 1 — $\bar{\tau}_1$; 2 — $\bar{\tau}_2 > \bar{\tau}_1$

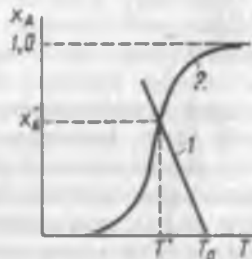


Рис. 8.3. Графическое решение системы уравнений теплового (1) и материального (2) балансов для адиабатического реактора идеального смешения при проведении в нем необратимой эндотермической реакции

личины E и RT имеют одинаковый порядок, числовое значение $\exp(-E/RT)$ невелико. Так как предэкспоненциальный множитель $k_0 \approx 10^8 \div 10^{13}$, то в этом случае $x_A \rightarrow 1$.

Таким образом, график функции (8.24) — кривая без экстремумов (рис. 8.2, кривая 1), при низких температурах асимптотически приближающаяся к нулю, при высоких — к единице, а при «средних» температурах имеющая одну точку перегиба (ее координаты можно получить, приравняв нулю производную d^2x_A/dT^2).

Положение среднего участка кривой относительно оси температур можно изменить, увеличив или уменьшив среднее время пребывания в реакторе $\bar{\tau}$ ($\bar{\tau} = V/v$). Из уравнения (8.24) следует, что увеличение $\bar{\tau}$ при тех же температурах приведет к росту x_A (рис. 8.2, кривая 2).

Решение системы уравнений материального и теплового балансов имеют несколько различающийся вид для эндо- и экзотермических необратимых реакций. В случае проведения в адиабатическом реакторе идеального смешения необратимой эндотермической реакции графики функций (8.23) и (8.24) имеют лишь одну точку пересечения (рис. 8.3). Координаты этой точки (x_A^* , T^*) и являются решением системы уравне-

ний; если в адиабатический реактор идеального смешения заданного объема V подают исходный реагент A , имеющий концентрацию $c_{A,0}$ с объемным расходом v и при начальной температуре T_0 , то необратимая эндотермическая реакция будет протекать в аппарате при температуре T и при этом будет достигаться степень превращения x_A .

Если в адиабатическом реакторе проводят необратимую экзотермическую реакцию, то система уравнений материального и теплового балансов может иметь как одно, так и несколько решений, отвечающих стационарному режиму.

Из рис. 8.4 видно, что графики функций (8.23) и (8.24) имеют только одну точку пересечения, если начальная температура T_0 реакционного потока будет сравнительно низкой (например, T_{10}) или сравнительно высокой (например, T_{30}). При этом оказывается, что при подаче реагентов в реактор с низкой начальной температурой T_{10} процесс будет протекать при температуре, мало отличающейся от T_{10} , а достигаемая степень превращения (ордината точки A на рис. 8.4) также будет очень низка. Более выгодным является режим работы реактора, соответствующий начальной температуре T_{30} . В этом случае также имеется лишь одна точка пересечения графиков (точка E), т. е. одно решение системы уравнений, но оно соответствует высокой степени превращения, почти равной единице.

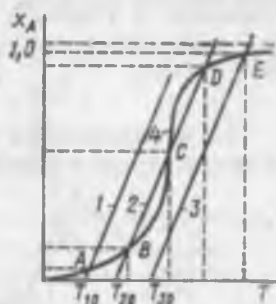


Рис. 8.4. Графическое решение системы уравнений теплового (1, 2, 3) и материального (4) балансов для адиабатического реактора идеального смешения при проведении в нем необратимой экзотермической реакции

Если же реагенты подавать в реактор с начальной температурой T_{30} , то линии, соответствующие уравнениям материального и теплового балансов, пересекаются трижды, т. е. координаты точек B , C , D являются возможными решениями системы уравнений, составляющей математическую модель адиабатического реактора идеального смешения.

В таких случаях говорят о множественности стационарных состояний реактора. При этом возникает дополнительная проблема устойчивости рассматриваемых стационарных состояний. Вопрос об устойчивости рассматривается в § 5 данной главы.

Обратимая реакция первого порядка. Для обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$ кинетическое уравнение имеет вид

$$w_{rA} = k_1 c_A - k_2 c_R. \quad (8.25)$$

Выразив в уравнении (8.25) концентрации c_A и c_R через $c_{A,0}$ и x_A , получим

$$w_{rA} = k_1 c_{A,0} (1 - x_A) - k_2 c_{A,0} x_A = k_1 c_{A,0} \left[1 - \frac{k_1 + k_2}{k_1} x_A \right]. \quad (8.26)$$

В условиях равновесия для обратимой реакции первого порядка имеет место равенство скоростей прямой и обратной реакции $k_1 c_{A,0} \times (1 - x_{A,e}) = k_2 c_{A,0} x_{A,e}$, откуда следует, что

$$x_{A,e} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (8.27)$$

С учетом выражения (8.27) кинетическое уравнение обратимой реакции первого порядка примет вид

$$x_{A,e} = k_1 c_{A,0} \left(1 - \frac{x_A}{x_{A,e}} \right) \quad (8.28)$$

После подстановки (8.28) в (8.16) уравнение материального баланса можно представить в виде зависимости x_A от T :

$$x_A = \frac{1}{\frac{1}{k_1 \tau} + \frac{1}{x_{A,e}}} \quad (8.29)$$

Уравнение (8.29), как и следовало ожидать, при $x_{A,e} = 1$ (т.е. для необратимой реакции первого порядка) переходит в уравнение (8.24).

Для графического решения системы уравнений материального и теплового балансов в случае обратимой реакции нужно построить график функции (8.29). График уравнения теплового баланса (8.20), не содержащий никаких кинетических параметров реакции, от вида кинетического уравнения не зависит.

В уравнении (8.29) от температуры зависят константа скорости прямой реакции k_1 и равновесная степень превращения $x_{A,e}$. Для обратимой эндотермической реакции ($\Delta H > 0$) с ростом температуры увеличиваются и константа равновесия, и равновесная степень превращения. Величина $x_{A,e}$, рассчитанная по уравнению (8.29), при любых температурах будет меньше, чем $k_1 \tau$, и меньше, чем $x_{A,e}$, т.е. график функции $x_A(T)$ должен находиться на координатной плоскости (рис. 8.5) ниже графиков функций $k_1(T)$ и $x_{A,e}(T)$.

Система уравнений материального и теплового балансов для обратимой экзотермической реакции имеет такой же вид, как и для обратимой эндотермической реакции, т.е. это уравнения (8.29) и (8.20). Однако график функции $x_A(T)$, определяемый уравнением (8.29), будет другим. Связано это с тем, что равновесная степень превращения $x_{A,e}$ для экзотермических реакций с ростом температуры падает. Поэтому, проведя построение графика функции $x_A(T)$ и пользуясь при этом теми же приемами, что и для обратимой эндотермической реакции, получим кривую с максимумом (рис. 8.6). Абсолютное значение максимума и его положение относительно кривой определяются, с одной стороны, средним временем пребывания реагентов в реакторе τ , а с другой — состоянием химического равновесия.

Уравнение теплового баланса представлено на рис. 8.6 прямой 1 с положительным тангенсом угла наклона. Эта прямая может пересекаться с кривой 2, отвечающей уравнению материального баланса, в одной или в нескольких точках (одно или несколько стационарных состояний).

Способы увеличения степени превращения реагентов при проведении реакций в адиабатическом реакторе идеального смешения. В зависимости от начальных условий (температуры на входе T_0 , начальной концентрации $c_{A,0}$), соотношения объема аппарата и объемного расхода ($\tau = V/v$), а также типа химической реакции в проточном ре-

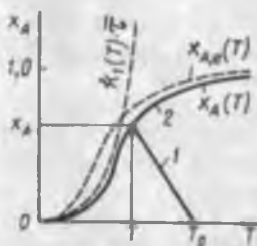


Рис. 8.5. Графическое решение системы уравнений теплового (1) и материального (2) балансов для адиабатического реактора идеального смешения при проведении в нем обратной эндотермической реакции

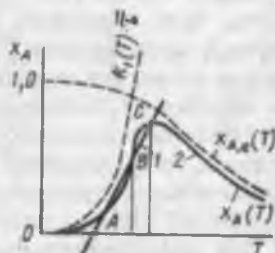


Рис. 8.6. Графическое решение системы уравнений теплового (1) и материального (2) балансов для адиабатического реактора идеального смешения при проведении в нем обратной экзотермической реакции

акторе идеального смешения устанавливается некоторое стационарное состояние, характеризующееся неизменяющимися во времени значениями температуры реакционной смеси и степени превращения на выходе из аппарата. Эти значения T и x_A могут быть определены на основании совместного решения уравнений материального и теплового балансов, как это было показано выше.

В промышленных условиях очень важно наиболее полно использовать исходное сырье, т. е. достичь высоких значений степени превращения. Анализ получающихся решений позволяет найти условия проведения процесса, при которых достигается оптимальная степень превращения реагентов в адиабатическом реакторе идеального смешения.

Графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов сводится к определению точки пересечения графиков функций $x_A(T)$, отвечающих и тому, и другому уравнениям. Более высокая степень превращения исходного сырья в адиабатическом реакторе соответствует на графиках (см. рис. 8.3 — 8.6) смещению точки пересечения в область больших значений x_A . Добиться этого можно, изменяя взаимное положение кривой, отвечающей уравнению материального баланса, и прямой, соответствующей уравнению теплового

баланса. Укажем возможные способы влияния на положение этих линий.

Для эндотермических реакций (необратимых и обратимых) повышения степени превращения можно добиться прежде всего за счет увеличения начальной температуры T_0 , что приведет к параллельному смещению вправо прямой 1 (см. рис. 8.3 и 8.5).

Для необратимых экзотермических реакций увеличение температуры на входе в реактор также приведет к росту степени превращения (см. рис. 8.4, прямая 2). Одновременно это позволит избежать тройного пересечения линий 2 и 4, отвечающего случаю множественности стационарных состояний. Однако увеличение начальной температуры должно быть оправдано экономическими соображениями, так как рост степени превращения будет сопровождаться при этом и увеличением затрат на нагрев исходной реакционной смеси.

Для обратимых экзотермических реакций, проводимых в адиабатическом реакторе идеального смешения, целесообразно добиться таких условий, чтобы решение системы уравнений материального и теплового балансов соответствовало точке максимума линии 2, отвечающей уравнению материального баланса (рис. 8.6). Смещение прямой 1 вправо при увеличении начальной температуры может привести не к увеличению, а к уменьшению степени превращения. Выбор оптимальных условий проведения обратимых экзотермических реакций представляет наибольшую сложность.

Другой способ изменения положения прямой, отвечающей уравнению теплового баланса, состоит в изменении угла ее наклона. Угловой коэффициент прямой, описываемой уравнением (8.20)

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{c_p \rho}{c_{A,0} \Delta H},$$

можно увеличить или уменьшить, изменив начальную концентрацию $c_{A,0}$. Для эндотермических реакций для увеличения x_A при сохранении прежней начальной температуры нужно увеличить крутизну прямой, что можно сделать за счет уменьшения $c_{A,0}$ (это не всегда целесообразно, так как придется работать с низкоконцентрированными реагентами). При проведении экзотермических реакций, увеличение $c_{A,0}$ приведет к увеличению ΔT_{ad} и прямая станет более пологой.

Повышение степени превращения x_A может быть достигнуто также при увеличении среднего времени пребывания $\bar{\tau} = V/v$. Во всех рассмотренных случаях произойдет смещение на графиках (см. рис. 8.3—8.6) линии, отвечающей уравнению материального баланса, влево. При проведении обратимых реакций положение этой линии ограничено условиями равновесия (зависимостью $x_{A,0}(T)$). Поэтому добиться увеличения можно изменением условий, влияющих на равновесие.

В каждом конкретном случае проводится анализ всех возможных способов увеличения степени превращения с проведением технико-экономического сравнения.

Стационарный неадиабатический реактор идеального смешения. Для расчетов реактора идеального смешения, работающего в промежуточном тепловом режиме, пользуются полным уравнением теплового баланса (8.13).

$$v c_p \rho (T_1 - T) - \Delta H_{rA} V \pm K_T F_{T,0} \Delta T_{T,0} = 0.$$

Движущей силой теплообмена $\Delta T_{T,0}$ между реакционной смесью, находящейся в реакторе, и теплоносителем (внешней средой) является средняя разность температур реакционной смеси и теплоносителя. Температура реакционной смеси T одинакова в любой точке аппарата идеального смешения. Если считать, что средняя температура теплоносителя равна T_T , то $\Delta T_{T,0} = |T_T - T|$.

Рассмотрим проведение экзотермической реакции в реакторе идеального смешения с отводом теплоты. Тогда $T > T_T$ и уравнение (8.13) с учетом уравнения материального баланса можно записать так:

$$v c_p \rho (T_0 - T) - \Delta H_{cA,0} x_A v - K_T F (T - T_T) = 0. \quad (8.30)$$

Преобразуем уравнение (8.30) к виду $x_A = x_A(T)$, чтобы сделать возможным графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов:

$$x_A = \frac{v c_p \rho T_0 + K_T F T_T}{\Delta H_{cA,0} v} - \frac{v c_p \rho + K_T F}{\Delta H_{cA,0} v} T. \quad (8.31)$$

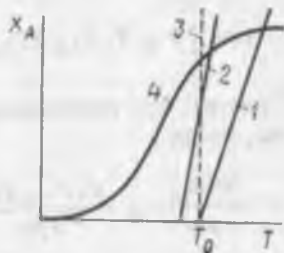


Рис. 8.7. Графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов для неадиабатического реактора идеального смешения при проведении необратимой экзотермической реакции:

линии уравнения теплового баланса: 1 — для адиабатического реактора; 2 — для реактора с отводом теплоты; 3 — для изотермического реактора; 4 — линия уравнения материального баланса

Уравнение (8.31) — это уравнение прямой, как и уравнение теплового баланса (8.20) адиабатического реактора идеального смешения, но с большим свободным членом и большим угловым коэффициентом. Поэтому прямая, описываемая им, смещена относительно линии уравнения теплового баланса адиабатического реактора и имеет большую крутизну (линия 2 на рис. 8.7).

Аналогичные рассуждения можно привести и для реакторов с подводом теплоты для проведения эндотермических реакций.

Предельным случаем неадиабатического реактора является изотермический аппарат, в котором вся теплота реакции компенсируется теплообменом с внешней средой. Уравнение теплового баланса для изотермического реактора изобразится прямой линией, параллельной оси ординат ($T = T_0$) — линия 3 на рис. 8.7.

§ 3. Периодический реактор идеального смешения в неизотермическом режиме

При составлении уравнения теплового баланса периодического реактора для произвольного элементарного промежутка времени можно принять $Q_{\text{вх}} = Q_{\text{вых}} = 0$. Процессы в периодическом реакторе по своей природе нестационарны, поэтому в нем может происходить накопление теплоты $Q_{\text{нак}} \neq 0$. Таким образом, уравнение теплового баланса модели идеального смешения (8.12) для периодического реактора будет иметь вид

$$-\Delta H w_{\text{гЛ}} V \pm K_{\text{т}} F_{\text{т.о}} \Delta T_{\text{т.о}} = V \frac{d(\rho c_p T)}{d\tau}. \quad (8.32)$$

Примем, что теплоемкость и плотность реакционной системы постоянны, тогда

$$-\frac{\Delta H w_{\text{гЛ}}}{\rho c_p} \pm \frac{K_{\text{т}} F_{\text{т.о}} \Delta T_{\text{т.о}}}{V \rho c_p} = \frac{dT}{d\tau}. \quad (8.33)$$

Уравнение (8.32) вместе с уравнением материального баланса периодического реактора

$$-w_{\text{гЛ}} V = \frac{d(V c_A)}{d\tau}. \quad (8.34)$$

представляет собой математическую модель неизотермического периодического реактора для проведения гомогенных процессов.

Совместное решение системы дифференциальных уравнений (8.33) и (8.34) дает возможность определить вид зависимости температуры и концентрации от времени пребывания реакционной смеси в аппарате.

Пример 8.1. В периодическом реакторе идеального смешения объемом $V = 1 \text{ м}^3$ с рубашкой охлаждения ($F_{\text{т.о}} = 3 \text{ м}^2$) проводится реакция первого порядка $A \rightarrow R$, скорость которой $[\text{кмоль}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})]$ описывается кинетическим уравнением

$$w_{\text{гЛ}} = 2,5 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{50\,000}{RT}\right) c_A.$$

Тепловой эффект реакции $\Delta H = -165\,000 \text{ кДж/кмоль}$. Плотность и удельная теплоемкость реакционной смеси постоянны и равны соответственно $\rho = 1110 \text{ кг/м}^3$; $c_p = 3,4 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$. Начальная концентрация реагента А составляет $c_{A,0} = 2 \text{ кмоль/м}^3$, его начальная температура $T_0 = 300 \text{ К}$. Коэффициент теплопередачи равен $K_{\text{т}} = 2500 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$, температура хладагента $T_{\text{х}} = 300 \text{ К}$.

Определить ход изменения степени превращения и температуры во время реакции и рассчитать время пребывания, необходимое для достижения степени превращения $x_A = 0,98$.

Решение. В качестве величины, характеризующей глубину протекания реакции, используем степень превращения x_A .

Уравнения материального и теплового балансов (8.33) и (8.34) для рассматриваемого реактора будут иметь следующий вид:

$$c_{A,0} \frac{dx_A}{d\tau} = w_{rA} = kc_{A,0}(1-x_A),$$

$$-\frac{\Delta H}{\rho c_p} c_{A,0} \frac{dx_A}{d\tau} - \frac{K_r F_{T,0}}{V \rho c_p} (T - T_x) = \frac{dT}{d\tau}.$$

После подстановки числовых значений получаем

$$\frac{dx_A}{d\tau} = 2,5 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{50\,000}{RT}\right) (1-x_A),$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1,7 \cdot 10^6 \cdot 2}{1110 \cdot 3,4} \cdot \frac{dx_A}{d\tau} - \frac{2500 \cdot 3}{1110 \cdot 3,4 \cdot 1} (T - 300),$$

или

$$\frac{dx_A}{d\tau} = (1-x_A) \exp\left(19,32 - \frac{5995}{T}\right),$$

$$\frac{dT}{d\tau} = 90 \frac{dx_A}{d\tau} - 2(T - 300).$$

Для численного решения полученной системы уравнений заменим дифференциалы конечными приращениями:

$$\Delta x_A = \Delta\tau (1-x_A) \exp\left(19,32 - \frac{5995}{T}\right),$$

$$\Delta T = 90 \Delta x_A - 2(T - 300) \Delta\tau.$$

Проведем расчет итерационным методом. Принимаем $\Delta\tau = 0,1$ ч. В нулевом приближении задаемся $\Delta x_A = 0,1$ и $\Delta T = 10$ К. Будем считать, что искомые значения выбраны правильно, если расхождения между заданными и найденными значениями Δx_A составляют не больше 0,001, а по температуре — не больше 0,3 К (~0,1% от абсолютных значений конечной степени превращения и температуры в реакторе).

Если $\Delta x_A = 0,1$, то среднее значение $\bar{x}_A$ на заданном участке интегрирования составит $\bar{x}_A = 0,1/2 = 0,05$ и средняя температура в реакторе в пределах этого же $\Delta\tau$

$$\bar{T} = T_0 + \Delta T/2 = 300 + 10/2 = 305 \text{ К}.$$

Подставляем эти значения в систему уравнений

$$\Delta x_A = 0,1 (1 - 0,05) \exp\left(19,32 - \frac{5995}{305}\right) = 0,068,$$

$$\Delta T = 90 \cdot 0,1 - 2(305 - 300) \cdot 0,1 = 8.$$

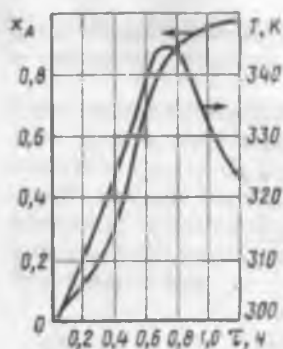


Рис. 8.8. Изменение во времени температуры и степени превращения в охлаждаемом периодическом реакторе (к примеру 8.1)

Так как расхождения между найденными и заданными значениями Δx_A и ΔT превышают допустимую ошибку, проводим второй шаг итерационных расчетов, приняв за исходные значения $\Delta x_A = 0,068$ и $\Delta T = 8$ К:

$$\bar{x}_A = \frac{0,068}{2} = 0,034; \quad \bar{T} = 304 \text{ К};$$

$$\Delta x_A = 0,1 (1 - 0,034) \exp \left(19,32 - \frac{5995}{304} \right) = 0,065;$$

$$\Delta T = 90 \cdot 0,068 - 2 (304 - 300) \cdot 0,1 = 5,3.$$

Третий шаг расчетов

$$\bar{x}_A = \frac{0,065}{2} = 0,0325; \quad \bar{T} = 302,65 \text{ К};$$

$$\Delta x_A = 0,1 (1 - 0,0325) \exp \left(19,32 - \frac{5995}{302,65} \right) = 0,0594;$$

$$\Delta T = 90 \cdot 0,055 \cdot 2 (302,65 - 300) \cdot 0,1 = 5,3 \text{ К}.$$

Четвертый шаг расчетов

$$\bar{x}_A = 0,059/2 = 0,0295; \quad \bar{T} = 302,65 \text{ К};$$

$$\Delta x_A = 0,1 (1 - 0,0295) \exp \left(19,32 - \frac{5995}{302,65} \right) = 0,0595;$$

$$\Delta T = 90 \cdot 0,059 - 2 (302,65 - 300) \cdot 0,1 = 4,8 \text{ К}.$$

Окончательно принимаем для интервала времени от $\tau_0 = 0$ до $\tau_1 = 0,1$ ч: $\Delta t = 0,1$ ч:

$$\Delta x_A = 0,059; \quad \bar{x}_A = 0 + 0,059 = 0,059;$$

$$\Delta T = 4,8 \text{ К}; \quad \bar{T} = 300 + 4,8 = 304,8 \text{ К}.$$

Затем аналогично проводим расчеты для следующего интервала времени от $\tau_1 = 0,1$ ч до $\tau_2 = 0,2$ ч и т. д.

Результаты расчетов, проведенных на ЭВМ, сведены в табл. 8.1 и представлены на рис. 8.8.

Таблица 8.1. Результаты расчета неадиабатического реактора смешения периодического действия

τ	Δx_A	ΔT	x_A	$T - T_0$	τ	Δx_A	ΔT	x_A	$T - T_0$
0	—	—	0,000	0,00	0,7	0,148	4,64	0,845	45,80
0,1	0,059	4,80	0,059	4,80	0,8	0,080	-1,79	0,925	44,00
0,2	0,076	5,31	0,134	10,10	0,9	0,034	-5,23	0,959	38,77
0,3	0,098	6,15	0,232	16,21	1,0	0,015	-5,87	0,973	32,90
0,4	0,126	7,37	0,358	23,62	1,1	0,007	-5,39	0,981	27,51
0,5	0,160	8,76	0,518	32,38	1,2	0,004	-4,66	0,985	22,85
0,6	0,179	8,78	0,697	41,16					

На основании полученных результатов находим, что время, необходимое для достижения $x_A = 0,98$, составляет 1,1 ч, а конечная температура реакционной смеси $T = 300 + 27,51 \approx 328$ К.

Для адиабатического режима работы периодического реактора уравнение теплового баланса (8.33) упрощается:

$$\frac{dT}{d\tau} = -\frac{\Delta H}{\rho c_p} w_{rA}. \quad (8.35)$$

Будем считать, как и в предыдущих случаях, что коэффициент ΔH (ρc_p) не зависит от температуры. Подставим в уравнение (8.35) вместо w_{rA} выражение

$$w_{rA} = c_{A,0} \frac{dx_A}{d\tau},$$

тогда

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{c_{A,0} \Delta H}{\rho c_p} \cdot \frac{dx_A}{d\tau} = \Delta T_{ад} \frac{dx_A}{d\tau}. \quad (8.36)$$

После интегрирования получим

$$T - T_0 = \Delta T_{ад} x_A \quad (8.37)$$

или

$$x_A = \frac{1}{\Delta T_{ад}} (T - T_0). \quad (8.38)$$

т. е. в адиабатическом периодическом реакторе идеального смешения, так же как и в стационарном проточном аппарате, изменение температуры прямо пропорционально приросту степени превращения.

Математическая модель периодического реактора идеального смешения в адиабатическом режиме будет включать помимо уравнения (8.36) и уравнение материального баланса — $w_{rA} (c_A)V = d(c_A V)/d\tau$ или

$$c_{A,0} \frac{dx_A}{d\tau} = w_{rA}(x_A, T) = k_0 \exp(-E/RT) f(x_A). \quad (8.39)$$

Если в уравнение (8.39) подставить температуру, рассчитанную по уравнению теплового баланса (8.37), получим для необратимой реакции произвольного порядка

$$c_{A,0} \frac{dx_A}{d\tau} = k_0 \exp \left[-\frac{E}{R(T_0 + \Delta T_{ад} x_A)} \right] f(x_A), \quad (8.40)$$

где $f(x_A)$ — функциональная зависимость скорости от степени превращения реагента А.

Интегрирование этого уравнения дает

$$\tau = c_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_0 \exp \left[-\frac{E}{R(T_0 + \Delta T_{ад} x_A)} \right] f(x_A)} \quad (8.41)$$

Как правило, интегрирование приходится проводить численными методами. Уравнение (8.41) позволяет провести расчет периодического реактора идеального смешения в адиабатическом режиме.

§ 4. Реактор идеального вытеснения в неизотермическом режиме

Уравнение теплового баланса, как и другие балансовые уравнения для реактора идеального вытеснения, составляют для бесконечно малого объема $dV = Fdz$, так как в общем случае имеет место неравномерное распределение температуры вдоль оси реактора. Для реактора, представляющего собой цилиндрический канал с одинаковой площадью поперечного сечения $F = \pi R^2$ (R — радиус цилиндрического канала), при постоянстве линейной скорости u и физических свойств реакционной системы уравнение теплового баланса для элементарного объема будет иметь вид

$$\begin{aligned} u c_p \rho T d\tau - u c_p \rho \left(T + \frac{\partial T}{\partial z} dz \right) d\tau - w_{rA} F dz \Delta H d\tau &= K_T dF_{T,0} \Delta T_{T,0} d\tau = \\ &= c_p \rho V \frac{\partial T}{\partial \tau} d\tau. \end{aligned} \quad (8.42)$$

где $dF_{T,0}$ — бесконечно малый участок поверхности теплообмена элементарного объема с окружающей средой. Если теплообмен осуществляется через стенку реактора, то $dF_{T,0} = 2\pi R dz$.

Для стационарного режима после небольших преобразований получаем

$$-u \frac{dT}{dz} - w_{rA} \frac{\Delta H}{c_p \rho} \pm \frac{2K_T \Delta T_{T,0}}{R c_p \rho} = 0. \quad (8.43)$$

Уравнение теплового баланса (8.43) должно быть решено совместно с уравнением материального баланса

$$-u \frac{dc_A}{dz} - w_{rA} (c_A - T) = 0. \quad (8.44)$$

которое можно представить в виде

$$u c_{A,0} \frac{dx_A}{dz} - k_0 \exp(-E/RT) f(x_A) = 0. \quad (8.45)$$

Решая уравнения (8.43) и (8.45), можно получить распределение степени превращения и температуры по длине реактора, т. е. определить вид зависимостей $T(z)$ и $x_A(z)$ или $T(x_A)$ для стационарного реактора идеального вытеснения.

Для адиабатического реактора уравнение (8.43) примет вид

$$-u \frac{dT}{dz} - w_{rA} \frac{\Delta H}{c_p \rho} = 0. \quad (8.46)$$

Если в уравнение (8.46) подставить w_{rA} , выраженное с помощью уравнения материального баланса (8.44)

$$w_{rA} = -u \frac{dc_A}{dz} = u c_{A,0} \frac{dx_A}{dz}, \quad (8.47)$$

получим

$$-u \frac{dT}{dz} - u c_{A,0} \frac{dx_A}{dz} \cdot \frac{\Delta H}{c_p \rho} = 0$$

или, исключив dz ,

$$\frac{dT}{dx_A} = - \frac{c_{A,0} \Delta H}{c_p \rho}. \quad (8.48)$$

Считая величины ΔH , c_p и ρ постоянными в заданном интервале температур, при интегрировании уравнения (8.48) получим линейную зависимость между изменениями температуры и степени превращения в адиабатическом реакторе идеального вытеснения

$$T - T_0 = - \frac{\Delta H c_{A,0}}{c_p \rho} x_A = -\Delta T_{ад} x_A, \quad (8.49)$$

совпадающую с соответствующими зависимостями для периодического и непрерывного реакторов идеального смешения.

Используя уравнение (8.49), математическую модель адиабатического реактора идеального вытеснения для проведения гомогенных необратимых реакций n -го порядка можно представить в виде одного уравнения:

$$c_{A,0} u \frac{dx_A}{dz} - k_0 \exp \left[- \frac{E}{R(T_0 - \Delta T_{ад} x_A)} \right] f(x_A) = 0 \quad (8.50)$$

или

$$\tau = \frac{zF}{uF} = \frac{V}{v} = c_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_0 \exp \left[- \frac{E}{R(T_0 - \Delta T_{ад} x_A)} \right] f(x_A)} \quad (8.51)$$

§ 5. Тепловая устойчивость химических реакторов

При анализе совместного решения уравнений материального и теплового балансов адиабатического реактора идеального смешения для экзотермических реакций было отмечено, что возможны случаи, когда система имеет не одно, а несколько решений. Например, при пересечении прямой 2 и кривой 4 на рис. 8.4 (необратимая экзотермическая реакция первого порядка) система уравнений материального и теплового балансов имеет три решения, соответствующие точкам *B*, *C* и *D*. Решаемая графически система уравнений была составлена в предположении о стационарном режиме работы реактора, т. е. о неизменности во

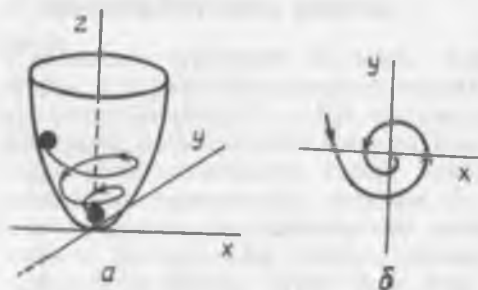


Рис. 8.9. «Чаша» в трех измерениях (а) и проекция траектории движения шара на плоскость (б)

времени параметров процесса (в частности, температуры, степени превращения). Таким образом, наличие нескольких решений означает возможность множественности стационарных состояний.

На практике, конечно, из трех возможных решений будет реализовано одно. Желательно, чтобы работа реактора характеризовалась высокой степенью превращения исходного реагента, т. е. соответствовала точке *D*. Возмож-

но ли это? Как при наличии нескольких стационарных состояний обеспечить практически наиболее выгодное? Ответить на эти вопросы помогает анализ устойчивости стационарных состояний.

Устойчивость системы в стационарном состоянии определяется ее реакцией на возмущающее воздействие.

Стационарное состояние системы называется устойчивым, если небольшие кратковременные возмущающие воздействия не могут вывести систему за пределы небольшой области, окружающей исследуемый стационарный режим.

Если систему, находящуюся в устойчивом состоянии, отклонить от него, а затем предоставить ее самой себе, то она самопроизвольно вернется в начальное состояние. Отклонение системы, находящейся в неустойчивом состоянии, вызовет после снятия возмущения ее самопроизвольный переход в другое, устойчивое состояние.

Прежде чем анализировать тепловую устойчивость стационарных состояний химического реактора, рассмотрим аналогию из области механики, связанную с движением шара по различным поверхностям. В случае, изображенном на рис. 8.9, а, шар найдет устойчивое состояние покоя на дне «чашки». Для фигуры, изображенной на рис. 8.10, а, он скорее всего будет двигаться за начало координат по седловидной поверхности. Состояние шара в начале координат на рис. 8.10, а можно назвать неустойчивым стационарным (оно возможно, но малейший толчок выведет шар из этого состояния).

Основные различия между устойчивым положением в «чаше» и неустойчивым в «седле» могут быть представлены в виде проекций траекторий движения шара на плоскости (x, y) , называемых фазовыми траекториями^{*}. Форма этих траекторий становится особенно наглядной, когда шар начинает движение по симметричным плоскостям. На рис. 8.9, б и 8.10, б показаны траекто-

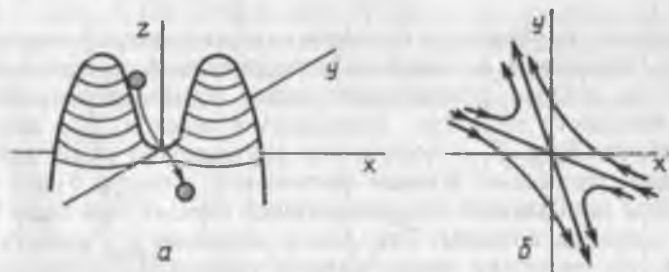


Рис. 8.10. «Седло» в трех измерениях (а) и проекция траектории движения шара на плоскость (б)

рии движения шара, при которых возможны устойчивое и неустойчивое стационарные состояния. Для упрощения на рисунках не отмечены колебательные движения шара.

Возможным является случай, когда область устойчивого положения в «чаше» имеет ограниченные размеры, как и должно быть на практике. Тогда поверхность, по которой движется шар, становится подобной поверхности кратера

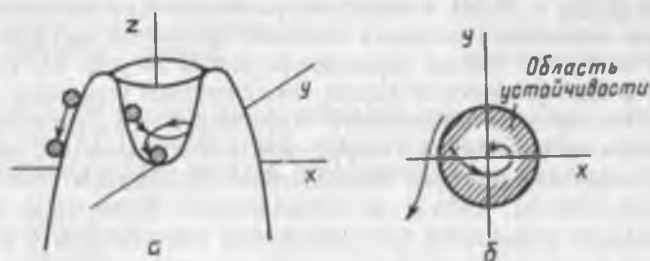


Рис. 8.11. «Вулкан» в трех измерениях (а) и проекция траектории движения шара на плоскость (б)

вулкана (рис. 8.11, а). При этом одна из траекторий определит на плоскости (x, y) ограниченную область устойчивости, внутри которой все траектории сходятся к устойчивому стационарному состоянию (рис. 8.11, б). Внешние траектории на этом рисунке отклоняются от границы области устойчивости.

Для анализа устойчивости трех стационарных состояний В, С и D адиабатического реактора идеального смешения (см. рис. 8.4) используем сначала физические представления о природе процесса в реакторе. С этой целью преобразуем уравнения (8.20) и (8.24), умножив их на тепловой эффект реакции ΔH .

^{*} Этот термин применяется в теории дифференциальных уравнений и в теории устойчивости.

Уравнение теплового баланса (8.20) примет вид

$$x_A \Delta H = q_- = \frac{c_{pP}}{c_{A,0}} T_0 - \frac{c_{pP}}{c_{A,0}} T. \quad (8.52)$$

Произведение теплоемкости на плотность реакционной смеси и ее температуру, отнесенное к начальной концентрации, представляет собой физическую теплоту реакционной смеси, приходящуюся на 1 моль (кмоль) исходного вещества, вошедшего в реактор. Для экзотермической реакции $T_0 < T$, а получаемая в уравнении (8.52) величина q_- показывает, насколько больше физической теплоты будет вынесено из реактора покидающей его реакционной смесью, чем было внесено в реактор входным потоком. Так как q_- отнесено к 1 моль (кмоль) реагента А, эту величину можно назвать удельным отводом теплоты из реактора.

Уравнение (8.24) показывает, каков прирост степени превращения реагента при протекании химического процесса в реакторе. Если эту величину умножить на тепловой эффект экзотермической реакции ΔH (кДж/кмоль) исходного реагента А, вступившего в реакцию, то получают удельное выделение теплоты q_+ в реакторе, приходящееся на 1 кмоль реагента А, вошедшего в реактор.

Так как величина ΔH принята постоянной, то умножение на нее уравнений (8.20) и (8.24) изменит лишь масштаб на графике, используемом для численного решения системы уравнений материального и теплового балансов. Точки пересечения линий на рис. 8.5 приобретают теперь новый физический смысл: они отвечают условиям равенства удельного теплоотвода и удельного тепловыделения, обеспечивающего стационарное состояние. При нарушении этого равенства, вызванном, например, кратковременным возмущением во входном потоке, будут преобладать либо q_+ , либо q_- и, следовательно, будет происходить самопроизвольное повышение или понижение температуры в аппарате.

Рассмотрим более подробно разные стационарные состояния при наличии нескольких решений системы уравнений материального и теплового балансов.

На рис. 8.12, а в координатах $q - T$ изображена верхняя точка пересечения D, перенесенная с рис. 8.4. Пусть вследствие некоторого возмущения состояние теплового равновесия нарушится; например, в системе установится более высокая температура T_{D+} . В этом положении удельный теплоотвод q_- превышает удельный теплоподвод q_+ и после снятия возмущения произойдет самопроизвольное снижение температуры до T_D , т. е. система вернется в прежнее состояние равновесия. Если при нарушении равновесия температура в реакторе понизится до T_{D-} , то после снятия возмущения произойдет самопроизвольный разогрев до температуры T_D вследствие того, что $q_+ > q_-$. Таким образом, точка D соответствует устойчивому стационарному состоянию адиабатического реактора идеального смешения.

Анализ состояния теплового равновесия в точке B (рис. 8.12, б) также позволяет сделать вывод, что это решение системы уравнений отвечает устойчивому стационарному состоянию.

Иным будет положение теплового равновесия средней точки пересечения C (рис. 8.13). Отклонение от состояния равновесия вправо по оси температур приведет к дальнейшему самопроизвольному разогреву, влево — к самопроизвольному понижению температуры. Следовательно, равновесие системы в точке C является неустойчивым.

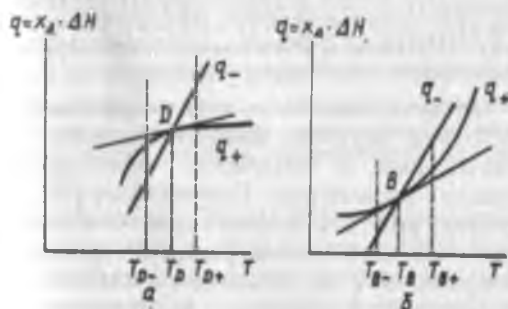


Рис. 8.12. Устойчивые стационарные состояния адиабатического реактора идеального смешения при проведении экзотермической реакции

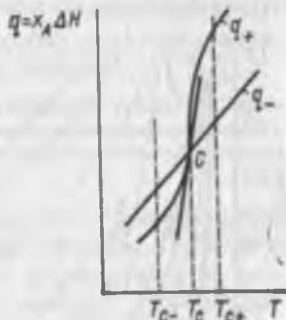


Рис. 8.13. Неустойчивое стационарное состояние адиабатического реактора идеального смешения при проведении экзотермической реакции

Следует отметить, что для устойчивых стационарных состояний производная dq_+/dT [тангенс угла наклона касательной к кривой $q_+(T)$ в точках пересечения] меньше, чем тангенс угла наклона линии $q_-(T)$:

$$\frac{dq_+}{dT} < \left| \frac{c_p \rho}{c_{A,0}} \right|, \quad (8.53)$$

а для неустойчивых состояний

$$\frac{dq_+}{dT} > \left| \frac{c_p \rho}{c_{A,0}} \right|. \quad (8.54)$$

Эти неравенства могут быть использованы при анализе устойчивости работы реактора.

Проверка системы на устойчивость стационарного состояния связана с введением нестационарности (кратковременным нарушением состояния теплового равновесия, и следовательно, непостоянством параметров во времени). Уравнения материального и теплового балансов проточного нестационарного реактора идеального смешения можно представить в таком виде:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = f_1(c_A, T), \quad \frac{dT}{d\tau} = f_2(c_A, T). \quad (8.55)$$

Такие системы дифференциальных уравнений поддаются графическому анализу, при котором зависимые переменные c_A и T считаются координатами так называемой фазовой плоскости. Используя уравнения типа (8.55), можно для фиксированных значений различных параметров определить каждую точку состояния системы на плоскости (c_A , T).

Поскольку система сменяет во времени ряд состояний от начального до конечного, изображение их на плоскости (c_A , T) дает траекторию. Эти траектории (фазовые траектории) напоминают по своему виду траектории движения шара по различным плоскостям (см. рис. 8.9—8.11). Например, на рис. 8.14 изображена фазовая плоскость с тремя стационарными состояниями для проточного реактора с перемешиванием. На этом рисунке точки A и C соответствуют устойчивому стационарному состоянию (сходимосг в узел и спиралевидная сходимость в фокус), точка B — неустойчивому стационарному состоянию (расходящиеся траектории движения шара по поверхности седла).

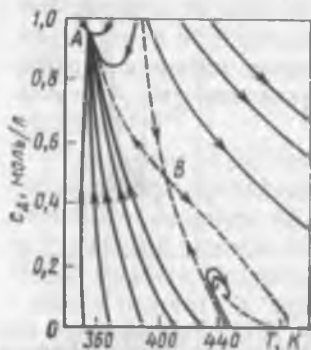


Рис. 8.14. Фазовая плоскость с множественными стационарными состояниями для проточного реактора с перемешиванием

Следует отметить, что стационарное состояние реактора может быть очень чувствительным к небольшим возмущениям входных параметров. Проанализируем, например, рис. 8.4. (случай тройного пересечения при совместном решении уравнений материального и теплового балансов для проводимой в реакторе экзотермической реакции). Небольшое изменение температуры реакционного потока на входе (смещение вправо прямых 1 или 2) может вызвать скачкообразное увеличение температуры в реакторе. Такую высокую чувствительность режима процесса к незначительным изменениям его параметров называют параметрической чувствительностью.

Высокой чувствительности, связанной с множественностью стационарных состояний, стараются по возможности избегать, если только возможное единственное состояние удовлетворяет требованиям к степени превращения. Неучет параметрической чувствительности каталитических реакторов может, например, привести к переходу каталитической реакции из кинетической области в диффузионную, вызвать перегрев и термическую дезактивацию катализатора и т. д. (см. гл. 10). Подробный анализ параметрической чувствительности реакторов имеется в специальной литературе*.

При выборе условий проведения экзотермической реакции обычно стремятся обеспечить единственное устойчивое стационарное состояние с высокой степенью превращения. Для этого можно увеличить или начальную температуру T_0 (что вызовет сдвиг вправо прямой, отвечающей уравнению теплового баланса), или среднее время пребывания в реакторе $\bar{\tau}$ (при этом сдвигается влево кривая, отвечающая уравне-

* См., например: Перлмуттер Л. Устойчивость химических реакторов. Л., 1976.

нию материального баланса). Такие решения иногда невыгодны экономически. В таких случаях для того, чтобы реактор самопроизвольно достигал верхней точки D (см. рис. 8.4), в момент пуска в реакторе нужно иметь температуру, превышающую температуру, отвечающую точке неустойчивого состояния C .

§ 6. Оптимальный температурный режим и способы его осуществления в промышленных реакторах

В предыдущих разделах были рассмотрены различные варианты тепловых режимов химических реакторов и способы учета теплопередачи в реакторе при разработке математической модели.

Температурный (тепловой) режим проведения химического процесса, обеспечивающий экономически целесообразную максимальную производительность единицы объема реактора (интенсивность) по целевому продукту, называют оптимальным.

Подход к разработке оптимального температурного режима может быть различным в зависимости от типа химической реакции. Очевидно, что максимальная интенсивность реактора будет достигнута при проведении процесса с максимально возможной скоростью. Рассмотрим поэтому, как влияет тип кинетического уравнения на выбор температурного режима.

Простые необратимые реакции. Уравнение скорости необратимых экзо- и эндотермических реакций можно записать в следующем виде:

$$w_{TA} = k_0 \exp(-E/RT) f(x_A). \quad (8.56)$$

Например, для реакции первого порядка

$$w_{TA} = k_0 \exp(-E/RT) c_{A,0} (1 - x_A). \quad (8.57)$$

Скорость химической реакции является функцией нескольких переменных — температуры и степеней превращения реагентов (или их концентраций). С ростом температуры константа скорости реакции в соответствии с уравнением Аррениуса монотонно возрастает. Из уравнений (8.56) и (8.57) видно, что принципиальных ограничений повышения температуры с целью увеличения скорости необратимых реакций нет. С ростом степени превращения реагентов скорость реакции падает. Для компенсации этого уменьшения целесообразно увеличивать температуру.

Эндотермическая реакция сопровождается поглощением теплоты. Следовательно, такие реакции невыгодно проводить в адиабатических условиях, так как по мере протекания реакции ее скорость будет падать как за счет увеличения степени превращения, так и за счет уменьшения температуры. Более разумно проводить эндотермические процессы в реакторах с подводом теплоты (изотермических или реакторах с промежуточным тепловым режимом), поддерживая температуру максимально допустимую по конструкционным соображениям. Необходимо при этом дополнительно провести оптимизацию температур-

Такие системы дифференциальных уравнений поддаются графическому анализу, при котором зависимые переменные c_A и T считаются координатами так называемой фазовой плоскости. Используя уравнения типа (8.55), можно для фиксированных значений различных параметров определить каждую точку состояния системы на плоскости (c_A , T).

Поскольку система сменяет во времени ряд состояний от начального до конечного, изображение их на плоскости (c_A , T) дает траекторию. Эти траектории (фазовые траектории) напоминают по своему виду траектории движения шара по различным плоскостям (см. рис. 8.9—8.11). Например, на рис. 8.14 изображена фазовая плоскость с тремя стационарными состояниями для проточного реактора с перемешиванием. На этом рисунке точки A и C соответствуют устойчивому стационарному состоянию (сходимость в узел и спиралевидная сходимость в фокус), точка B — неустойчивому стационарному состоянию (расходящиеся траектории движения шара по поверхности седла).

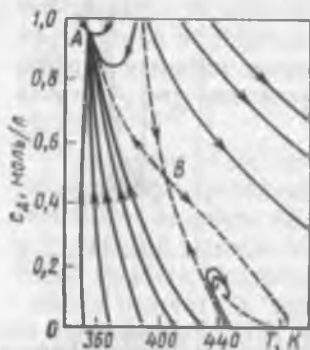


Рис. 8.14. Фазовая плоскость с множественными стационарными состояниями для проточного реактора с перемешиванием

Следует отметить, что стационарное состояние реактора может быть очень чувствительным к небольшим возмущениям входных параметров. Проанализируем, например, рис. 8.4. (случай тройного пересечения при совместном решении уравнений материального и теплового балансов для проводимой в реакторе экзотермической реакции). Небольшое изменение температуры реакционного потока на входе (смещение вправо прямых 1 или 2) может вызвать скачкообразное увеличение температуры в реакторе. Такую высокую чувствительность режима процесса к незначительным изменениям его параметров называют параметрической чувствительностью.

Высокой чувствительности, связанной с множественностью стационарных состояний, стараются по возможности избегать, если только возможное единственное состояние удовлетворяет требованиям к степени превращения. Неучет параметрической чувствительности каталитических реакторов может, например, привести к переходу каталитической реакции из кинетической области в диффузионную, вызвать перегрев и термическую дезактивацию катализатора и т. д. (см. гл. 10). Подробный анализ параметрической чувствительности реакторов имеется в специальной литературе*.

При выборе условий проведения экзотермической реакции обычно стремятся обеспечить единственное устойчивое стационарное состояние с высокой степенью превращения. Для этого можно увеличить или начальную температуру T_0 (что вызовет сдвиг вправо прямой, отвечающей уравнению теплового баланса), или среднее время пребывания в реакторе $\bar{t}$ (при этом сдвигается влево кривая, отвечающая уравне-

* См., например: Перлмуттер Л. Устойчивость химических реакторов. Л., 1976.

нию материального баланса). Такие решения иногда невыгодны экономически. В таких случаях для того, чтобы реактор самопроизвольно достигал верхней точки D (см. рис. 8.4), в момент пуска в реакторе нужно иметь температуру, превышающую температуру, отвечающую точке неустойчивого состояния C .

§ 6. Оптимальный температурный режим и способы его осуществления в промышленных реакторах

В предыдущих разделах были рассмотрены различные варианты тепловых режимов химических реакторов и способы учета теплопереноса в реакторе при разработке математической модели.

Температурный (тепловой) режим проведения химического процесса, обеспечивающий экономически целесообразную максимальную производительность единицы объема реактора (интенсивность) по целевому продукту, называют оптимальным.

Подход к разработке оптимального температурного режима может быть различным в зависимости от типа химической реакции. Очевидно, что максимальная интенсивность реактора будет достигнута при проведении процесса с максимально возможной скоростью. Рассмотрим поэтому, как влияет тип кинетического уравнения на выбор температурного режима.

Простые необратимые реакции. Уравнение скорости необратимых экзо- и эндотермических реакций можно записать в следующем виде:

$$w_{rA} = k_0 \exp(-E/RT) f(x_A). \quad (8.56)$$

Например, для реакции первого порядка

$$w_{rA} = k_0 \exp(-E/RT) c_{A,0} (1 - x_A). \quad (8.57)$$

Скорость химической реакции является функцией нескольких переменных — температуры и степеней превращения реагентов (или их концентраций). С ростом температуры константа скорости реакции в соответствии с уравнением Аррениуса монотонно возрастает. Из уравнений (8.56) и (8.57) видно, что принципиальных ограничений повышения температуры с целью увеличения скорости необратимых реакций нет. С ростом степени превращения реагентов скорость реакции падает. Для компенсации этого уменьшения целесообразно увеличивать температуру.

Эндотермическая реакция сопровождается поглощением теплоты. Следовательно, такие реакции невыгодно проводить в адиабатических условиях, так как по мере протекания реакции ее скорость будет падать как за счет увеличения степени превращения, так и за счет уменьшения температуры. Более разумно проводить эндотермические процессы в реакторах с подводом теплоты (изотермических или реакторах с промежуточным тепловым режимом), поддерживая температуру максимально допустимую по конструкционным соображениям. Необходимо при этом дополнительно провести оптимизацию температур-

ного режима, сопоставив экономические показатели: увеличение прибыли за счет роста производительности реактора и увеличение расходов на поддержание высокой температуры.

Для необратимых экзотермических реакций рост степени превращения сопровождается выделением теплоты, и, следовательно, в адиабатическом режиме это приведет к росту температуры реакционной смеси. Уменьшение скорости реакции вследствие увеличения степени превращения будет частично компенсироваться увеличением константы скорости реакции с ростом температуры. Проводя такую реакцию в проточном адиабатическом реакторе, можно обеспечить высокую скорость химической реакции и высокую производительность реактора в автотермическом режиме без использования посторонних источников теплоты. При этом теплота реакционной смеси, выходящей из реактора, служит для нагрева исходных реагентов на входе в реактор.

Обратимые химические реакции. Проанализируем условия обеспечения оптимального температурного режима обратимых реакций на примере обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$. Скорость такой реакции определяется уравнением

$$w_{rA} = k_1 c_A - k_2 c_R = k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) c_A - k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) c_R \quad (8.58)$$

или [см. уравнение (8.28)]

$$w_{rA} = k_1 c_{A,0} \left(1 - \frac{x_A}{x_{A,e}}\right). \quad (8.59)$$

С одной стороны, как и скорость необратимой реакции (8.57), она зависит от константы скорости k_1 и глубины химического превращения x_A , а с другой — определяется степенью приближения реакционной системы к состоянию химического равновесия и значением предельно достижимой степени превращения в равновесных условиях $x_{A,e}$. Характер изменения скорости с ростом температуры будет разным для эндо- и экзотермических реакций.

Повышение температуры проведения обратимой эндотермической реакции приводит одновременно и к росту k_1 , и к увеличению равновесной степени превращения $x_{A,e}$. Следовательно, при фиксированной степени превращения x_A скорость обратимой эндотермической реакции с ростом температуры монотонно увеличивается. Поэтому подход к разработке оптимального температурного режима этих реакций будет таким же, как и для необратимых эндотермических процессов.

Иначе обстоит дело с обратимыми экзотермическими реакциями. Так как скорость реакции — функция нескольких переменных (по меньшей мере двух — T и x_A), то для анализа этой функции удобно использовать ее сечение при постоянстве всех переменных, кроме одной.

Такой подход облегчает и задачу графического представления функции. Функция n переменных $f(x_1; x_2; \dots; x_n)$ графически изображается некоторой поверхностью в $(n+1)$ -мерном пространстве. Се-

чения функции можно представить в виде семейства графиков на плоскости в координатах $f(x_1; x_2; \dots; x_n) \div x_i$ при постоянстве переменных $x_1; x_2; \dots; x_{i-1}; x_{i+1}; \dots; x_n$.

В частности, рассмотрим два вида сечений функции $w_{rA}(x_A, T)$: при постоянных значениях x_A и при постоянных значениях T .

Выберем некоторое значение степени превращения $0 < x_{A,1} < 1$. Для этой степени превращения концентрация исходного реагента при протекании реакции $A \rightleftharpoons R$ составит $c_{A,1} = c_{A,0}(1 - x_{A,1})$, а концентрация продукта реакции $c_{R,1} = c_{A,0}x_{A,1}$. С ростом температуры увеличивается константа скорости прямой реакции [растет множитель $k_1 c_{A,0}$ в уравнении (8.59)], но одновременно уменьшается равновесная степень превращения $x_{A,e}$ и при фиксированном значении $x_{A,1}$ система находится ближе к состоянию равновесия [уменьшится второй множитель в уравнении (8.59)]. Таким образом, налицо два противоположных влияния. При низких температурах, когда темп изменения отношения $x_{A,1}/x_{A,e}$ меньше темпа роста константы скорости k_1 с увеличением температуры, преобладает влияние первого (возрастающего) множителя. При некоторой температуре T_e выбранная степень превращения $x_{A,1}$ становится равновесной, и тогда скорость реакции равна нулю. При приближении к этой температуре (слева) преобладает влияние второго множителя, характеризующего степень приближения системы к равновесию. Очевидно, что существует какая-то оптимальная температура T_m , при которой скорость реакции при заданной степени превращения является максимальной. Найдем эту температуру, пользуясь методами математического анализа (определение экстремума функции). Для этого продифференцируем функцию (8.58) по температуре, считая концентрации c_A и c_R постоянными, и приравняем производную нулю:

$$\left(\frac{dw_{rA}}{dT}\right)_{c_A, c_R} = c_A k_{10} \frac{E_1}{RT^2} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) - c_R k_{20} \frac{E_2}{RT^2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right). \quad (8.60)$$

Отсюда при $T = T_m$

$$\frac{E_2 - E_1}{RT_m} = \ln \frac{k_{20} c_R E_1}{k_{10} c_A E_2}$$

или

$$T_m = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \frac{k_{20} c_R E_1}{k_{10} c_A E_2}} = \frac{E_2 - E_1}{R \ln \frac{k_{20} E_2 x_A}{k_{10} E_1 (1 - x_A)}}. \quad (8.61)$$

Уравнение (8.61)* позволяет определить оптимальную температуру для любой степени превращения (кроме $x_A = 0$ и $x_A = 1$, когда функция $w_{rA}(T, x_A)$ не имеет максимума).

* Можно было бы получить такой же результат и из уравнения (8.59), но этот вывод будет сопровождаться более громоздкими математическими выкладками.

Теперь можем построить сечение функции $w_{rA}(T, x_A)_{x_A=x_{A,1}}$ (рис. 8.15, кривая 1). Для другой степени превращения $x_{A,2} > x_{A,1}$ график функции $w_{rA}(T)_{x_A=x_{A,2}}$ также имеет вид кривой с максимумом. Точка T_{2e} пересечения графика с осью абсцисс находится левее, чем T_{1e} , так как у обратимых экзотермических реакций большая равновесная степень превращения достигается при меньшей температуре (при меньшей температуре наступает равенство $x_{A,2}$ и $x_{A,e}$). Из уравнения (8.61) следует, что с ростом степени превращения оптимальная

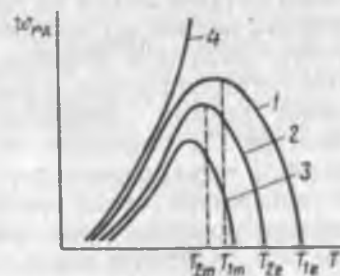


Рис. 8.15. Сечения функции $w_{rA} = w_{rA}(x_A, T)$ при постоянных степенях превращения:
1, 2, 3 — зависимости $w_{rA}(T)$ для степеней превращения $x_{A,1}$, $x_{A,2}$, $x_{A,3}$ ($x_{A,1} < x_{A,2} < x_{A,3}$); 4 — зависимость $w_{rA}(T)$ для $x_A = 0$

температура T_{2m} также уменьшается, потому что функция $y = x_A / (1 - x_A)$ в знаменателе уравнения является возрастающей. Таким образом, кривая $w_{rA}(T)_{x_A=x_{A,2}}$ (рис. 8.15, кривая 2) будет находиться ниже кривой $w_{rA}(T)_{x_A=x_{A,1}}$ (рис. 8.15, кривая 1) и ее максимум будет сдвинут влево.

На рис. 8.16 приведена зависимость скорости реакции каталитического окисления диоксида серы от температуры при различных степенях превращения SO_2 . Соединив точки максимумов на сечениях $w_{rA}(T)$, получим линию оптимальных температур.

Проведение процесса по линии оптимальных температур предполагает, что по мере увеличения степени превращения температуру в реакторе нужно уменьшать, чтобы скорость реакции всегда оставалась максимально возможной.

Чтобы убедиться в том, что скорость реакции действительно не может быть выше, чем при проведении процесса по линии оптимальных температур, рассмотрим сечения функции $w_{rA}(T, x_A)$ при фиксирован-

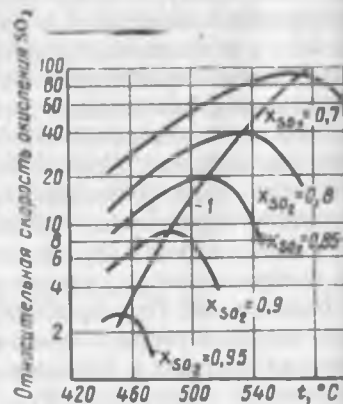


Рис. 8.16. Зависимость скорости окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе от температуры при различных степенях превращения:
1 — линия оптимальных температур

ных температурах, т. е. зависимость скорости реакции от степени превращения.

Если $T = T_1 = \text{const}$, то величины k_1 и $x_{A,e}$, зависящие от температуры и входящие в уравнение (8.59), также являются постоянными. Тогда уравнение (8.59) описывает прямую, пересекающую ось абсцисс в точке $x_A = x_{A,e}$ и ось ординат в точке $w_{rA} = k_1(T_1) c_{A,0}$ (рис. 8.17, линия 1). Для другой температуры $T_2 > T_1$ точка пересечения прямой с осью абсцисс сдвинется влево, а точка пересечения с осью ординат — вверх. На рис. 8.17 нанесено семейство таких сечений, отвечающее условию $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < \dots < T_n$. Линия опти-

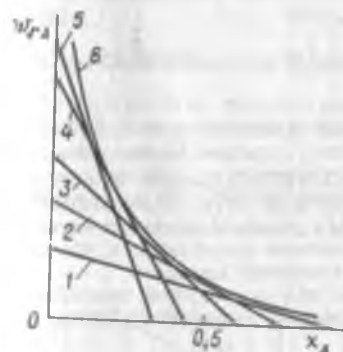


Рис. 8.17. Сечения функции $w_{rA} = w_{rA}(x_A, T)$ при постоянных температурах:
1-5 — зависимости $w_{rA}(x_A)$ для температур T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$); 6 — линия оптимальных температур

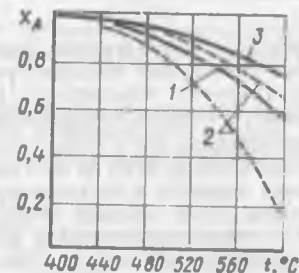


Рис. 8.18. Процесс окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе:
1 — линия оптимальных температур ($w_{rA} = w_{rA,opt}$); 2 — линии, отвечающие условию $w_{rA} = 0,8 w_{rA,opt}$; 3 — равновесная кривая

мальных температур будет получена в этом случае как огибающая этого семейства прямых. Из рис. 8.17 видно, что ни при каких температурах скорость реакции не может быть выше скоростей, определяемых линией оптимальных температур.

При решении практических задач линию оптимальных температур часто строят в координатах $x_A - T$. Тогда это линия, абсциссы точек которой — температуры, обеспечивающие максимальную скорость реакции для степеней превращения, являющихся ординатами этих точек. Для построения такой кривой можно воспользоваться уравнением типа (8.61). На рис. 8.18 изображена линия оптимальных температур для процесса окисления диоксида серы на ванадиевом (V_2O_5) катализаторе при составе исходной газовой смеси (в объемных долях, %) 7% SO_2 и 11% O_2 . На этом графике линии 2 отвечают условию, когда скорость реакции составляет 80% от максимальной.

Как уже указывалось, проведение процесса по линии оптимальных температур должно обеспечивать максимальную интенсивность реак-

тора. Рассмотрим пример, в котором сравниваются процессы проведения обратимой экзотермической реакции первого порядка в реакторе идеального вытеснения: 1) при постоянной температуре, обеспечивающей максимально возможную степень превращения; 2) при изменении температуры в соответствии с линией оптимальных температур.

Пример 8.2. Обратимую экзотермическую реакцию первого порядка $A \rightleftharpoons R$ проводят в реакторе идеального вытеснения. Отношение объема реактора к объемному расходу ($\bar{\tau} = V/v$) составляет 1 ч. Реакция характеризуется следующими параметрами:

$$\begin{array}{ll} \text{Тепловой эффект реакции} & \Delta H = -70\,000 \text{ кДж/кмоль} \\ \text{Константа равновесия при 298 К} & K_{298} = 20 \\ \text{Константа скорости прямой реак-} & \\ \text{ции} & k_1 = 5 \cdot 10^8 \exp(-50\,000/RT) \text{ ч}^{-1} \end{array}$$

Возможны два температурных режима проведения процесса: при поддержании в реакторе одинаковой температуры и в соответствии с линией оптимальных температур. Требуется определить: 1) оптимальную температуру, обеспечивающую максимальную степень превращения при проведении процесса по первому варианту при условии, что $\bar{\tau} = 1$ ч; 2) время $\bar{\tau}_{\text{опт}}$, если реакцию проводят по линии оптимальных температур до достижения той же степени превращения, что и при проведении процесса в оптимальных условиях по первому варианту.

Решение. Если процесс проводят в реакторе при постоянной температуре, то для его описания достаточно уравнения материального баланса. Для реактора идеального вытеснения оно имеет вид

$$\begin{aligned} \bar{\tau} &= c_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{w_{rA}(x_A)} = c_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k_1 c_{A,0} (1 - x_A/x_{A,e})} = \\ &= -\frac{1}{k_1} x_{A,e} \ln(1 - x_A/x_{A,e}). \end{aligned}$$

Отсюда получаем

$$x_A = x_{A,e} [1 - \exp(1 - k_1 \bar{\tau}/x_{A,e})]. \quad (8.62)$$

Подставив в уравнение (8.62) константу скорости $k_1 = k_1(T)$ и равновесную степень превращения $x_{A,e} = x_{A,e}(T)$, получаем зависимость степени превращения x_A от температуры. Приравняв нулю производную dx_A/dT , можно определить оптимальную температуру и достигаемую при этом степень превращения. Получаемое при дифференцировании уравнение является трансцендентным относительно температуры, и решать его нужно численными методами. Можно определить оптимальную температуру и другим путем, рассчитав x_A по уравнению (8.62) для разных температур и построив график зависимости $x_A(T)$.

Данные, необходимые для построения графической зависимости, приведены в табл. 8.2, а результаты расчета представлены на рис. 8.19. Величину $x_{A,e}$ определяем по уравнению $x_{A,e} = K(T)/(1 + K(T))$, где константа равновесия $K(T)$ рассчитана по уравнению Вант-Гоффа $d \ln K/dT = \Delta H/(RT^2)$, откуда

$$\ln \frac{K(T)}{K_{298}} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

Таблица 8.2. Результаты расчета степени превращения в изотермическом реакторе

Температура, К	Константа равновесия K	Равновесная степень превращения $x_{A,e}$	Константа скорости прямой реакции k_1 , ч^{-1}	x_A
273	263,00	0,996	0,145	0,135
283	89,00	0,989	0,316	0,270
293	32,30	0,970	0,650	0,474
303	12,60	0,926	1,478	0,693
313	5,19	0,838	2,404	0,791
323	2,26	0,693	4,350	0,692
333	1,04	0,509	7,596	0,509
343	0,50	0,332	12,800	0,332

Итак, результаты расчета показывают, что оптимальная температура составляет 316 К, а достигаемая при этом максимальная степень превращения $x_{A,m} = 0,80$, если $\tau = 1$ ч.

Определим теперь величину τ_{opt} при проведении той же реакции по линии оптимальных температур. Для этого в уравнение материального баланса необходимо подставить зависимость скорости от степени превращения, соответствующую

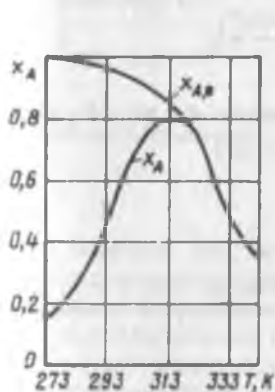


Рис. 8.19. Результаты расчета действительной и равновесной степеней превращения как функций температуры для обратимой экзотермической реакции, проводимой в реакторе вытеснения (к примеру 8.2)

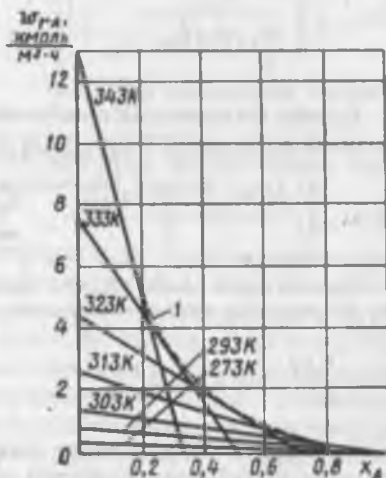


Рис. 8.20. Построение линии оптимальных температур (к примеру 8.2)

щую оптимальному температурному режиму. Получить такую зависимость аналитически трудно. Однако ее легко определить графически, построив сечения $\omega_{rA}(x_A)_T$, аналогичные сечениям на рис. 8.17.

Данные, необходимые для построения этих сечений, имеются в табл. 8.2 (точки пересечения прямых с осью абсцисс — $x_{A,e}$; точки пересечения с осью ординат — $k_1 c_{A,0} = k_1 \cdot 1 = k_1$). На рис. 8.20 построена зависимость $\omega_{rA}(x_A)$, соответствующая линии оптимальных температур (кривая 1). Так как функция

Таблица 83 Данные для расчета $\bar{\tau}_{opt}$

№	x_A	$w_{rA, opt}$	$1/w_{rA, opt}$	№	x_A	$w_{rA, opt}$	$1/w_{rA, opt}$
1	0,00	12,8	0,078	11	0,40	1,9	0,526
2	0,04	11,3	0,088	12	0,44	1,6	0,625
3	0,08	9,7	0,103	13	0,48	1,3	0,769
4	0,12	8,2	0,122	14	0,52	1,1	0,909
5	0,16	6,6	0,152	15	0,56	0,9	1,111
6	0,20	5,3	0,189	16	0,60	0,75	1,333
7	0,24	4,2	0,238	17	0,64	0,6	1,667
8	0,28	3,3	0,303	18	0,68	0,45	2,222
9	0,32	2,5	0,357	19	0,72	0,35	2,857
10	0,36	2,3	0,435	20	0,76	0,25	4,000
				21	0,80	0,2	5,000

$w_{rA}(x_A)$ задана теперь не в виде уравнения, а в виде графика, интегрирование уравнения материального баланса

$$\bar{\tau} = \tau_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{w_{rA}(x_A)_{opt}}$$

проведем численными методами.

В табл. 8.3 приведена зависимость $w_{rA}(x_A)$ с интервалом $\Delta x_A = 0,04$. Среднее время пребывания $\bar{\tau}$ определим по формуле трапеций

$$\bar{\tau} = \Delta x_A \left[\frac{(1/w_{rA})_1 + (1/w_{rA})_{21}}{2} + \sum_{i=2}^{20} \left(\frac{1}{w_{rA}} \right)_i \right]$$

Рассчитанное таким образом значение $\bar{\tau}_{opt}$ составляет 0,82 ч, т. е. проведение процесса по линии оптимальных температур дает прирост производительности

$$\frac{1,0 - 0,82}{0,82} 100 \approx 22 \%$$

Способы осуществления оптимального температурного режима. Решение практической задачи проведения процесса в промышленном реакторе в соответствии с оптимальным температурным режимом зависит от многих факторов и прежде всего от теплового эффекта и кинетики реакции.

Для эндотермических (обратимых и необратимых) реакций целесообразно химический процесс проводить в реакторах с подводом теплоты, причем желательно обеспечить достаточно равномерное распределение температуры по объему реактора. Распространенным типом аппаратов для проведения эндотермических реакций являются трубчатые реакторы, похожие по своей конструкции на кожухотрубные теплообменники. В этих аппаратах трубное пространство представляет со-

бой собственно реактор, в котором реагенты движутся в режиме вытеснения, а по межтрубному пространству проходит теплоноситель, например топочные газы. На рис. 8.21 изображен трубчатый реактор для проведения каталитических реакций, обогреваемый топочными газами. Такой тип реакторов применяют, в частности, для паровой конверсии природного газа. Аналогичную конструкцию имеет ретортная печь для синтеза бутадиена из этилового спирта, в которой катализатор вместо труб располагают в ретортах — узких каналах с прямоугольным сечением. В таких реакторах ширина поперечного сечения каналов, по которым движется реакционная смесь, должна быть невелика, чтобы получить достаточно равномерное распределение темпера-

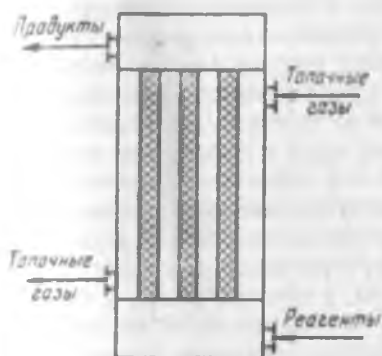


Рис 8.21. Трубчатый реактор для проведения эндотермической реакции

туры. В таких реакторах ширина поперечного сечения каналов, по которым движется реакционная смесь, должна быть невелика, чтобы получить достаточно равномерное распределение темпера-

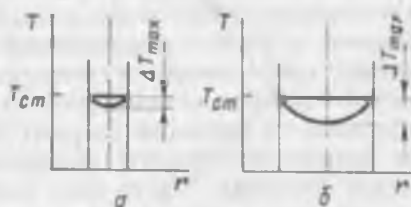


Рис. 8.22. Температурные профили в каналах маленького (а) и большого (б) диаметров при проведении эндотермической реакции

туры по сечению. Так как в реальных реакторах гидродинамический режим отклоняется от режима идеального вытеснения, при котором в любом поперечном сечении условия выравнены, то температура в центре канала отличается от температуры у стенки. На рис. 8.22 показаны примерные температурные профили по сечению при проведении эндотермической реакции в трубчатом реакторе при разных диаметрах труб. Из рисунка видно, что в трубах большого диаметра температура на оси трубы существенно ниже температуры у стенки. Следовательно, и скорость реакции в той части реакционного потока, которая движется близко к оси трубы, ниже средней скорости реакции в аппарате. При проведении каталитических процессов можно наносить катализатор только на внутреннюю поверхность труб, что обеспечит примерно одинаковую температуру по всему реактору.

Гомогенные эндотермические реакции можно также проводить в реакторах с интенсивным перемешиванием и поверхностью теплообмена, так как и в этом случае будет обеспечено равномерное распределение температуры по реактору.

Экзотермические реакции проводят, как правило, либо в адиабатических условиях, либо в аппаратах с отводом теплоты.

При проведении необратимых экзотермических реакций рост температуры приводит однозначно лишь к увеличению скорости процесса. Для снижения энергетических затрат такие реакции выгодно проводить в автотермическом режиме, когда требуемая температура обеспечивается исключительно за счет выделяющейся теплоты химической реакции без подвода энергии извне. Существуют две предельные температуры (нижний и верхний температурный пределы), между которыми целесообразно проводить процесс.

Нижним пределом является температура, при которой скорость экзотермической реакции (а следовательно, и скорость выделения теплоты) достаточна для обеспечения автотермического режима. Ниже этой температуры скорость тепловыделения меньше, чем скорость отвода теплоты с реакционным потоком, выходящим из реактора, и температура в проточном адиабатическом аппарате будет падать.

Верхний температурный предел связан либо с побочными процессами (побочными химическими реакциями или побочными физическими явлениями), а также с жаропрочностью конструкционных материалов. Например, при проведении гетерогенных процессов обжига зернистого твердого материала повышение температуры выше некоторого предела приводит к спеканию твердых частиц, а следовательно, к увеличению времени их полного превращения и уменьшению производительности реактора. Часто рост температуры ограничен прочностью конструкционных материалов и нецелесообразностью применения дорогостоящих жаропрочных материалов.

При проведении экзотермических процессов микробиологического синтеза повышение температуры ограничено жизнестойкостью микроорганизмов. Поэтому такие процессы целесообразно осуществлять в реакторах с отводом теплоты, а для того чтобы избежать локальных перегревов, лучше использовать реакторы, гидродинамический режим в которых приближается к идеальному смешению. Интенсивное перемешивание в таких процессах не только обеспечивает равномерное распределение температуры, но и интенсифицирует стадии массопередачи кислорода из газовой фазы в жидкую.

Обратимые экзотермические реакции нужно проводить в соответствии с линией оптимальных температур, т. е. понижая температуру в аппарате по мере роста степени превращения реагентов. Такой режим неосуществим ни в адиабатических, ни в изотермических реакторах: при адиабатическом режиме рост степени превращения сопровождается выделением теплоты и разогревом, а не охлаждением реакционной смеси; при изотермическом режиме температура остается постоянной и не меняется с ростом степени превращения.

Осуществить процесс строго по линии оптимальных температур чрезвычайно сложно. Это можно было бы сделать в реакторе с теплообменной поверхностью, работающем в режиме вытеснения, при условии, что количество теплоты, отводимое через стенку реактора, будет разным на различных участках аппарата. Реагенты перед началом реакции следовало бы нагревать до высокой температуры, а сразу же

после их поступления в аппарат предусмотреть отвод теплоты. Если реактор разбить по длине на несколько участков, то, чтобы обеспечить движение по линии оптимальных температур, на каждом из них количество отводимой теплоты должно быть немного больше, чем количество теплоты, выделяющееся в ходе реакции. При этом следует иметь в виду, что по мере увеличения степени превращения падает скорость реакции и, следовательно, уменьшается скорость тепловыделения. Поэтому на участках реактора, где реакция завершается, нужно отводить меньше теплоты, чем на начальных участках.

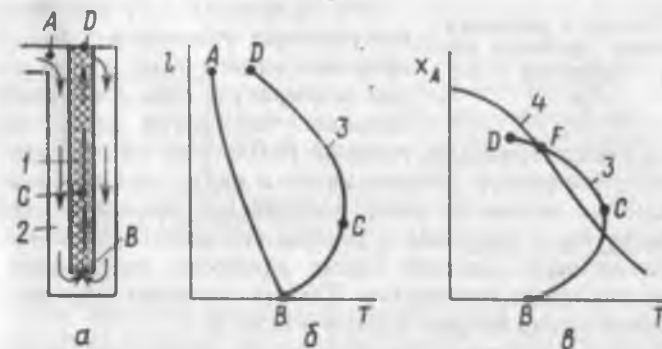


Рис. 8.23. Реактор с теплообменной трубкой (а), температурный профиль по длине реактора (б) и изменение степени превращения с изменением температуры (в):

1 — реактор; 2 — теплообменная трубка; 3 — кривая изменения температуры по длине реактора (рабочая линия); 4 — линия оптимальных температур

Некоторым приближением к линии оптимальных температур является проведение процесса в реакторе вытеснения, находящемся внутри теплообменной трубки, по которой проходит холодный реагент. Этот тип реактора изображен на рис. 8.23, а. Такая конструкция может быть, например, применена в колоннах синтеза аммиака. На рис. 8.23, б показан ход изменения температуры по длине реактора, а на рис. 8.23, в — характер изменения температуры сопоставлен с изменением степени превращения реагентов.

Рабочая линия процесса, характеризующая изменение температуры с ростом степени превращения (кривая 3) на участке BCFD близка к линии оптимальных температур (кривая 4). Однако указанные выше требования по условиям теплообмена в таком реакторе соблюдаются слабо. Действительно, на участке BC скорость тепловыделения максимальна, и нужно отводить много теплоты. В то же время скорость теплоотвода здесь мала, так как невелика движущая сила теплопередачи (ΔT). На участке FD теплоты выделяется сравнительно немного, но по наружной трубке идет холодный газ, ΔT велика и скорость теплоотвода выше необходимой. В какой-то степени этот недостаток мож-

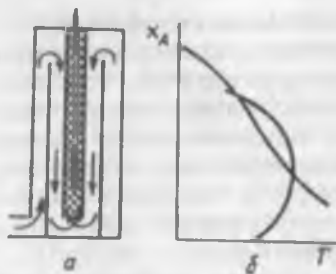


Рис. 8.24 Реактор с двойными теплообменными трубками (а) и профиль температур в нем (б)

но устранить в аналогичных реакторах с двойными теплообменными трубками (рис. 8.24).

Вообще же на практике обычно считают, что степень приближения к линии оптимальных температур удовлетворительная, если для реактора выполняется условие

$$w_r > 0.8 w_{r, \text{opt}} \quad (8.63)$$

На графике $x_A(T)$ две линии, соответствующие условию $w_r = 0.8 w_{r, \text{opt}}$ проходят выше и ниже линии оптимальных температур, образуя область оптимальных температур (см., например,

рис. 8.18), удовлетворяющую условию (8.63). При построении области оптимальных температур следует иметь в виду, что верхняя ограничивающая линия находится ниже равновесной кривой $x_{A, \text{e}}(T)$. При выборе конструкции реактора и режима его работы стремятся к тому, чтобы большая часть рабочей линии процесса находилась внутри области оптимальных температур. Такому условию отвечают, в частности, рабочие линии на рис. 8.23, в и 8.24, б.

Сравнительно простым способом приближения к оптимальному температурному режиму является проведение процесса в многосекционном реакторе вытеснения, в котором каждая секция работает в адиабатическом режиме, и между секциями имеется промежуточное охлаждение (рис. 8.25, а). На рис. 8.25, б показано, как будет проходить рабочая линия процесса в таком реакторе. В первой секции реактора процесс протекает адиабатически, причем изменения температуры и степени превращения связаны между собой уравнением (8.49).

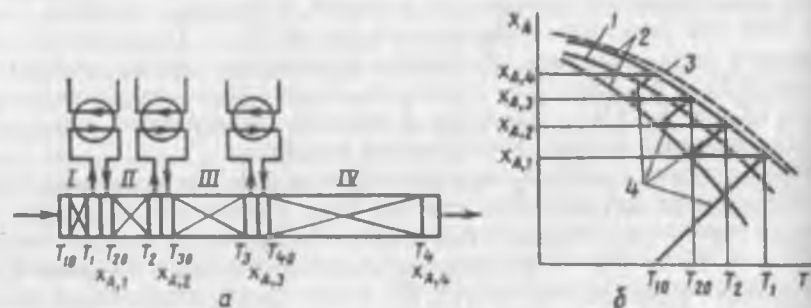


Рис. 8.25 Многосекционный реактор вытеснения с промежуточным отводом теплоты (а) и ход процесса в нем (б):

1 — линия оптимальных температур ($w_{rA} = w_{rA, \text{opt}}$); 2 — линии, отвечающие условию $w_{rA} = 0.8 w_{rA, \text{opt}}$; 3 — равновесная кривая; 4 — рабочая линия процесса

(Объем секции должен быть таким, чтобы на выходе из нее достигалась степень превращения $x_{A,1}$, соответствующая пересечению адиабаты с верхней границей области оптимальных температур. Необходимое значение объема (или среднего времени пребывания) можно найти из решения системы уравнений материального и теплового балансов такого реактора.

На выходе из секции I реакционную смесь необходимо охладить от температуры T_1 до температуры T_{20} , соответствующей нижней границе оптимальной области при $x_{A,1}$. Затем реакционная смесь попадает в адиабатическую секцию II, второй теплообменник,

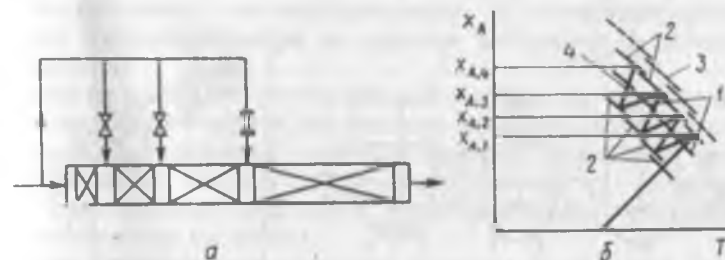


Рис. 8.26 Многосекционный реактор вытеснения с байпасными линиями ввода холодного газа между секциями (обозначения те же, что и на рис. 8.25)

секцию III и т. д. Так как скорость реакции по мере увеличения степени превращения уменьшается, объем каждой последующей секции увеличивается.

Охлаждение реагентов между секциями адиабатического реактора можно вести не только за счет косвенного теплообмена, но и путем введения свежей холодной реакционной смеси. Такой вариант осуществления процесса показан на рис. 8.26, а. В общем случае добавление к уже частично прореагировавшей смеси свежих реагентов изменяет их концентрацию и может привести к смещению равновесия. Положение линии оптимальных температур зависит и от положения равновесной кривой, следовательно, изменение равновесного состава несколько сместит и положение линии оптимальных температур. Эта ситуация изображена на рис. 8.26, б.

Возможным вариантом осуществления процесса по оптимальному температурному режиму является и применение каскада реакторов смешения, в каждом из которых поддерживается своя температура за счет введения теплообменных поверхностей. Такая реакционная система изображена на рис. 8.27, а. Задавшись температурой T_1 , а следовательно, и степенью превращения в первой секции $x_{A,1}$, соответствующей верхней границе области оптимальных температур, можно рассчитать необходимый объем первой секции, рассматривая ее как реактор, работающий при постоянной температуре. Аналогично могут быть

рассчитаны вторая и третья секции. Уравнение теплового баланса для таких реакторов позволит определить необходимую поверхность теплообмена и расход хладагента для поддержания в секциях температур, заданных рабочей линией процесса, изображенной на рис. 8.27, б.

Для каждого из рассмотренных вариантов возможна дальнейшая оптимизация процесса — расчет оптимальных объемов секций, начальных температур, объемных расходов в байпасных линиях и т. д. При такой оптимизации стремятся получить наиболее целесообразные экономические показатели процесса. Более подробно вопросы оптимизации, ее методы рассмотрены в специальной литературе.

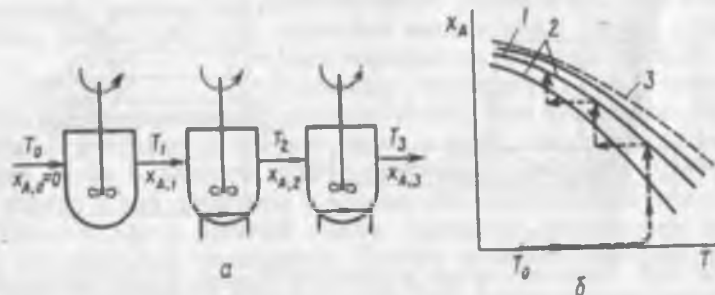


Рис. 8.27. Каскад реакторов идеального смешения с отводом теплоты в секциях каскада (а) и ход процесса в нем (б) (обозначения те же, что и на рис. 8.25)

Использование нестационарных режимов для проведения каталитических реакций в оптимальных температурных условиях. В последние годы исследователи, занимающиеся катализом, уделяют большое внимание нестационарным каталитическим процессам. В качестве причин, вызывающих интерес к этим явлениям, можно назвать, во-первых, то, что многие каталитические процессы нестационарны по своей природе — под воздействием реакционной среды во времени происходит изменение каталитической активности. Во-вторых, оказалось, что в ряде случаев искусственно созданная нестационарность позволяет конструктивно более просто решить вопросы создания оптимальных технологических режимов.

Стационарный режим характеризуется постоянством во времени параметров процесса, в частности неизменными остаются состав и температура газовой фазы в реакторе, а также концентрации всех промежуточных соединений на поверхности. В этом случае и скорость каталитического процесса «стационарна», она полностью определяется составом реакционной смеси в газовой фазе и температурой катализатора: $w_{г.л} = w_{г.л}(c_A, c_B, c_R, c_S, \dots, T)$.

В нестационарных процессах состав газовой фазы и температура катализатора во времени изменяются. Уравнения материального и

теплового балансов для зерна катализатора или слоя катализатора в целом содержат члены, включающие производные состава или температуры по времени (накопление массы или теплоты). В этом случае наблюдается скорость химического превращения W , определяемая из решений системы дифференциальных уравнений и начальных условий, не равна $w_{г.л}[c_i(\tau) \dots T(\tau)]$. Чем быстрее изменяется состояние газовой фазы и катализатора, тем сильнее могут отличаться друг от друга функции $w_{г.л}$ и W .

Можно указать на четыре основные причины возникновения нестационарности при осуществлении гетерогенно-каталитических процессов: 1) вынужденные внешние воздействия; 2) неустойчивость стационарного состояния или автоколебания; 3) случайные помехи, возмущения; 4) изменяющиеся во времени активность и селективность катализатора.

Разработка моделей нестационарных процессов, а особенно расчеты на основе этих моделей численными методами, создание систем автоматического управления нестационарными режимами несомненно намного сложнее, чем для стационарных процессов. Рассмотрим лишь кратко качественные результаты некоторых видов нестационарности в каталитических процессах.

Работа в режиме вынужденных внешних воздействий приводит к тому, что при одних и тех же средних значениях входных параметров реактора, но разных законах их изменения во времени возникают широкие возможности в формировании полей концентраций, температур и составов поверхности катализатора. Поэтому в нестационарном режиме можно добиться более благоприятных условий протекания процесса, чем в стационарно работающем реакторе. Например, производительность и избирательность процесса в нестационарном режиме может оказаться значительно выше, чем в стационарном. Это отличие, возникающее прежде всего из-за нелинейной зависимости скорости реакции от состава реакционной смеси и температуры, в значительной мере зависит от динамических свойств поверхности катализатора. Эффективность нестационарного процесса зависит от закона изменения входных параметров — состава реакционной смеси, начальной температуры, нагрузки.

Рассмотрим в качестве примера способ проведения обратимой экзотермической реакции в адиабатическом реакторе с искусственно организованной нестационарностью. Нестационарность достигается периодическим переключением направления подачи реакционной смеси в слой катализатора (рис. 8.28).

Основная идея способа заключается в том, что слой катализатора выполняет не только свою основную функцию — ускорение реакции, но также является и регенератором теплоты.

В начале процесса неподвижный слой катализатора разогревают до некоторой температуры, при которой экзотермическая химическая реакция протекает со значительной скоростью и, следовательно, с высокой скоростью выделения теплоты. Затем в реактор подают реакци-

онную смесь с существенно более низкой входной температурой (рис. 8.28, а). За счет того, что катализатор уже разогрет, реакция протекает с достаточной скоростью, причем по длине слоя катализатора устанавливается определенный температурный профиль, перемещающийся во времени. Постепенно температура входного участка катализатора уменьшается, а выходного — остается достаточно высокой или растет. В некоторый момент времени производят переключение направления подачи холодного реагента (рис. 8.28, б). Тепловой фронт начинает перемещаться в противоположном направлении.

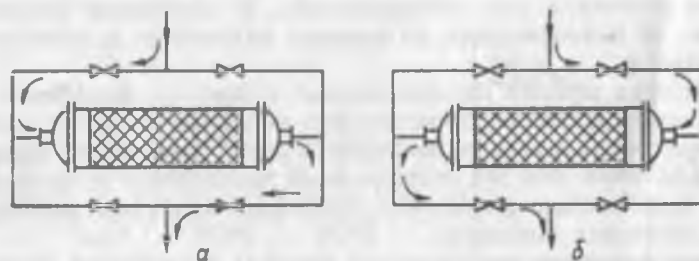


Рис. 8.28 Адиабатический каталитический реактор с периодически переключающимися направлениями движения реакционной смеси

Протекание реакции в нестационарном режиме при низких температурах на входе в слой поддерживается за счет того, что в область высоких температур слоя непрерывно поступает реакционная смесь с непрореагировавшим исходным компонентом, который превращается в этой области с выделением теплоты. Часть теплоты химической реакции сохраняется в реакционном объеме. Развитая поверхность зерен катализатора обеспечивает хороший теплообмен между разогретым катализатором и холодным потоком газа, что доводит температуру последнего до вполне достаточной, чтобы протекала реакция.

На рис. 8.29 приведены профили температур и степеней превращения по длине слоя катализатора, рассчитанные для описанного нестационарного реактора при протекании обратимой экзотермической реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$.

Пусть до пуска реактора температура в слое катализатора одинакова по всей длине и равна T_0 (кривая 1). В момент времени $t_1 = 0$ в слой вводят реакционную смесь с температурой $T_{вх}$. Кривые 2 и 3 передают профили температуры и степеней превращения в последующие моменты времени t_2 и t_3 . Происходит постепенное охлаждение левой части слоя. В момент времени t_3 изменяют направление подачи реакционной смеси на противоположное. С этого момента начинает охлаждаться правая часть слоя, ставшая уже входным участком, а область высоких температур перемещается влево (кривые 4 и 5). Температура на выходе из слоя повышается, но благодаря тепловой емкости катализатора

это происходит постепенно. Переключение направления подачи смеси осуществляется в момент времени t_0 , когда температура на выходе из слоя достигает значения T_n (температуры переключения). Тепловой фронт опять начинает перемещаться слева направо. По достижении на выходе из слоя температуры T_n опять производят переключение направления подачи реакционной смеси и т. д. Последующие профили

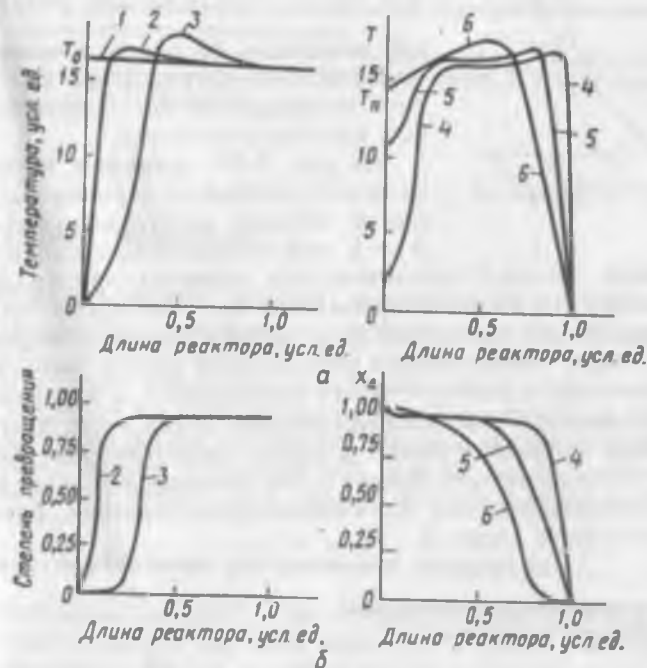


Рис. 8.29. Профили температур (а) и степеней превращения (б) по длине слоя катализатора Z , работающего в нестационарном режиме, в различные моменты времени:

1 — t_1 ; 2 — t_2 ; 3 — t_3 ; 4 — t_4 ; 5 — t_5 ; 6 — t_6 .

температур и степеней превращения будут такими же, как кривые 4, 5 и 6, — идущими то слева направо, то справа налево. В слое устанавливается периодически повторяющийся автотермический режим: количество теплоты, пришедшее с реакционной смесью в течение цикла, плюс количество теплоты, выделенное в течение этого цикла, равно количеству теплоты, отведенному из слоя с выходящей смесью.

Как видно из рис. 8.29, профили температур на выходе из слоя катализатора (кривые 4, 5, 6) понижаются с ростом степени превращения, т. е. ход процесса соответствует оптимальному температурному режиму. Соответствующим выбором температуры переключения, линейной скорости, размера зерна катализатора, температуры на входе можно добиться хорошего приближения к линии оптимальных температур Π .

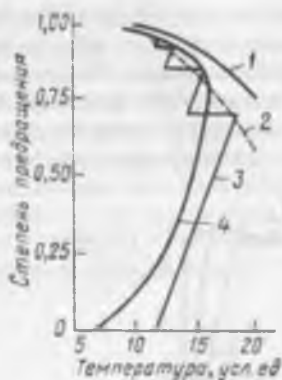


Рис. 8.30 Диаграмма $x_A - T$ для обратимой экзотермической реакции $A \rightleftharpoons R$:

1 — равновесная кривая; 2 — линия оптимальных температур; 3 — рабочая линия осуществляемого в реакторе процесса с последовательно расположенными слоями катализатора и промежуточным отводом теплоты; 4 — рабочая линия процесса в одном слое катализатора при работе в нестационарном режиме

как следствие, получить в одном адиабатическом слое катализатора высокую степень превращения при сохранении высокой производительности.

На рис. 8.30 приведена линия оптимальных температур (кривая 2), проведение по которой экзотермической реакции $A \rightleftharpoons R$ обеспечивает максимально возможную скорость. Линия 3 показывает ход процесса при традиционном осуществлении его в стационарном реакторе с последовательно расположенными слоями катализатора и промежуточным отводом теплоты (ср. с рис. 8.25). Теоретический оптимальный режим требует понижения температуры с ростом степени превращения, а в адиабатическом слое, работающем в стационарном режиме, имеет место обратная картина. Кривая 4 отражает режим в одном адиабатическом слое, работающем в нестационарном режиме и обеспечивающем такую же общую степень превращения, как и в стационарном реакторе, работа которого соответствует линии 3.

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной проработки

1. В чем состоят принципиальные различия в условиях теплообмена для изотермического и адиабатического режимов работы реактора?
2. Составьте систему уравнений материального и теплового балансов для изотермического реактора идеального смешения.
3. Почему нельзя найти аналитическое решение системы уравнений материального и теплового балансов адиабатического реактора идеального смешения, работающего в стационарном режиме, относительно температуры в реакторе и достигаемой в нем степени превращения?
4. Используя графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов адиабатического реактора идеального смешения, проанализируйте возможности увеличения достигаемой в реакторе степени превращения в случае проведения в нем: а) необратимой экзотермической реакции; б) обратимой эндотермической реакции; в) обратимой экзотермической реакции.
5. Найдите графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов реактора идеального смешения промежуточного типа при проведении в нем обратимой эндотермической реакции.
6. Составьте алгоритм и блок-схему расчета на ЭВМ изменения во времени температуры в периодическом реакторе идеального смешения с рубашкой обогрева при проведении в нем необратимой эндотермической реакции первого порядка.
7. Составьте алгоритм и блок-схему расчета на ЭВМ распределения степени превращения по длине реактора идеального вытеснения с промежуточным теп-

новым режимом при проведении в нем необратимой экзотермической реакции первого порядка.

8. Какая величина выбирается в качестве критерия оптимизации при разработке оптимального температурного режима? Обоснуйте сделанный выбор.

9. Постройте линию оптимальных температур для проведения реакции $A \rightleftharpoons B$, характеризующейся следующими кинетическими параметрами: $k_1 = 7 \times 10^4 \exp(-40\,000/RT) \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 1,2 \cdot 10^3 \exp(-52\,000/RT) \text{ с}^{-1}$.

10. Как можно построить рабочую линию проведения обратимой экзотермической реакции в последовательно соединенных адиабатических реакторах вытеснения с промежуточным теплоотводом?

11. В чем достоинства и недостатки использования нестационарных режимов для осуществления обратимых экзотермических реакций в приближении к линии оптимальных температур?

Глава 9

Гетерогенные процессы

Большинство химических реакций, используемых в химико-технологических процессах, протекает с участием веществ, находящихся в разных фазах. В зависимости от того, в каких фазах находятся участники реакции, классифицируют различные двухфазные и трехфазные системы. Несмотря на специфические различия между ними, все они объединены одним общим признаком: прежде чем произойдет химическая реакция, должен осуществиться перенос реагентов из ядра потока одной фазы к поверхности раздела фаз или в объем другой фазы.

§ 1. Общие особенности гетерогенных процессов

Для гомогенных реакций, в частности для реакций в жидкой фазе, диффузионные процессы переноса вещества из одной точки реакционного пространства в другую, особенно при больших размерах реактора, также играют определенную роль, но обычно они протекают с достаточно большой скоростью и не влияют существенно на скорость химического взаимодействия. Для гетерогенных процессов учет скорости переноса вещества от фазы к фазе значительно более важен в силу затрудненности этой стадии. Зачастую скорость гетерогенного процесса определяется не скоростью химической реакции, а именно скоростью процессов переноса.

Гетерогенные процессы протекают, как правило, на поверхности раздела фаз. При этом гетерогенными могут быть и такие процессы, в которых все исходные реагенты и продукты реакции находятся в одной фазе. Так, например, синтез аммиака из газообразных азота и водорода протекает на поверхности железа (твердого катализатора, в основе которого металлическое железо), поэтому этот процесс является также гетерогенным.

Характерной чертой любого гетерогенного процесса является его многостадийность — обязательное наличие наряду с одной или не-

сколькими чисто химическими стадиями (т. е. одной или несколькими химическими реакциями) стадий, которые можно было бы назвать физическими (в том смысле, что при их протекании не происходит химических превращений). Последние связаны с переносом вещества от одной фазы к другой, причем концентрация вещества в разных фазах (или же в ядре фазы и на поверхности раздела) различна. Разность концентраций является движущей силой этих процессов переноса (диффузионных).

При протекании гетерогенных процессов собственно химическая стадия может представлять собой как гетерогенную, так и гомогенную химическую реакцию. Например, гетерогенным будет взаимодействие кислорода с сульфидами металлов при обжиге различных сульфидных руд. Однако реакция окисления молекулярным кислородом жидких углеводородов протекает как гомогенная, хотя реагенты и находятся в разных фазах, так как в химическую реакцию вступает не газообразный, а растворенный кислород. Гетерогенной в этом случае будет не химическая реакция, а предшествующая ей диффузионная стадия растворения кислорода.

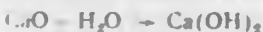
В зависимости от того, одну или несколько фаз образуют исходные реагенты и продукты реакции, иногда химические процессы делят на гомофазные и гетерофазные.

Гомофазными называют процессы, в которых исходные реагенты, стабильные промежуточные вещества и продукты реакции находятся в пределах одной фазы.

Гетерофазными называют процессы, в которых исходные реагенты, стабильные промежуточные вещества и продукты реакции образуют более чем одну фазу.

Понятия «гомогенная» и «гетерогенная» реакции не совпадают с понятиями «гомофазный» и «гетерофазный» процессы. Гомогенность и гетерогенность реакции отражают в определенной степени ее механизм: протекает ли реакция в объеме какой-то одной фазы или на поверхности раздела фаз. Гомофазность и гетерофазность процесса позволяют лишь судить о фазовом составе участников реакции.

Например, нейтрализация кислоты щелочью — это гомофазный гомогенный процесс. Рассмотренный выше синтез аммиака — это гомофазный гетерогенный процесс. Окисление углеводородов в жидкой фазе газообразным кислородом представляет собой гетерофазный процесс, но протекающая химическая реакция является гомогенной. Газение известня



при котором все три участника реакции образуют отдельные фазы, а реакция идет на границе раздела воды и оксида кальция, является гетерофазным гетерогенным процессом.

Итак, гетерогенные процессы многостадийны. В общем случае скорости отдельных стадий, составляющих гетерогенный процесс, могут существенно различаться и по-разному зависеть от изменения пара-

метров технологического режима. Например, такой фактор, как температура, неодинаково влияет на скорости химической реакции и переноса веществ за счет диффузии.

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

$$w_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n w_i. \quad (9.1)$$

Взаимосвязь между скоростями отдельных стадий и общей скоростью процесса, состоящего из нескольких последовательных стадий, различна для нестационарного и стационарного режимов протекания этого процесса.

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

В стационарном режиме скорости отдельных последовательных стадий «подстраиваются» под скорость самой затрудненной стадии: они равны между собой и равны общей скорости процесса:

$$w_1 = w_2 = \dots = w_l = \dots = w_{\Sigma}. \quad (9.2)$$

В различных моделях гетерогенные процессы рассматриваются как состоящие из последовательных или последовательных и параллельных стадий.

Под скоростью гетерогенного химического процесса будем понимать в соответствии с определением (см. гл. 3) количество одного из реагентов или продуктов реакции, которое прореагирует или образуется в единицу времени на единице поверхности раздела фаз. Скорость гетерогенного процесса по компоненту J определяется уравнением

$$w_J = \pm \frac{1}{j} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_J}{dt}, \quad (9.3)$$

где S — реакционная поверхность; j — стехиометрический коэффициент реагента (или продукта) J .

Чтобы можно было сравнивать скорости отдельных стадий гетерогенного процесса и всего процесса в целом, все они должны быть выражены одинаково. Следовательно, скорость химической стадии $w_{r,J}$ будем определять в соответствии с выражением (9.3) и скорость диффузионных стадий $w_{d,J}$ также будем определять как количество вещества J , перенесенное в единицу времени через единицу поверхности раздела фаз.

Иногда скорость гетерогенной химической реакции определяют количеством вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции в единицу времени (т. е. как dn_J/dt). Это определение совпадает с понятием производительности (см. гл. 1). Производительность реактора тем выше, чем больше размер реакционного про-

странства; в данном случае она пропорциональна поверхности раздела фаз.

Для описания скорости гетерогенного процесса будем использовать лишь уравнение (9.3) (иногда такую скорость называют удельной скоростью). При этом скорость не зависит от размеров общей поверхности раздела фаз.

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

Однако скорость гетерогенного процесса не может быть больше и скорости диффузионного переноса вещества, так как он предшествует химической реакции.

При анализе гетерогенных процессов выделяют две крайние, принципиально различающиеся ситуации. В первом случае может оказаться, что *скорость химической реакции велика и превышает скорость диффузионных стадий*. Тогда для увеличения производительности и интенсификации процесса нужно стремиться к устранению тормозящего влияния диффузионных стадий. Этот случай соответствует диффузионной области протекания гетерогенного процесса.

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

§ 2. Диффузионные стадии гетерогенных процессов

В результате протекания гетерогенной химической реакции в разных точках реакционного пространства устанавливаются различные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции. Например, при взаимодействии газообразного реагента А с твердым реагентом В концентрация вещества А у поверхности реагента В будет в общем случае меньше, чем в ядре газового потока, обтекающего твердую частицу.

Градиент концентраций реагента А является причиной возникновения диффузии — самопроизвольного процесса переноса вещества в результате беспорядочного движения молекул до установления равновесного распределения концентраций. Хаотическое тепловое движение частиц вещества вызывает упорядоченный направленный перенос его в области, где возникают градиенты концентрации или где распределение концентраций отличается от равновесного.

При рассмотрении гетерогенных процессов важно знать, какова скорость диффузионных стадий, предшествующих химической реакции, не будут ли диффузионные процессы тормозить химическое взаимодействие.

Скорость диффузии зависит от плотности и вязкости среды, температуры, природы диффундирующих частиц, воздействия внешних сил и т. д. Закономерности диффузионных процессов описываются законами Фика.

Согласно первому закону Фика количество вещества A , перенесенного за счет диффузии в единицу времени через поверхность S , перпендикулярную направлению переноса, пропорционально градиенту концентрации этого вещества в данный момент времени τ :

$$-\frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = D \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{\tau} \quad (9.4)$$

Коэффициент пропорциональности D называется коэффициентом молекулярной диффузии; его единицы измерения (длина)² · (время)⁻¹, например см²/с.

В общем случае концентрация меняется как в пространстве, так и во времени. Изменение концентрации вещества A во времени в результате молекулярной диффузии описывается вторым законом Фика

$$D \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} = \frac{\partial c_A}{\partial \tau} \quad (9.5)$$

или для диффузии в трехмерном пространстве

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = D \nabla^2 c_A = D \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) \quad (9.6)$$

Заменим в уравнении (9.4) градиент концентрации на отношение конечных приращений:

$$w_d = -\frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = D \frac{dc_A}{dz} \approx D \frac{\Delta c_A}{\Delta z} \quad (9.7)$$

где Δc_A — изменение концентрации на расстоянии $\Delta z = \delta$ — толщины слоя, через который проходит диффузионный поток.

Тогда

$$w_d \approx \beta \Delta c_A, \quad (9.8)$$

где β — коэффициент пропорциональности (коэффициент массоотдачи),

$$\beta = \frac{D}{\Delta z} = \frac{D}{\delta} \quad (9.9)$$

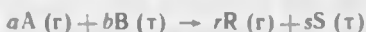
При протекании гетерогенного процесса у поверхности раздела фаз происходит расходование исходных реагентов и образование продуктов реакции. Для стационарного протекания процесса необходимо непрерывное пополнение убыли реагентов у реакционной поверхности и удаление от нее образующихся продуктов. Перенос осуществляется за счет диффузии при наличии перепада концентраций. Чем быстрее идет реакция, тем выше должна быть и скорость диффузии, иначе химическая реакция будет тормозиться диффузионными процессами.

Можно считать, что перепад концентраций возникает в диффузионном подслое, находящемся у поверхности раздела фаз. Внутри этого диффузионного подслоя перенос вещества осуществляется исключительно за счет молекулярной диффузии. Чем меньше толщина подслоя δ , тем больше в соответствии с уравнением (9.9) коэффициент массоотдачи.

Коэффициент молекулярной диффузии D (коэффициент пропорциональности в уравнениях скорости диффузии) является функцией молекулярных свойств того вещества, которое диффундирует, и того вещества, в котором происходит диффузия первого. Он слабо возрастает с ростом температуры ($\sim T \div T^{3/2}$) и уменьшается с ростом давления. Чаще всего коэффициент D определяют по опытным данным, а также по эмпирическим или полуэмпирическим зависимостям.

§ 3. Гетерогенные некаталитические процессы в системе «газ — твердое вещество»

Гетерогенные процессы в системе «газ — твердое вещество» — распространенный вид промышленных химико-технологических процессов. Это процессы обжига различных руд, получения цементного клинкера, поглощения сероводорода оксидом цинка и др. Даже внутри этой группы можно различить определенные разновидности гетерогенных процессов. Наиболее общим случаем является гетерогенная реакция, в которой и среди реагентов, и среди продуктов есть и газообразные, и твердые вещества:



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



Возможны также реакции, в которых отсутствует или газообразный реагент, или твердый продукт и т. п. Например:



Кинетические модели гетерогенных процессов в системе «газ — твердое вещество»

существует ряд кинетических моделей, несколько упрощающих природу гетерогенных процессов, но позволяющих описать их с помощью сравнительно простых уравнений. Наиболее распространенными среди них являются модель с фронтальным перемещением зоны реакции (модель с непрореагировавшим ядром) и квазигомогенная модель. Рассмотрим, в чем отличие этих моделей, на примере гетерогенной реакции



при протекании которой внешние размеры твердой частицы не меняются.

Квазигомогенная модель предполагает, что гетерогенный процесс протекает одновременно в любой точке объема твердой частицы. Это возможно, если газообразный реагент может достаточно свободно проникнуть внутрь твердой фазы, т. е. если частица твердого вещества пронизана большим числом пор, а химическая реакция, протекающая на поверхности этих пор, достаточно медленная. На рис. 9.1 схематично показано, как изменяется по объему твердой фазы

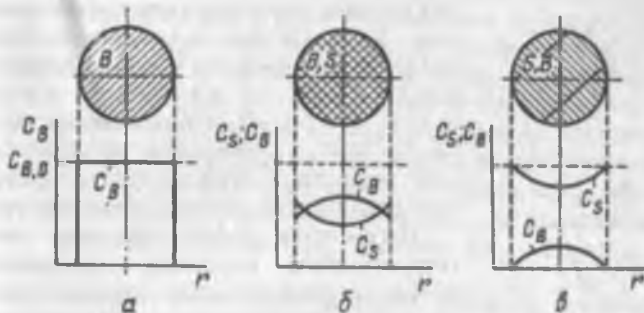


Рис. 9.1 Схематическое изображение твердой частицы в ходе гетерогенного процесса, описываемого квазигомогенной моделью:

а — до реакции; б — в промежуточный момент реакции; в — почти полностью превращенная частица

в разные моменты времени от начала реакции концентрация твердого реагента В, если гетерогенный процесс протекает в соответствии с квазигомогенной моделью.

Более распространенной является модель с фронтальным перемещением зоны реакции. Согласно этой модели химическая реакция сначала протекает на внешней поверхности частицы, и до тех пор, пока внешний слой твердого реагента полностью не превратится в соответствующие твердые или газообразные продукты реакции, более глубокие слои в реакцию не вступают. По-

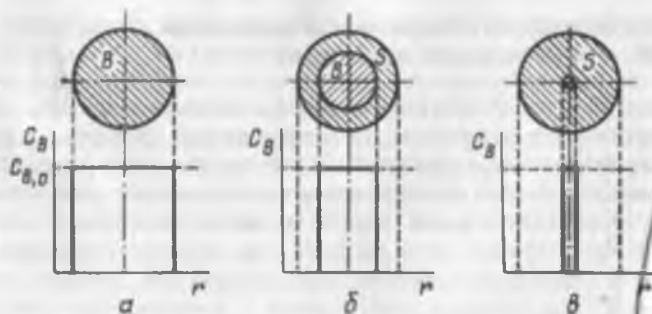


Рис. 9.2. Профиль изменения концентрации твердого реагента В по мере протекания гетерогенного процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции:

а — до реакции; б — в промежуточный момент реакции; в — почти полностью превращенная частица

степенно зона химической реакции продвигается внутрь, оставляя за собой твердый продукт реакции и инертную часть исходного твердого

реагента (золу). В произвольный момент времени твердая частица представляет собой внутреннее ядро, окруженное внешней оболочкой. Ядро состоит из непрореагировавшего реагента (поэтому эту модель называют иногда моделью с непрореагировавшим ядром). Окружающая его оболочка состоит из твердого продукта и инертных веществ. Схема развития гетерогенного процесса по этой модели показана на рис. 9.2.

Рассмотрим более детально особенности гетерогенного процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции. Объектом рассмотрения будет одиночная твердая частица с неизменяющимися во времени внешними размерами, обтекаемая потоком газообразного реагента А. Об отдельных этапах процесса будем судить по концентрации реагента А в разных точках пространства (рис. 9.3)

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

1. Внешняя диффузия — подвод реагента А к поверхности твердой частицы через слой газа, обедненный этим компонентом.

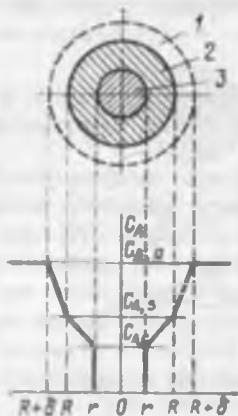


Рис. 9.3. Профиль изменения концентрации газообразного реагента А при взаимодействии с твердой частицей (модель с фронтальным перемещением зоны реакции)

1 — пограничная газовая пленка с концентрацией реагента А ниже, чем в газовой потоке; 2 — слой твердых продуктов реакции (слой золы); 3 — ядро непрореагировавшего реагента В

2. Внутренняя диффузия — проникновение газообразного реагента через поры твердого продукта реакции к ядру твердого реагента.

3. Химическая реакция на поверхности непрореагировавшего ядра.

4. Внутренняя диффузия газообразных продуктов через слой твердых продуктов.

5. Внешняя диффузия газообразных продуктов в ядро газового потока.

Стадии 4-ю и 5-ю в ряде случаев из рассмотрения можно исключить, в частности, тогда, когда протекающая химическая реакция является необратимой.

Основные стадии процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции

Внешняя диффузия. В результате протекания химической реакции



концентрация газообразного реагента А у поверхности твердой частицы ниже, чем в ядре газового потока. Нельзя точно установить пространственное расположение границы, на которой начинается снижение концентрации газообразного реагента, так как при постоянном обтекании частицы газообразным потоком могут происходить колебания этой границы. Однако условно можно принять, что граница проходит на некотором расстоянии δ от поверхности твердой частицы. Тогда можно условно зафиксировать поверхностную газовую пленку толщиной δ , характеризующуюся тем, что за ее пределами концентрация газообразного реагента постоянна и равна $c_{A,g}$ (индекс «g» — gas), а внутри пленки c_A уменьшается от $c_{A,g}$ до концентрации на поверхности твердой частицы $c_{A,s}$ (индекс «s» — от англ. surface — поверхность).

Перенос вещества А из ядра газового потока к поверхности через пограничную газовую пленку осуществляется как за счет молекулярной диффузии, механизм которой рассмотрен выше, так и за счет движения с газовой средой в направлении, совпадающем с направлением потока, т. е. за счет конвективного переноса. Суммарный перенос вещества за счет молекулярной диффузии и конвективного переноса называется конвективной диффузией.

Процесс конвективной диффузии может быть описан дифференциальным уравнением

$$u_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + u_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + u_z \frac{\partial c_A}{\partial z} + D \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial c_A}{\partial t}$$

(9.10)

или в более краткой записи:

$$-u \operatorname{grad} c_A + DV^2 c_A = \frac{\partial c_A}{\partial \tau} \quad (9.11)$$

где u_x, u_y, u_z — линейные скорости потока в направлении осей x, y, z соответственно.

Так как в этом уравнении переменными величинами являются и концентрация газообразного реагента, и линейная скорость потока, то решать его нужно совместно с дифференциальными уравнениями гидродинамики. В результате получается система дифференциальных уравнений, не имеющая аналитического решения.

Обычно для определения скорости конвективной диффузии пользуются уравнением

$$w_k = \frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \beta (c_{A,g} - c_{A,s}), \quad (9.12)$$

где w_k — скорость конвективной диффузии, т. е. количество газообразного реагента А, перенесенное за счет конвективной диффузии через единицу поверхности в единицу времени; β — коэффициент массоотдачи, зависящий от гидродинамики потока.

Принимают, что у поверхности твердой частицы существует неподвижный диффузионный подслой толщиной δ_1 , внутри которого перенос вещества осуществляется исключительно за счет молекулярной диффузии. Скорость внешней диффузии (конвективной) через реальную газовую пленку толщиной δ можно приравнять тогда скорости молекулярной диффузии через диффузионный подслой толщиной δ_1 . В соответствии с уравнением (9.9) коэффициент массоотдачи равен

$$\beta = D / \delta_1 \quad (9.13)$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии.

Повысить скорость внешней диффузии можно, либо увеличивая движущую силу, которая равна разности концентраций $c_{A,g}$ и $c_{A,s}$, либо увеличивая коэффициент массоотдачи.

Для увеличения β нужно: 1) если это возможно, увеличить коэффициент молекулярной диффузии D ; 2) уменьшить толщину газовой пленки δ_1 .

Как было показано выше, коэффициент молекулярной диффузии определяется в основном молекулярной природой веществ, участвующих в процессе диффузии, а также слабо зависит от температуры и давления.

Так, например, коэффициент молекулярной диффузии реагентов в газовую пленку при росте температуры с 700 до 800 К увеличивается лишь в $(800/700)^{1,5} = 1,22$ раза. Таким образом, рост температуры проведения процесса не может служить надежным способом интенсификации внешней диффузии.

Значительно больший эффект может быть достигнут за счет уменьшения толщины пленки δ_1 . Хотя в рамках принятой модели нельзя точно сказать, чему численно равно δ_1 , можно с уверенностью утверждать, что все способы уменьшения толщины пленки приведут к увеличению коэффициента массоотдачи. Такими способами являются увеличение линейной скорости газового потока, обтекающего твердую частицу, приводящее к срыванию пленки; проведение процесса при интенсивном перемешивании частиц твердой фазы, например применение аппаратов с псевдооживленным слоем твердой фазы.

Внутренняя диффузия. Если в результате гетерогенного взаимодействия газообразного и твердого реагентов наряду с газообразными образуются и твердые продукты реакции, то стадией, предшествующей собственно химической реакции и следующей за внешней диффузией, будет стадия внутренней диффузии — проникновения газообразного реагента через слой твердых продуктов реакции к поверхности ядра, на которой осуществляется химическое взаимодействие.

Скорость внутренней диффузии равна

$$w_d = \frac{1}{a_s} \cdot \frac{dn_A}{dt} = D_{\text{эф}} \frac{dc_A}{dr} \quad (9.14)$$

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

Так как слой твердых продуктов реакции представляет определенное сопротивление переносу реагента А из пограничной газовой пленки к поверхности ядра, то концентрация этого реагента по мере движения к поверхности ядра будет уменьшаться от $c_{A,s}$ на внешней поверхности твердой частицы до $c_{A,c}$ (индекс «с» от англ. core — ядро) на поверхности ядра (см. рис. 9.3).

Если толщина слоя золы невелика, то можно условно считать, что

$$\frac{dc_A}{dr} \approx \frac{\Delta c_A}{\Delta r} = \frac{c_{A,s} - c_{A,c}}{R - r} \quad (9.15)$$

где R — внешний радиус твердой частицы — постоянная величина в рамках рассматриваемого случая частицы с неизменяющимися внешними размерами; r — радиус ядра, уменьшающийся по мере протекания процесса.

Тогда скорость внутренней диффузии можно представить в виде уравнения

$$w_d = \frac{1}{a_s} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{D_{\text{эф}}}{\Delta r} (c_{A,s} - c_{A,c}) = \beta' (c_{A,s} - c_{A,c}), \quad (9.16)$$

т. е. по своей структуре уравнение скорости внутренней диффузии аналогично уравнению скорости внешней диффузии: произведение разности концентраций на коэффициент массоотдачи $\beta' = D_{\text{эф}}/\Delta r$. Увеличение скорости внутренней диффузионной стадии возможно в основном за счет

увеличения коэффициента массоотдачи β' . Существенно увеличить коэффициент диффузии, как это было показано, достаточно сложно. Следовательно, нужно идти по пути уменьшения толщины слоя твердых продуктов реакции, равной $R - r$. Максимальная толщина этого слоя равна R (при $r = 0$) — внешнему радиусу твердой частицы. Уменьшение размеров твердой частицы (измельчение) автоматически приводит и к уменьшению толщины слоя твердых продуктов, т. е. к увеличению коэффициента массоотдачи β' . Таким образом, измельчение твердых частиц — основной путь интенсификации внутренней диффузии.

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

Если химическая реакция необратима (а это распространенный класс химических реакций, например реакции горения твердых тел), то концентрация газообразного реагента на поверхности ядра уменьшится от концентрации $c_{A,c}$, достигнутой после стадии внутренней диффузии, до нуля, т. е. до его полного расходования.

Скорость поверхностной реакции может быть описана законами химической кинетики

$$w_r = -\frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{dt} = k_s c_{A,c}^n \quad (9.17)$$

где k_s — константа скорости поверхностной химической реакции; n — порядок реакции.

При проведении количественных расчетов следует иметь в виду, что так как скорость поверхностной реакции измеряется как количество вещества, расходуемого в единицу времени на единице реакционной поверхности, например кмоль/(м²·ч), то это отразится на единицах измерения константы скорости k_s :

$$[k_s] = \frac{[w_r]}{[c_{A,c}]}$$

Например, для реакции первого порядка

$$[k_s] = \frac{\text{кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})}{\text{кмоль}/\text{м}^3} = \text{ч}^{-1}$$

в отличие от единиц константы скорости реакции, протекающей в объеме ($[k] = \text{ч}^{-1}$).

Скорость химической стадии может быть, как и в случае предыдущих стадий, увеличена либо за счет роста концентрации газообразного реагента $c_{A,c}$ (для этого нужно, очевидно, увеличивать концентрацию $c_{A,g}$ в потоке, обтекающем частицу), либо же главным образом за счет роста константы скорости химической реакции k_s . Так как в соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости химиче-

ской реакции с ростом температуры увеличивается по экспоненциальной зависимости, то основной нуть интенсификации гетерогенного процесса, протекающего в кинетической области, — повышение температуры.

Константа скорости гетерогенного процесса.

Лимитирующая стадия

Приведенные уравнения (9.12), (9.16) и (9.17) позволяют рассчитать скорости отдельных стадий гетерогенного процесса. Однако эти стадии протекают не изолированно, а во взаимодействии друг с другом. Поэтому для расчета скорости гетерогенного процесса нужно иметь уравнение, которое учитывает особенности всех стадий.

Было бы удобно выразить скорость гетерогенного процесса по аналогии с законом действующих масс как произведение некоторой константы скорости K на концентрацию газообразного реагента в газовом потоке $c_{A,g}$:

$$w_A = K c_{A,g}. \quad (9.18)$$

Это оказывается вполне выполнимым для стационарных условий проведения гетерогенного процесса, включающего реакцию первого порядка. При этом используется условие (9.2) о равенстве скоростей последовательных стадий в стационарном режиме.

Выпишем уравнения скоростей отдельных стадий:

$$w_{KA} = \beta (c_{A,g} - c_{A,s}); \quad (9.19)$$

$$w_{dA} = D \frac{dc_A}{dr} = \frac{D}{\Delta r} (c_{A,s} - c_{A,e}) = \beta' (c_{A,s} - c_{A,e}); \quad (9.20)$$

$$w_{rA} = k_s c_{A,e}. \quad (9.21)$$

Представим уравнения (9.19) — (9.21) таким образом, чтобы в правой части уравнений остались только концентрации реагентов, а затем почленно сложим их с учетом того, что в стационарных условиях

$$w_{rA} = w_{dA} = w_{KA} = w_A.$$

$$w_{KA} \frac{1}{\beta} = c_{A,g} - c_{A,s}$$

$$w_{dA} \frac{1}{\beta'} = c_{A,s} - c_{A,e}$$

$$w_{rA} \frac{1}{k_s} = c_{A,e}$$

$$w_A \left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k_s} \right) = c_{A,g}$$

Получаем

$$w_A = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k_s}} c_{A,g} = K c_{A,g} \quad (9.22)$$

Таким образом, скорость гетерогенного процесса представлена в виде произведения константы скорости гетерогенного процесса K на концентрацию реагента A в газовой фазе $c_{A,g}$.

Проанализируем структуру константы скорости гетерогенного процесса K . В знаменателе дроби стоит сумма величин, обратных коэффициентам интенсивности отдельных стадий. По аналогии с коэффициентом теплопередачи в теории теплопереноса эту сумму можно рассматривать как сумму сопротивлений на отдельных стадиях гетерогенного процесса.

Возможны ситуации, когда сопротивление одной из стадий существенно превышает сопротивление двух других стадий, т. е. одна стадия затруднена по сравнению с другими. Тогда константа скорости гетерогенного процесса с достаточно хорошим приближением будет равна коэффициенту интенсивности данной стадии. Например, если $1/\beta \gg 1/\beta'$ и $1/\beta \gg 1/k_s$, то $K \approx \beta$, а

$$w_A = K c_{A,g} \approx \beta c_{A,g} \quad (9.23)$$

т. е. скорость процесса определяется скоростью конвективной диффузии газообразного реагента A через пограничную газовую пленку. Уравнение (9.23) может быть получено из уравнения скорости конвективной диффузии (9.19) при $c_{A,s} = 0$. Действительно, если сопротивление со стороны внешней диффузии существенно превышает сопротивление со стороны внутренней диффузии, а поверхностная химическая реакция протекает с высокой скоростью, то практически наблюдаемая концентрация $c_{A,s}$ реагента A на поверхности твердой частицы будет равна нулю, так как все молекулы реагента A , преодолев значительное внешнедиффузионное сопротивление и далее уже не встречая сопротивления, пройдут через слой твердых продуктов и практически мгновенно вступят в реакцию. Таким образом, на этой стадии происходит максимальное изменение концентрации газообразного реагента.

Если такая затрудненная стадия существует, ее называют **лимитирующей**. Лимитирующая стадия определяет скорость гетерогенного процесса в целом, поэтому ее называют также **скоростью определяющей стадией**.

Расчетные зависимости между временем протекания гетерогенной реакции и степенью превращения твердого реагента

Рассмотрим взаимодействие одиночной твердой частицы реагента B с обтекающим ее потоком газообразного реагента A по реакции



Примем, что твердая частица имеет сферическую форму и во время протекания гетерогенного процесса внешние размеры частицы не меняются. Пусть радиус частицы равен R , радиус ядра — r .

Для установления зависимости между x_B и t необходимо знать, какова скорость процесса и какими факторами она определяется. Если гетерогенный процесс лимитируется одной из последовательных стадий, то скорость всего процесса равна скорости этой стадии. Тогда вывод зависимости $x_B(t)$ существенно упрощается.

Рассмотрим случай лимитирования процесса со стороны внешней диффузии, внутренней диффузии и химической реакции.

Процесс лимитируется внешней диффузией. Основное сопротивление сосредоточено на стадии проникновения газообразного реагента А через пограничную газовую пленку, обедненную этим реагентом. Скорость гетерогенного процесса, равная в этом случае скорости конвективной диффузии, определяется уравнением

$$w_A = w_{kA} = -\frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \beta(c_{A,g} - c_{A,s}). \quad (9.24)$$

На рис. 9.4 изображен профиль изменения концентрации газообразного реагента, отвечающий протеканию процесса во внешнеллиффузионной области. Так как при этом стадия, следующая за диффузией реагента А через пограничную газовую пленку, не оказывают сопротивления дальнейшему проникновению А через слой твердых продуктов реакции и взаимодействию с ядром реагента В, то можно принять, что концентрация c_A в реагенте А на поверхности твердой частицы равна нулю.

С учетом этого уравнение (9.24) упрощается:

$$w_A = -\frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \beta c_{A,g}. \quad (9.25)$$

Скорость гетерогенной реакции можно выразить как через изменение во времени количества газообразного реагента А, так и через изменение количества твердого реагента В:

$$w_A = w_B = -\frac{1}{h} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \beta c_{A,g}. \quad (9.26)$$

Количество реагента В в твердой частице можно представить как произведение объема ядра V_B на молярно-объемную плотность ρ_B (то, по сути, молярная концентрация реагента В в кмоль m^3): ρ_B

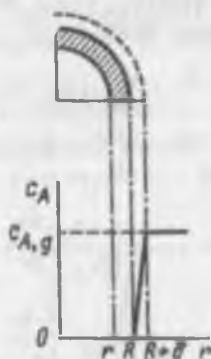


Рис. 9.4. Профиль изменения концентрации газообразного реагента при лимитировании гетерогенного процесса внешней диффузией

Внутр. Так как твердая частица имеет сферическую форму, то $V_B = \frac{4}{3} \pi r^3$. Тогда

$$dn_B = d(V_B \rho_B) = d(4/3 \pi r^3 \rho_B) = 4\pi \rho_B r^2 dr. \quad (9.27)$$

Поверхность S , к которой отнесена скорость внешней диффузии, это внешняя поверхность твердой частицы с радиусом R :

$$S = 4\pi R^2. \quad (9.28)$$

Подставляя dn_B из уравнения (9.27) и S из уравнения (9.28) в уравнение (9.26), получим

$$\frac{1}{b} - \frac{1}{4\pi R^2} 4\pi \rho_B r^2 \frac{dr}{dt} = \beta c_{A,g}. \quad (9.29)$$

Решим дифференциальное уравнение (9.29) при начальном условии $r = R$, если $t = 0$:

$$\int_0^t dt = \frac{\rho_B}{b\beta c_{A,g} R^2} \int_R^r r^2 dr, \\ t = \frac{\rho_B}{b\beta c_{A,g} R^2} \left(\frac{R^3}{3} - \frac{r^3}{3} \right) = \frac{\rho_B R^3}{3b\beta c_{A,g} R^2} \left(1 - \frac{r^3}{R^3} \right).$$

Отношение r^3/R^3 можно заменить на отношение объема ядра к объему всей твердой частицы ($V_B/V_n = r^3/R^3$), и умножив числитель и знаменатель на ρ_B , получим

$$\frac{r^3}{R^3} = \frac{V_B}{V_n} = \frac{V_B \rho_B}{V_n \rho_B} = \frac{n_B}{n_{B,0}} = 1 - x_B, \quad (9.30)$$

где V_n — полный объем твердой частицы неизменяющихся размеров.

С учетом (9.30)

$$t = \frac{\rho_B R}{3b\beta c_{A,g}} [1 - (1 - x_B)] = \frac{\rho_B R}{3b\beta c_{A,g}} x_B. \quad (9.31)$$

При $x_B = 1$ (весь реагент В прореагировал) уравнение (9.31) позволит определить время полного превращения твердой частицы t_n , если гетерогенный процесс лимитируется внешней диффузией:

$$t_n = \frac{\rho_B R}{3b\beta c_{A,g}}. \quad (9.32)$$

Следовательно, для внешнелдфузионной области протекания гетерогенного процесса зависимость между t и x_B имеет линейный характер:

$$t = t_n x_B. \quad (9.33)$$

При проведении гетерогенной реакции в промышленном реакторе можно условно рассматривать каждую твердую частицу как самостоятельный микрореактор. Для увеличения производительности реак

гора нужно стремиться к уменьшению времени полного превращения твердой частицы τ_n . При протекании гетерогенного процесса во внешнедиффузионной области это возможно за счет уменьшения радиуса частицы и увеличения концентрации газообразного реагента $c_{A,g}$, а также за счет увеличения коэффициента массоотдачи. Последнее возможно, как это указывалось выше, при увеличении линейной скорости газа и турбулизации потока.

Процесс лимитируется внутренней диффузией. Если гетерогенный процесс лимитируется внутренней диффузией, то на этой стадии сосредоточено основное сопротивление и, как следствие, концентрация газообразного реагента меняется от $c_{A,g}$ до нуля на протяжении от внешней оболочки частицы до ядра (рис. 9.5).

Скорость гетерогенного процесса в этом случае может быть приравнена к скорости диффузии через пористый слой твердых продуктов:

$$w_A = -\frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{S} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{dn_B}{dt} = D \frac{dc_A}{dr} \quad (9.34)$$

Поверхность S , к которой отнесена скорость гетерогенного процесса при лимитировании его внутренней диффузией, — это поверхность ядра с радиусом r при сферической форме частицы:

$$S = 4\pi r^2 \quad (9.35)$$

Исходя из физических соображений, можно несколько упростить математический аппарат решения уравнения (9.34), приняв допущение о квазистационарности условий диффузии вещества А по отношению к перемещению границы ядра реагента В к центру частицы.

Одновременно с диффузией реагента А от периферии частицы к поверхности непрореагировавшего ядра происходит и перемещение границы ядра к центру частицы.

Примем на первом этапе интегрирования, что скорость изменения размеров ядра (она определяется производной $\frac{dn_B}{dt} = \rho_B \frac{dV_B}{dt}$) постоянна (квазистационарна) по отношению к скорости диффузии газа, определяемой градиентом концентрации dc_A/dr . Тогда уравнение (9.34) с учетом уравнения (9.35) можно записать так:

$$-\frac{dn_B}{dt} \int_R^r \frac{dr}{r^2} = 4\pi b \int_{c_{A,s}=0}^{c_{A,s}=c_{A,g}} dc_A \quad (9.36)$$

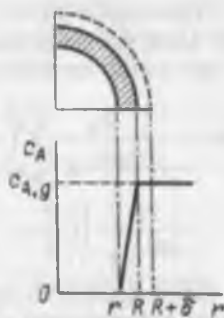


Рис. 9.5 Профиль изменения концентрации газообразного реагента при лимитировании гетерогенного процесса внутренней диффузией

откуда

$$\frac{dn_B}{dt} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = -4\pi Dbc_{A,g}. \quad (9.37)$$

На втором этапе интегрирования будем считать, что размеры ядра меняются. Так как в соответствии с уравнением (9.27) $dl_B = 4\pi r^2 \rho_B dr$, то уравнение (9.37) примет вид

$$-4\pi r^2 \rho_B \frac{dr}{dt} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi Dbc_{A,g}. \quad (9.38)$$

Проинтегрируем уравнение (9.38) по времени от $\tau = 0$ (когда размер ядра равен размеру всей частицы, т. е. $r = R$ до текущего времени τ , при котором непрореагировавшее ядро имеет радиус r):

$$\begin{aligned} \int_0^\tau d\tau &= -\frac{\rho_B}{bDc_{A,g}} \left[\int_R^r r dr - \frac{1}{R} \int_R^r r^2 dr \right] = \\ &= -\frac{\rho_B}{bDc_{A,g}} \left[\left(\frac{r^2}{2} - \frac{R^2}{2} \right) - \frac{1}{R} \left(\frac{r^3}{3} - \frac{R^3}{3} \right) \right]. \end{aligned} \quad (9.39)$$

Если привести дроби в квадратных скобках уравнения (9.39) к общему знаменателю и вынести за скобки R^3 , получим

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDc_{A,g}} \left[1 - 3 \frac{r^2}{R^2} + 2 \frac{r^3}{R^3} \right]. \quad (9.40)$$

С учетом соотношения (9.30)

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDc_{A,g}} \left[1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B) \right]. \quad (9.41)$$

При $x_B = 1$ уравнение (9.41) позволит рассчитать время полного превращения твердой частицы τ_n при протекании гетерогенного процесса во внутреннедиффузионной области:

$$\tau_n = \frac{\rho_B R^2}{6bDc_{A,g}}. \quad (9.42)$$

Итак, для внутреннедиффузионной области некаталитического гетерогенного процесса

$$\tau = \tau_n \left[1 - 3(1-x_B)^{2/3} + 2(1-x_B) \right]. \quad (9.43)$$

Уравнение (9.42) можно записать и в таком виде:

$$\tau_n = \frac{\rho_B R}{36\beta' c_{A,g}}. \quad (9.44)$$

где β' — коэффициент массоотдачи на стадии внутренней диффузии

$$\beta' = \frac{D}{\Delta r} \approx \frac{D}{R/2} \quad (9.45)$$

(принято, что средняя толщина слоя продуктов реакции равна половине внешнего радиуса частицы).

В таком виде уравнение (9.44) для определения времени полного превращения твердой частицы при протекании гетерогенного процесса во внутреннедиффузионной области аналогично уравнению (9.32), выведенному для внешнедиффузионной области.

Основной путь интенсификации гетерогенного процесса, протекающего во внутреннедиффузионной области, — увеличение коэффициента β' . Коэффициент массоотдачи β' тем выше, чем больше коэффициент диффузии D и чем меньше толщина слоя продуктов реакции Δr . Коэффициент диффузии D слабо зависит от температуры и определяется характером пористой структуры (пористостью и коэффициентом извилистости пор). Легче повлиять на величину Δr . Из уравнения (9.45) видно, что толщину слоя можно принять равной половине первоначального радиуса твердой частицы. Чем меньше размер частиц, тем меньше Δr и тем больше коэффициент β' . Следовательно, чтобы уменьшить сопротивление внутренней диффузии, нужно измельчить твердый материал.

Процесс лимитируется химической реакцией. Если стадии внешней и внутренней диффузии практически не оказывают сопротивления процессу (отсутствует диффузионное торможение), то на химическую реакцию не накладывается никаких дополнительных ограничений и скорость всего гетерогенного процесса зависит только от чисто кинетических факторов. С учетом того, что при лимитировании химической реакцией $c_{A,c} = c_{A,r} = c_{A,g}$ (рис. 9.6),

$$w_A = -\frac{1}{bS} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = k_s c_{A,c}^n = k_s c_{A,g}^n. \quad (9.46)$$

В частности, для поверхностной химической реакции первого порядка

$$w_A = -\frac{1}{4\pi r^2} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = k_s c_{A,g}. \quad (9.47)$$

Заменяя, как и в предыдущих случаях, в уравнении (9.47) скорость расходования реагента $dn_A/d\tau$ на скорость продвижения границы ядра $dr/d\tau$, получаем

$$-\frac{1}{4\pi r^2} \cdot \frac{1}{b} \rho_B 4\pi r^2 \frac{dr}{d\tau} = k_s c_{A,g}. \quad (9.48)$$

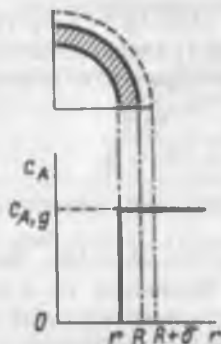


Рис. 9.6. Профиль изменения концентрации газообразного реагента при лимитировании гетерогенного процесса химической реакцией

Откуда

$$\tau = \frac{\rho_B}{bk_s c_{A,g}} \int_0^r dr = \frac{\rho_B}{bk_s c_{A,g}} (R-r) = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{A,g}} \left(1 - \frac{r}{R}\right). \quad (9.49)$$

С учетом зависимости (9.30) уравнение (9.49) примет вид

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{A,g}} \left[1 - (1-x_B)^{1/3}\right]. \quad (9.50)$$

При $x_B = 1$ из уравнения (9.50) получим время полного превращения τ_B твердой частицы, имеющей радиус R , при протекании гетерогенного процесса в кинетической области:

$$\tau_B = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{A,g}}. \quad (9.51)$$

Итак, для кинетической области гетерогенного взаимодействия

$$\tau = \tau_B \left[1 - (1-x_B)^{1/3}\right]. \quad (9.52)$$

Величина τ_B в значительной степени определяет производительность и интенсивность реактора для проведения гетерогенного процесса и зависит как от значений R и $c_{A,g}$, входящих также и в уравнения (9.32) и (9.44) для определения времени полного превращения твердых частиц при протекании процесса в диффузионных областях, так и от константы скорости поверхностной химической реакции k_s . Увеличение k_s приведет к резкому росту интенсивности процесса, протекающего в кинетической области. Так как k_s зависит в основном от температуры, то наиболее целесообразным способом управления гетерогенным процессом, лимитируемым химической реакцией, является именно изменение температуры.

Способы определения лимитирующей стадии

Расчет реакторов для проведения гетерогенных процессов в системе «газ — твердое вещество» удобно вести, если известна лимитирующая стадия процесса, так как в этом случае зависимость между временем пребывания частицы в реакторе и степенью превращения твердого реагента выражается однозначными уравнениями (9.33), (9.43) или (9.52). Ясны и способы управления таким процессом. Поэтому важно определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса.

Если известны коэффициенты массоотдачи β и β' и константа скорости k_s , то, сравнивая их числовые значения, можно решить вопрос о том, есть ли в данных условиях проведения гетерогенного процесса лимитирующая стадия, и если она есть, то какая именно. Лимитирующая стадия, как уже указывалось, обладает максимальным сопротивлением. Например, если лимитирует внешняя диффузия, то

$$1/\beta \gg 1/\beta' \text{ и } 1/\beta \gg 1/k_s, \quad (9.53)$$

или

$$\beta \ll \beta' \text{ и } \beta \ll k_s.$$

(9.54)

Если же коэффициенты интенсивности разных стадий — величины одного порядка, то лимитирующей стадии нет, и тогда говорят, что гетерогенный процесс протекает в п е р е х о д н о й области.

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

Методы, основанные на изучении влияния изменения параметров гетерогенного процесса на его скорость. Лимитирующую стадию можно экспериментально определить, изучая изменение скорости гетерогенного процесса в зависимости от температуры T , линейной скорости газового потока u и степени измельчения $1/R$.

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

Кинетическая область характерна для сравнительно низких температур проведения процесса. Если рассмотреть зависимость от температуры скорости гетерогенного процесса в широком (несколько сотен градусов) интервале температур (рис. 9.7), то можно выделить три характерных участка: участок сильной зависимости от температуры, характер которой приближается к экспоненциальной. Очевидно, что в этом температурном интервале процесс лимитируется химической реакцией (к и н е т и ч е с к а я о б л а с т ь); второй участок — это участок очень слабой зависимости от температуры. Процесс лимитируется либо внешней, либо внутренней диффузией (д и ф ф у з и о н н а я о б л а с т ь); переходный участок между кинетической и диффузионной областями, характеризующийся соизмеримым сопротивлением со стороны всех стадий (п е р е х о д н а я о б л а с т ь).

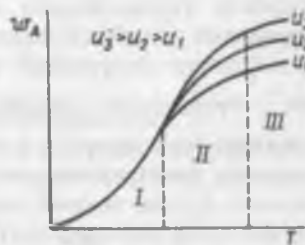


Рис. 9.7. Зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры при постоянных линейной скорости газа u и размере твердых частиц R :

I — кинетическая область; II — переходная область; III — диффузионная область

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

Скорость конвективной диффузии (внешней) очень сильно зависит от гидродинамической обстановки. Следовательно, увеличение линейной скорости газового потока относительно твердых частиц при неизменных R и T приведет к резкому увеличению скорости процесса, если он лимитируется внешней диффузией. На рис. 9.7 показана зависимость скорости гетерогенного процесса от температуры при различных значениях линейной скорости u .

Скорость внутренней диффузии должна резко увеличиться в случае измельчения твердой фазы (так как $\beta' = \frac{D}{R^2}$). Если изучение влияния температуры и линейной скорости потока не позволило определить лимитирующую стадию, а измельчение твердого материала вызвало существенный рост скорости гетерогенного процесса, то это значит, что он лимитируется диффузией в поры твердого вещества (протекает во внутреннедиффузионной области).

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

Теоретические зависимости $x_B(\tau)$ имеют вид:

для внешнедиффузионной области в соответствии с уравнением (9.33)

$$x_B = \tau / \tau_B, \quad (9.55)$$

для кинетической области в соответствии с уравнением (9.52)

$$x_B = 1 - \left(1 - \frac{\tau}{\tau_B}\right)^2. \quad (9.56)$$

а для внутреннедиффузионной области в соответствии с уравнением (9.43) зависимость $x_B(\tau)$ определяется функцией, заданной в неявном виде:

$$1 - \frac{\tau}{\tau_B} = 3(1 - x_B)^{2/3} - 2(1 - x_B). \quad (9.57)$$

На рис. 9.8 представлены три линии, отвечающие уравнениям (9.55) — (9.57). К сожалению, разница в положении кривых 2 и 3, соответствующих внутреннедиффузионной и кинетической областям, мала и сопоставима с ошибками эксперимента.

Еще один метод обработки экспериментальных зависимостей $x_B(\tau)$ и сопоставления их с теоретическими уравнениями (9.33), (9.43) "

(9.52) состоит в том, что на основе опытных данных о величинах x_B в разные моменты времени τ рассчитывают время полного превращения твердой частицы τ_n по уравнениям

$$\tau_n = \tau / x_B(\tau) \quad (9.58)$$

(в предположении, что лимитирует внешняя диффузия),

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - 3[1 - x_B(\tau)]^{2/3} - 2[1 - x_B(\tau)]} \quad (9.59)$$

(в предположении, что лимитирует внутренняя диффузия),

$$\tau_n = \frac{\tau}{1 - [1 - x_B(\tau)]^{1/3}} \quad (9.60)$$

(в предположении, что лимитирует химическая реакция).

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

Поэтому если лимитирующая стадия существует, то обработка экспериментальных данных по одному из вышеприведенных уравнений должна показать, что τ_n остается постоянной при любых τ .

Особенности расчета реакторов с движущимся слоем зернистого материала. Для расчета реакторов с движущимся слоем зернистого материала может быть применен уже рассмотренный (см. гл. 7, § 4) метод расчета реакторов с сегрегированными потоками, основанный на использовании функций распределения времени пребывания.

При изучении двухфазных гетерогенных систем одну из двух фаз можно рассматривать как жидкость в макросостоянии. Например, при протекании процессов в системах «газ — твердое вещество» или «жидкость — твердое вещество» частицы твердой фазы представляют собой четко выраженную глобулу, которая содержит множество молекул и имеет резкие границы.

В предыдущих разделах были рассмотрены особенности кинетики гетерогенных некаталитических процессов в системе «газ — твердое вещество» для случая, когда одна твердая частица обтекается потоком газообразного реагента. Рассмотрим теперь проточный реактор, в котором движется уже не одна твердая частица, а некоторое статистическое множество частиц твердого материала. Каждую твердую частицу в таком реакторе можно в соответствии с общим подходом к сегрегиро-

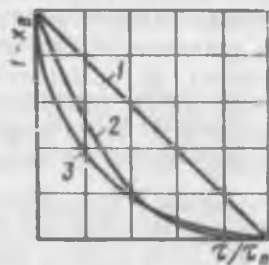


Рис. 9.8. Зависимость доли превращенного твердого реагента от времени пребывания твердой частицы в реакторе при лимитировании процесса:

1 — внешней диффузией; 2 — поверхностной химической реакцией; 3 — внутренней диффузией через слой «жидкости»

ванным потокам рассматривать как периодический микрореактор. Для каждой частицы в отдельности справедливы кинетические закономерности, приведенные выше.

Зная характер функции распределения времени пребывания твердых частиц, можно рассчитать средние характеристики на выходе из аппарата, пользуясь уравнением типа

$$1 - \bar{x}_B = \int_0^{\infty} [1 - x_B(\tau)] f(\tau) d\tau. \quad (9.61)$$

Однако при расчете гетерогенных реакторов необходимо дополнительно учесть ряд особенностей гетерогенных процессов. Прежде всего необходимо иметь в виду, что конкретный вид уравнения, описывающего зависимость между степенью превращения x_B и временем пребывания твердой частицы в реакторе, зависит от того, какая стадия гетерогенного процесса определяет его скорость. Если известно, какая стадия является лимитирующей при заданных условиях проведения процесса (температура, размеры частиц, линейная скорость газа и т. д.), то в уравнение (9.61) подставляют зависимость $x_B(\tau)$, определенную по одному из уравнений (9.33), (9.43) или (9.52). Если же при данном технологическом режиме гетерогенный процесс протекает в переходной области, т. е. не имеет лимитирующей стадии, то вид функции $x_B(\tau)$ можно получить, используя зависимости типа уравнения (9.22).

Кроме того, особенность расчета реакторов для переработки зернистого материала состоит в том, что при равном времени пребывания в аппарате степени превращения двух твердых частиц разного размера различаются. Из уравнений (9.33), (9.43) и (9.52) следует, что время достижения одинаковой степени превращения пропорционально радиусу твердой частицы, если процесс протекает во внешнеллиффузионной или кинетической области, или даже R^2 , если лимитирующей является стадия внутреллиффузии.

Обычно твердая фаза состоит из частиц, различающихся по размерам в некотором диапазоне значений R . Следовательно, при расчете гетерогенного процесса в реакторе нужно проводить усреднение результатов не только по времени пребывания в соответствии с уравнением (9.61), но и по размерам частиц твердой фазы.

Для учета распределения частиц по размерам можно было бы использовать функции распределения $F(R)$ или $f(R)$. Однако для экспериментального изучения распределения частиц по размерам обычно пользуются ситовым анализом, результаты которого получают в дискретной форме: массовая доля частиц со средним размером $\bar{R}_1$ составляет $\varphi(\bar{R}_1)$, доля частиц с размером $\bar{R}_{i+1}$ составляет $\varphi(\bar{R}_{i+1})$ и т. д. Размеры $\bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_i, \dots, \bar{R}_n$ — это средние размеры частиц, оставшихся при ситовом анализе на данном сите. Если, например, мелкое сито имеет отверстия с радиусом R_i , а следующее за ним — от-

верстия с радиусом R_{l+1} , то средний размер частиц, которые останутся на мелком сите, определяется как среднеарифметическое:

$$\bar{R}_l = \frac{R_l + R_{l+1}}{2} \quad (9.62)$$

Если для ситового анализа взята проба частиц с суммарной массой m , а масса частиц со средним размером $\bar{R}_l$ составляет $m(\bar{R}_l)$, то статистический вес данной фракции составит

$$\varphi(\bar{R}_l) = \frac{m(\bar{R}_l)}{m} \quad (9.63)$$

Естественно, что

$$\sum_{i=1}^N \varphi(\bar{R}_i) = 1, \quad (9.64)$$

причем $\bar{R}_N$ — максимальный размер частиц.

По результатам ситового анализа принимают, что статистический вес частиц данного размера в потоке зернистого материала такой же, как и в пробе, взятой для анализа. Дискретное распределение частиц по размерам представляют в виде таблицы или гистограммы распределения (рис. 9.9).

Пусть все частицы разного размера находятся в реакторе в течение времени τ . Степень превращения твердого реагента у частиц с маленьким радиусом более высокая, а у частиц с большим R низкая.

Среднюю долю непревращенного реагента $(1 - x_B)$ при одинаковом времени пребывания в реакторе τ можно определить, проведя суммирование по размерам:

$$1 - \bar{x}_B = \sum_{i=1}^{R_{\max}} [1 - x_B(\bar{R}_i)] \varphi(\bar{R}_i), \quad (9.65)$$

где $0 \leq x_B \leq 1$. При выполнении суммирования необходимо помнить, что для очень мелких частиц время пребывания в реакторе может оказаться достаточным для полного превращения твердого реагента В, т. е. есть какой-то минимальный размер $R_{\min}$, для которого выполняется соотношение $\tau(R_{\min}) = \tau_n$. Тогда в сумму (9.65) все члены, отвечающие размерам $R_j \leq R_{\min}$, войдут как нули независимо от их статистического веса. Поэтому при суммировании их можно сразу исключить и уравнение (9.65) представить в виде

$$1 - \bar{x}_B = \sum_{R_{\min}(\tau=\tau_n)}^{R_{\max}} [1 - x_B(\bar{R}_i)] \varphi(\bar{R}_i). \quad (9.66)$$

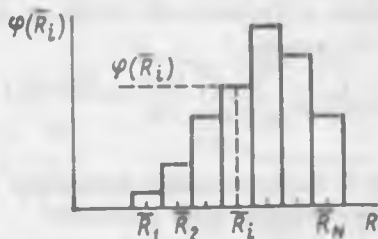


Рис. 9.9. Гистограмма распределения частиц по размерам в исходном твердом веществе

Итак, уравнения (9.61) и (9.66) позволяют провести усреднение степени превращения сегрегированного потока по времени пребывания или по размерам зернистого материала. Однако в общем случае поток характеризуется и некоторым распределением по размерам и неравномерной функцией распределения времени пребывания. В этом случае сначала нужно для частиц каждого размера вычислить среднюю степень превращения по уравнению (9.61), учтя конкретный вид функции $f(\tau)$, а затем провести суммирование по размерам в соответствии с уравнением (9.66), т. е.

$$1 - \bar{x}_B = \sum_{R_i=0}^{R_{\max}} \left\{ \int_0^{\infty} [1 - x_B(\bar{R}_i, \tau)] f(\tau) d\tau \right\} \varphi(\bar{R}_i). \quad (9.67)$$

§ 4. Гетерогенные процессы в системе «газ — жидкость» [газожидкостные реакции]

Газожидкостные реакции — это гетерогенные процессы, включающие химическое взаимодействие между реагентами, один из которых находится в газовой фазе, а другой — в жидкой. Жидкость может представлять собой раствор вещества, химически взаимодействующего с газообразным реагентом; в ряде случаев происходит взаимодействие растворяющегося газа с самим растворителем.

Газожидкостные реакции широко используют в химической технологии. Примеры их применения как самостоятельных процессов получения необходимых продуктов: абсорбция аммиака растворами азотной кислоты при производстве аммиачной селитры или растворами серной кислоты при производстве сульфата аммония (производство удобрений); хлорирование жидких ароматических углеводородов (органический синтез). Примеры их применения в качестве вспомогательных процессов очистки газовых смесей: абсорбция диоксида углерода CO_2 водными растворами моноэтаноламина или карбоната калия с целью очистки синтез-газа в производстве аммиака; абсорбция диоксида серы SO_2 растворами сульфита и гидросульфита аммония при санитарной очистке газов.

Газожидкостные реакции принято рассматривать как процессы абсорбции, сопровождающиеся химическим взаимодействием. Такой подход позволяет применить к этой группе химических процессов закономерности массопередачи. При этом считают, что протекание химической реакции на границе раздела газовой и жидкой фаз или в глубине жидкой фазы приводит к ускорению процесса абсорбции.

Возможность таким образом ускорить процесс массопередачи широко используется в практике. Добавляя к растворителю реагенты, вступающие в быстрые химические реакции с компонентами, извлекаемыми из газовой фазы, удается существенно интенсифицировать процесс абсорбции. Например, диоксид углерода CO_2 можно извлечь из газовой смеси путем абсорбции водой под давлением. Применение вме-

сто воды растворов этаноламинов или карбонатов, вступающих в химическое взаимодействие с CO_2 , позволяет во много раз повысить интенсивность абсорции.

Описание массопередачи между газом и жидкостью. Растворимость газа в жидкости во многих случаях, когда концентрация растворенного газа невелика, а температура и давление далеки от критических, подчиняется закону Генри, согласно которому равновесное парциальное давление растворенного газа $p_{A,e}$ над раствором прямо пропорционально его концентрации в жидкой фазе

$c_{A,L}$:

$$p_{A,e} = H_A c_{A,L}, \quad (9.68)$$

где коэффициент пропорциональности H_A называется константой Генри или константой фазового равновесия.

На рис. 9.10 схематически изображено изменение парциального давления реагента А в газовой фазе и его концентрации в жидкой фазе. Скорость массоотдачи от газа к жидкости пропорциональна движущей силе — разности парциальных давлений компонента А в ядре газового потока p_A и на границе раздела фаз $p_{A,b}$:

$$w_A = -\frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = \beta_g (p_A - p_{A,b}), \quad (9.69)$$

где β_g — коэффициент массоотдачи со стороны газовой фазы.

В свою очередь скорость массоотдачи от жидкости к газу

$$w_A = -\frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = \beta_L (c_{A,b} - c_{A,L}), \quad (9.70)$$

где β_L — коэффициент массоотдачи со стороны жидкой фазы; $c_{A,b}$ — концентрация растворенного реагента А на границе раздела фаз; $c_{A,L}$ — концентрация растворенного компонента А в основной массе жидкой фазы.

Обычно при расчете процессов массопередачи принимают, что на границе раздела фаз достигается равновесие. Это предположение равносильно допущению о том, что сопротивлением переносу через границу раздела фаз можно пренебречь, а все сопротивление массопередаче сосредоточено, с одной стороны, в слое газа, примыкающем к поверхности раздела фаз, с другой — в граничащем с ним слое жидкости.

При равновесии в соответствии с законом распределения (9.68)

$$c_{A,b} = \frac{1}{H_A} p_{A,b}. \quad (9.71)$$

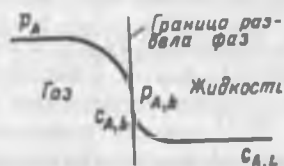


Рис. 9.10. Схема распределения парциального давления и концентрации растворимого газообразного вещества А в фазах при массопередаче

Для вывода уравнения скорости массопередачи, учитывающего сопротивление и со стороны жидкой, и со стороны газовой фазы, запишем уравнения (9.69) и (9.70) в следующем виде:

$$\frac{\omega_A}{\beta_g} = p_A - p_{A,b}, \quad (9.72)$$

$$\frac{\omega_A}{\beta_L/H_A} = p_{A,b} - H_A c_{A,L}. \quad (9.73)$$

В уравнении (9.73) концентрация растворенного реагента на границе раздела фаз $c_{A,b}$ выражена через парциальное давление этого вещества на границе раздела фаз в соответствии с уравнением (9.71).

В условиях равновесия скорости массоотдачи от газовой фазы к жидкой или от жидкой фазы к газовой равны между собой и равны скорости массопередачи ω_A в целом*.

Почленно складывая уравнения (9.72) и (9.73), получим уравнение, не содержащее неизвестной величины парциального давления $p_{A,b}$ на границе раздела фаз:

$$\omega_A \left(\frac{1}{\beta_g} + \frac{H_A}{\beta_L} \right) = p_A - H_A c_{A,L} \quad (9.74)$$

или

$$\omega_A = \frac{1}{1/\beta_g + H_A/\beta_L} (p_A - H_A c_{A,L}). \quad (9.75)$$

Уравнение (9.75) для расчета скорости массопередачи содержит лишь экспериментально определяемые величины p_A (парциальное давление растворяемого компонента в газовой фазе) и $c_{A,L}$ (концентрация этого компонента в основной массе жидкости), а также коэффициент массопередачи

$$K_m = \frac{1}{1/\beta_g + H_A/\beta_L}. \quad (9.76)$$

В уравнение (9.76) для определения коэффициента массопередачи K_m входят коэффициенты массоотдачи β_g и β_L , которые, как правило, могут быть определены с помощью критериальных уравнений, описывающих абсорбционные процессы в различных аппаратах**. Константа фазового равновесия H_A определяется по равновесным данным о растворимости газов.

* Это утверждение справедливо также для стационарных условий протекания гетерогенного процесса.

** При экспериментальном определении коэффициентов массопередачи на модельных установках обычно находят так называемые объемные коэффициенты массопередачи $\beta_{g,a}$ или $\beta_{L,a}$, где a — удельная поверхность контакта фаз, m^2/m^3 .

При протекании процессов массопередачи сопротивление может быть равномерно распределено в жидкой или газовой фазе; возможны также случаи, когда преобладает сопротивление в жидкой фазе или, наоборот, в газовой.

Например, если сопротивление сосредоточено в основном в газовой фазе, т. е. $1/\beta_g \gg H_A/\beta_L$, уравнение (9.75) примет более простой вид:

$$\omega_A = \beta_g (p_A - H_A c_{A,L}). \quad (9.77)$$

Если же вещество А, растворившись, вступает в быструю химическую реакцию с компонентами, находящимися в жидкой фазе, то его концентрация в основной массе жидкости будет пренебрежимо мала и тогда

$$\omega_A = \beta_g p_A. \quad (9.78)$$

Наличие или отсутствие лимитирования процесса массоотдачей в одной из фаз в значительной степени зависит от числового значения коэффициента распределения H_A . При малых значениях H_A , что отвечает высокой растворимости газа в жидкости [см. уравнение (9.68)],

$$K_m \approx \beta_g, \quad (9.79)$$

т. е., как и в описанном выше случае, процесс абсорции лимитируется массоотдачей в газовой фазе.

При больших значениях H_A

$$K_m \approx \beta_L/H_A, \quad (9.80)$$

т. е. сопротивление массопередаче сосредоточено в жидкой фазе.

Кинетические модели газожидкостных реакций. В промышленных условиях взаимодействие газообразных и жидких реагентов происходит, как правило, в проточных реакторах, где на процесс абсорбции значительное влияние оказывает интенсивность перемешивания. Перемешивание газожидкостной системы ведет к увеличению и обновлению поверхности контакта фаз и тем самым способствует росту производительности реактора.

Перемешивание может осуществляться разными методами. Одним из вариантов перемешивания является применение барботажа газа через жидкость (например, в тарельчатых колоннах), когда его пузырьки служат своеобразными перемешивающими агентами. Жидкость может перемешиваться и механическими мешалками, в том числе и при одновременном использовании пузырьков газа. Перемешиванию жидкости способствует турбулентный характер движения потока при ее стекании по вертикальной или наклонной стенке. Возможно также распределение жидкости в виде капель или струи в газовом потоке.

Во всех этих случаях для абсолютно строгого описания процесса абсорбции необходимо совместно решить уравнения диффузионного и конвективного переноса, химической кинетики и т. д. Однако часто затруднительно не только решить, но и правильно составить такую систему уравнений. Поэтому на практике используют упрощенные модели,

которые, однако, достаточно хорошо подтверждаются экспериментальными данными. Наиболее распространены пленочная модель и модели обновления поверхности.

Пленочная модель основывается на предположении о том, что у поверхности жидкости, граничащей с газом, имеется неподвижная пленка (диффузионный слой) толщиной δ . В пределах этой пленки перенос газообразного реагента осуществляется исключительно за счет молекулярной диффузии при полном отсутствии конвективного переноса *. Принимается, что состав основной массы жидкости за пределами пленки однороден за счет перемешивания, а изменение кон-

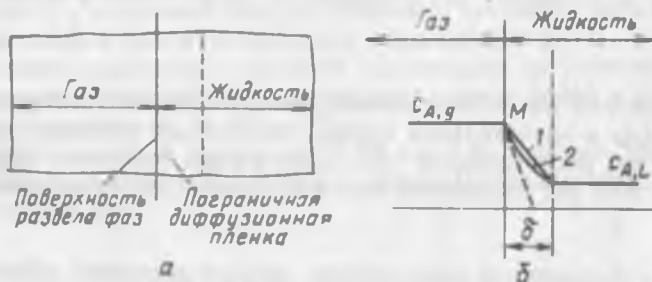


Рис. 9.11. Схематическое изображение пленочной модели (а) и профиль изменения концентрации растворяемого компонента А (б):

1 — при отсутствии реакции; 2 — при наличии реакции

центрации растворяемого реагента от величины $c_{A,g}$ (постоянная концентрация в газовой фазе) до $c_{A,L}$ (концентрация в основной массе жидкости) происходит внутри пленки (рис. 9.11, а, б).

При отсутствии химической реакции между растворяемым компонентом А и растворителем профиль концентрации компонента А будет линейным (линия 1 на рис. 9.11, б). Массоотдача от газа к жидкости через пограничную пленку описывается законом Фика для молекулярной диффузии:

$$w_A = - \frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = D \frac{dc_A}{dz} \quad (9.81)$$

В стационарном режиме поток через поверхность будет постоянным, следовательно, при постоянстве коэффициента молекулярной диффузии

$$\frac{dc_A}{dz} = \text{const} = \frac{c_{A,g} - c_{A,L}}{\delta} \quad (9.82)$$

* Это предположение совпадает с допущениями модели «приведенной» пограничной пленки при рассмотрении стадии внешней диффузии гетерогенных процессов в системе «газ — твердое тело» (см. § 3 этой главы).

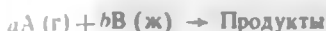
Тогда

$$v_A = \frac{D}{\delta} (c_{A,g} - c_{A,l}) = \beta_L (c_{A,g} - c_{A,l}), \quad (9.83)$$

где β_L — коэффициент массоотдачи в диффузионной пленке,

$$\beta_L = D/\delta. \quad (9.84)$$

При химической реакции между растворяемым реагентом А и веществом В, находящимся в жидкой фазе,



уменьшение концентрации реагента А в пограничной пленке происходит не только вследствие диффузионных процессов, но и в связи с расходом его на реакцию. Профиль концентрации в пограничном слое вследствие этого искривляется (кривая 2 на рис. 9.11, б). Это приводит к увеличению градиента концентрации реагента у границы раздела фаз (растет числовое значение тангенса угла наклона касательной к кривой $c_A(z)$ в точке М, равное $\text{grad } c_A$). В результате произойдет увеличение скорости переноса вещества из газовой фазы в жидкую

$$v_A = D \text{ grad } c_A.$$

что, как уже указывалось, и является характерной чертой газожидкостных реакций.

Формально в рамках пленочной модели можно ввести и коэффициент ускорения абсорбции под влиянием химической реакции. Криволинейный профиль концентрации реагента А внутри пограничной пленки при наличии реакции можно условно изобразить ломаной линией (рис. 9.12). В соответствии с этим приближением изменение концентрации реагента происходит в пленке, имеющей толщину δ' . «Уменьшение» толщины пленки приведет к росту коэффициента массоотдачи

$$\beta_L' = \frac{D}{\delta'} = e \frac{D}{\delta} = e \beta_L, \quad (9.85)$$

где β_L' — коэффициент массоотдачи при наличии химической реакции; e — коэффициент ускорения абсорбции при наличии химической реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость абсорбции при наличии химической реакции в жидкой фазе ($e = \beta_L'/\beta_L$).



Рис. 9.12. Аппроксимация нелинейного концентрационного профиля при наличии химической реакции:

1 — реальный (нелинейный); 2 — приближенное изображение

С учетом уравнения (9.85) выражение (9.76) для коэффициента массопередачи K_m примет вид

$$K_m = \frac{1}{\frac{1}{\beta_g} + \frac{H_A}{\varepsilon \beta_L}} \quad (9.86)$$

В рамках двух пленочной модели считают, что пограничный диффузионный слой, примыкающий к границе раздела фаз, имеется не только со стороны жидкой фазы, но также и со стороны газовой фазы.

Пленочные модели газожидкостных реакций лишь приближенно описывают гетерогенный процесс в системе «газ—жидкость». В действительности, конечно, изменение концентрации растворяемого реагента происходит не только внутри очень тонкой пленки, имеющей к тому же везде одинаковую толщину, но и в основной массе потока. Однако как показала практика, количественные расчеты на основе пленочной модели, как правило, мало отличаются от результатов, полученных с использованием более сложных моделей. Поэтому применение пленочной модели, опирающейся на сравнительно простой математический аппарат, часто является оправданным.

Модели обновления поверхности (или модели пронизания) основываются на предположении о том, что через некоторые промежутки времени происходит замещение элементов жидкости у поверхности раздела фаз жидкостью из глубинных слоев, состав которой такой же, как и средний состав основной массы. Пока элемент жидкости находится у поверхности и соприкасается с газом, абсорбция газа жидкостью происходит при таких условиях, как если бы этот элемент был неподвижен и имел бесконечную глубину. Скорость абсорбции является в такой модели функцией предполагаемого «времени пребывания» элемента жидкости у поверхности раздела фаз. В начальный период, когда $\tau = 0$, скорость велика, а по мере увеличения времени пребывания скорость уменьшается.

Таким образом, абсорбцию газа жидкостью в соответствии с моделями обновления поверхности рассматривают как нестационарный процесс, когда условия абсорбции непостоянны во времени.

В первоначальном варианте модели обновления поверхности принимали, что каждый элемент жидкости у поверхности соприкасается с газом перед заменой другим элементом жидкости основного состава в течение одного и того же промежутка времени τ . За это время элемент жидкости абсорбирует единицей своей поверхности одно и то же количество Q газа, соответствующее сделанным предположениям о неподвижности жидкости. Средняя скорость абсорбции составит Q/τ .

В действительности время пребывания отдельных элементов жидкости у поверхности раздела фаз не одинаково. В разных вариантах моделей обновления поверхности принимают различные виды распределения времени пребывания отдельных элементов жидкости.

Модели обновления поверхности для случая абсорбции газов перемешивающимися жидкостями представляются более реалистичными. Однако математический аппарат, используемый в них, существенно сложнее, чем у пленочной модели. В то же время количественные прогнозы, сделанные на основе пленочной модели, как правило, мало отличаются от расчетов, выполненных на основе моделей обновления поверхности.

Определение коэффициента ускорения абсорбции при протекании химической реакции. Рассмотрим, как влияет протекание химической реакции



на абсорбцию газообразного реагента А жидкостью, содержащей реагент В. При расчетах воспользуемся пленочной моделью. В качестве примера возьмем реакцию первого порядка, кинетика которой описывается уравнением

$$w_{\text{гА}} = kc_{\text{А}}. \quad (9.87)$$

Многие газожидкостные реакции можно рассматривать как реакции псевдопервого порядка. Предположим, что истинное кинетическое уравнение имеет вид

$$w_{\text{гА}} = kc_{\text{А}} c_{\text{В}}^n. \quad (9.88)$$

Концентрация вещества В, находящегося в жидкой фазе, как правило, существенно выше концентрации вещества А во всем объеме жидкости аппарата с перемешиванием, включая и диффузионный слой, в котором протекает химическое взаимодействие. При этом уравнение (9.88) можно представить в таком виде:

$$w_{\text{гА}} = k' c_{\text{А}}, \quad (9.89)$$

где величина

$$k' = kc_{\text{В}}^n. \quad (9.90)$$

представляет собой константу скорости реакции псевдопервого порядка и включает кроме истинной константы скорости реакции практически постоянную концентрацию компонента В.

Рассмотрим химический процесс, происходящий в некотором элементарном объеме внутри ламинарной пленки (где и происходит газожидкостная реакция). В общем случае он может быть описан уравнением материального баланса (4.10) для элементарного объема химического реактора (см. гл. 4). В соответствии с допущениями пленочной модели это уравнение может быть упрощено: отсутствует конвективный перенос, следовательно, $u \text{ grad } c_{\text{А}} = 0$; для описания газожидкостной реакции в ламинарной пленке важен диффузионный поток только в направлении оси z (от газа в глубину жидкости). Тогда для стацио-

нарного режима и химической реакции первого порядка в пленке уравнение (4.10) примет вид

$$D \frac{d^2 c_A}{dz^2} - k c_A = 0 \quad (9.91)$$

или

$$\frac{d^2 c_A}{dz^2} - \frac{k}{D} c_A = 0. \quad (9.92)$$

Уравнение (9.92) — линейное дифференциальное уравнение второго порядка. Решим его при граничных условиях:

- 1) $c_A = c_{A,b}$ при $z = 0$ (на поверхности раздела фаз);
- 2) $c_A = c_{A,L}$ при $z = \delta$ (на границе, разделяющей диффузионную пленку и основную массу жидкости), причем в соответствии с уравнением (9.84)

$$\delta = D/\beta_L, \quad (9.93)$$

где β_L — коэффициент массоотдачи в жидкой пленке для физической абсорбции.

Будем искать частное решение уравнения (9.92) в виде $c_A = e^{az}$. Тогда, подставляя это решение в (9.92), получим характеристическое уравнение $a^2 - k/D = 0$, откуда $a = \pm \sqrt{k/D}$, т. е. частными решениями дифференциального уравнения (9.92) будут функции $c_A = \exp(z\sqrt{k/D})$ и $c_A = \exp(-z\sqrt{k/D})$. Общее решение уравнения (9.92) можно представить как линейную комбинацию двух частных решений:

$$c_A = M_1 e^{z\sqrt{k/D}} + M_2 e^{-z\sqrt{k/D}}. \quad (9.94)$$

Постоянные интегрирования M_1 и M_2 определим из граничных условий. При $z = 0$

$$c_A = c_{A,b} = M_1 + M_2.$$

Отсюда

$$M_2 = c_{A,b} - M_1. \quad (9.95)$$

При $z = \delta$

$$c_A = c_{A,L} = M_1 e^{\delta\sqrt{k/D}} + M_2 e^{-\delta\sqrt{k/D}}.$$

С учетом уравнений (9.93) — (9.95)

$$c_{A,L} = M_1 \exp\left(\frac{D}{\beta_L} \sqrt{\frac{k}{D}}\right) + (c_{A,b} - M_1) \exp\left(-\frac{D}{\beta_L} \sqrt{\frac{k}{D}}\right). \quad (9.96)$$

Введем обозначение

$$M = Dk/\beta_L^2. \quad (9.97)$$

Тогда из уравнения (9.96) имеем

$$M_1 = \frac{c_{A,L} - c_{A,b} e^{-\sqrt{M}}}{e^{\sqrt{M}} - e^{-\sqrt{M}}} = \frac{c_{A,L} - c_{A,b} e^{-\sqrt{M}}}{2 \operatorname{sh} \sqrt{M}}, \quad (9.98)$$

где

$$\operatorname{sh} \sqrt{M} = \frac{e^{\sqrt{M}} - e^{-\sqrt{M}}}{2}.$$

Из уравнения (9.98) получим вторую постоянную интегрирования

$$M_2 = \frac{c_{A,b} e^{\sqrt{M}} - c_{A,L}}{2 \operatorname{sh} \sqrt{M}}. \quad (9.99)$$

Тогда решение дифференциального уравнения (9.82) примет вид

$$c_A = \frac{c_{A,L} \operatorname{sh}(z\sqrt{k/D}) + c_{A,b} \operatorname{sh}(\sqrt{M} - z\sqrt{k/D})}{\operatorname{sh} \sqrt{M}}. \quad (9.100)$$

На рис. 9.13 показаны типичные профили концентрации, получаемые на основе уравнения (9.100).

Для определения коэффициента ускорения абсорбции при протекании реакции нужно сопоставить скорость физической абсорбции и скорость хемосорбции. Скорость абсорбции, отнесенную к единице поверхности контакта фаз при наличии химической реакции с учетом уравнения (9.100), можно определить следующим образом:

$$w_A = -D \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z=0} = -D \frac{c_{A,L} \sqrt{k/D} - c_{A,b} \sqrt{k/D} \operatorname{ch} \sqrt{M}}{\operatorname{sh} \sqrt{M}}, \quad (9.101)$$

где

$$\operatorname{ch} \sqrt{M} = \frac{e^{\sqrt{M}} + e^{-\sqrt{M}}}{2}.$$

Так как в соответствии с уравнением (9.97)

$$D \sqrt{k/D} = \sqrt{kD} = \beta_L \sqrt{M},$$

то можно записать

$$w_A = \beta_L \left(c_{A,b} - \frac{c_{A,L}}{\operatorname{ch} \sqrt{M}} \right) \frac{\sqrt{M}}{\operatorname{th} \sqrt{M}}. \quad (9.102)$$

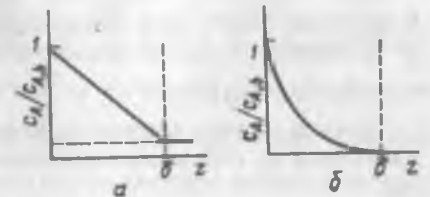


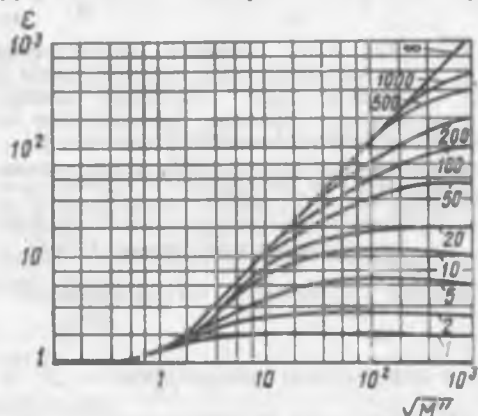
Рис. 9.13. Профили концентрации растворенного газа при протекании в жидкой фазе химической реакции первого порядка, рассчитанные на основе уравнения (9.100):

a — некоторое количество непрореагировавшего газа диффундирует в основную массу жидкости ($\sqrt{M}=1$); b — химическая реакция практически полностью заканчивается в диффузионной пленке ($\sqrt{M}=5$)

Уравнение (9.102) для абсорбции с химической реакцией отличается от уравнения (9.70), описывающего физическую абсорбцию:

$$w_A = \beta_L (c_{A,b} - c_{A,l}).$$

Если в пленке протекает быстрая химическая реакция и $c_{A,l} = 0$, уравнение (9.102) принимает более простой вид:



$$w_A = \beta_L c_{A,b} \frac{\sqrt{M}}{\text{th } \sqrt{M}} \quad (9.103)$$

и коэффициент ускорения абсорбции ϵ можно определить, сопоставив уравнения (9.103) и (9.70) при $c_{A,l} = 0$:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{\beta_L c_{A,b} \sqrt{M} / \text{th } \sqrt{M}}{\beta_L c_{A,b}} \\ &= \frac{\sqrt{M}}{\text{th } \sqrt{M}} \quad (9.104) \end{aligned}$$

Рис. 9.14. Диаграмма для определения коэффициента ускорения абсорбции ϵ при протекании быстрых реакций второго порядка:

цифры у кривых — значения комплекса $\frac{ac_{B,l}D_B}{bc_{A,b}D_A}$

или при $\sqrt{M} \gg 1^*$ (так как тогда $\text{th } \sqrt{M} \rightarrow 1$)

$$\epsilon \approx \sqrt{M} = \frac{\sqrt{kD}}{\beta_L} \quad (9.105)$$

откуда видно, что чем выше константа скорости реакции k , тем больше коэффициент ускорения абсорбции ϵ .

Аналогичный результат может быть получен и при применении модели обновления поверхности.

Для реакций более высокого порядка также можно рассчитать коэффициент ускорения абсорбции. Например, на рис. 9.14 представлены значения коэффициента ϵ для химической реакции второго порядка. Коэффициент ускорения абсорбции ϵ в этом случае зависит от безразмерных комплексов**:

$$\sqrt{M^*} = \sqrt{\frac{kDc_B}{\beta_L^2}} \text{ и } \frac{ac_{B,l}D_B}{bc_{A,b}D_A},$$

где a и b — стехиометрические коэффициенты; D_A и D_B — коэффициенты молекулярной диффузии реагентов A и B соответственно.

* При быстрой химической реакции $\sqrt{M} = \sqrt{kD}/\beta_L \gg 1$.

** Если рассматривать реакцию второго порядка при избытке компонента B как реакцию псевдопервого порядка, то при выполнении условия (9.90) $\sqrt{M^*}$ превращается в $\sqrt{M}$.

вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной проработки

1. В чем заключается главная кинетическая особенность гетерогенных химических процессов?
2. Какие кинетические модели обычно используют для описания гетерогенных процессов в системах «газ — твердое», «газ — жидкость»?
3. Какой смысл вкладывается в понятия «кинетическая область гетерогенного процесса», «диффузионная область»?
4. Как увеличить коэффициент массоотдачи на стадии внешней диффузии?
5. Выведите уравнение для расчета константы скорости гетерогенного процесса в системе «газ — твердое», включающего химическую реакцию первого порядка.
6. Изобразите профиль изменения концентрации газообразного реагента при протекании гетерогенного процесса, описываемого моделью с фронтальным перемещением зоны реакции в случаях: а) когда гетерогенный процесс лимитируется внешней диффузией; б) когда гетерогенный процесс лимитируется внутренней диффузией; в) когда гетерогенный процесс лимитируется химической реакцией; г) когда гетерогенный процесс не имеет лимитирующей стадии (протекает в переходной области).
7. Сформулируйте основные свойства лимитирующей стадии.
8. Как определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса, экспериментально изучая влияние температуры на скорость образования продуктов в ходе этого процесса?
9. Как определить лимитирующую стадию гетерогенного процесса в системе «газ — твердое», используя теоретические зависимости между временем пребывания в реакторе и степенью превращения твердой фазы для различных областей протекания гетерогенного процесса?
10. В чем заключаются различия в расчете реакторов для проведения гетерогенных процессов в системе «газ — твердое» в случаях, когда твердая фаза состоит из частиц одного размера и когда она характеризуется каким-то распределением частиц по размерам?
11. Какая величина называется коэффициентом ускорения абсорбции? Почему можно говорить об ускорении абсорбции, если в жидкой фазе протекает химическая реакция?
12. Сравните достоинства и недостатки пленочной модели и моделей обновления поверхности, используемых при описании газожидкостных реакций.
13. Выведите уравнение для расчета коэффициента ускорения абсорбции с использованием пленочной модели.

Глава 10

Гетерогенно-каталитические процессы

Явления ускорения химических превращений в результате присутствия веществ, не принимающих видимого участия в реакции, были открыты уже на ранних этапах становления химической науки. Особый интерес к катализу проявился в период интенсивного развития промышленной химии, так как возможность ускорять химические реакции в нужном направлении без расхода энергии и по существу без расхода самого вещества катализатора придали катализу большую практическую значимость. С помощью катализа решаются задачи, стоящие перед технологией связанного азота, более 80 % нефти перерабатывается с использо-

ванием каталитических процессов, невозможно без катализаторов. осуществление большинства процессов органического синтеза. В последние годы катализаторы стали применять для решения энергетических и экологических задач, таких, как создание топливных элементов, очистка выхлопных газов автомобилей и промышленных производств и т. д.

§ 1. Общие представления о катализе

Катализаторы — это вещества, которые, многократно вступая в промежуточное взаимодействие с участниками реакции, изменяют ее механизм и увеличивают скорость реакции; при этом они восстанавливают свой химический состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

Влияние катализатора на механизм химической реакции можно пояснить на условном примере. Пусть протекает одностадийная реакция с энергией активации E_0 :



Ход реакции на энергетической диаграмме (рис. 10.1) изображен кривой 1. В присутствии катализатора механизм реакции изменяется, она

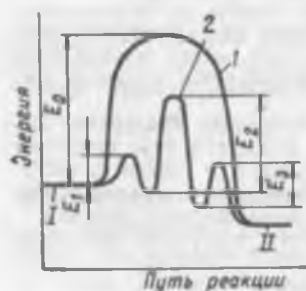


Рис. 10.1. Энергетические диаграммы каталитической и некаталитической реакций:

энергетический уровень: I — исходных реагентов, II — продуктов реакции; 1 — путь реакции без катализатора; 2 — путь каталитической реакции

протекает через несколько последовательных стадий (кривая 2). Например, первой стадией может быть образование промежуточного активированного комплекса АКт:



(здесь Кт — катализатор). Затем активированный комплекс реагирует со вторым реагентом с образованием комплекса катализатора и продукта:



Последней стадией является разложение комплекса RКт с образованием продукта R и высвобождением катализатора для нового каталитического цикла:



Каждая из этих последовательных стадий характеризуется своими значениями энергии активации E_1 , E_2 , E_3 (кривая 2 на рис. 10.1), но, как правило, высота каждого из этих потенциальных барьеров ниже энергии активации E_0 . Таким образом, в присутствии катализатора реакция протекает по энергетически более выгодному пути, что позволяет проводить процесс с большей скоростью.

Исходное (I) и конечное (II) энергетические состояния реакционной системы в присутствии катализатора и без него остаются одинаковыми; следовательно,

катализатор не может изменить состояние химического равновесия, которое не зависит от пути реакции.

Роль катализатора состоит лишь в изменении скорости достижения состояния равновесия. Катализатор может увеличивать скорость только тех процессов, которые разрешены термодинамически, но не может инициировать термодинамически невозможные реакции.

Некоторые химические реакции без катализаторов практически неосуществимы, например, из-за слишком большой энергии активации. Казалось бы, что для преодоления высокого энергетического барьера можно повысить кинетическую энергию молекул, т. е. увеличить температуру. Но для многих обратимых экзотермических реакций повышение температуры приводит к смещению равновесия в обратную сторону и делает реакцию неразрешенной термодинамически. В таких случаях применение катализатора не только оправдано, но и необходимо. Катализатор снижает энергию активации реакции и позволяет тем самым проводить ее при существенно более низких температурах.

В качестве примера рассмотрим реакцию синтеза аммиака, характеризующуюся очень большим значением энергии активации ~ 280 кДж/моль*. Для преодоления такого высокого энергетического барьера реагенты необходимо было бы нагреть до температур выше 1000°C , при которых равновесная степень превращения даже при очень высоких давлениях ничтожно мала.

В присутствии катализатора на основе железа энергия активации синтеза аммиака снижается до ~ 160 кДж/моль, что позволяет проводить реально процесс с достаточно высокой скоростью при температурах $400\text{--}500^\circ\text{C}$ и высоких давлениях, достигая $20\text{--}35\%$ -ной степени превращения исходного сырья.

Чрезвычайно важна роль катализаторов в осуществлении сложных реакций, так как катализаторы обладают способностью избирательно влиять на скорость только какой-то одной нужной реакции. Так, например, сейчас трудно представить процесс крекинга нефтепродуктов (система сложных последовательных и параллельных реакций) без селективно действующих цеолитных катализаторов, позволяющих направлять процесс в сторону получения высококачественного бензина.

Каталитические процессы подразделяют на две большие группы: гомогенные и гетерогенные. Наибольшее распространение в промышленности получили гетерогенно-каталитические процессы. В свою очередь, подавляющее большинство гетерогенно-каталитических процессов — такие, в которых гра-

* Значение энергии активации реакции синтеза аммиака без катализатора не может быть получено прямыми экспериментами, но можно определить энергию активации обратной реакции — разложения аммиака и, зная, что разность энергий активации прямой и обратной реакций равна ΔH , определить E_0 .

ницей раздела фаз служит поверхность твердого катализатора, находящегося в газообразной или жидкой реакционной среде. Существенным преимуществом таких процессов является простота разделения продуктов реакции и частиц катализатора для повторного использования катализатора.

В 70-80-е годы активно развивались новые направления катализа, которые в какой-то степени сближают гомогенный и гетерогенный катализ. Большие перспективы открывает иммобилизация гомогенных комплексных катализаторов в полимерных гелях, т. е. закрепление их на макромолекулах путем химического или иного связывания. Новые возможности проведения технологических процессов в сравнительно мягких условиях (невысокие температуры, давления) могут появиться с использованием катализа на иммобилизованных ферментах. Хотя это направление еще не получило широкого развития вследствие дороговизны ферментов, развитие современной биотехнологии и инженерной генетики обеспечивает все большую доступность ферментов.

В данной главе будут рассмотрены особенности кинетики гетерогенно-каталитических процессов применительно к системе «твердый катализатор — газообразная (жидкая) реакционная среда».

§ 2. Технологические характеристики твердых катализаторов

Подбор катализаторов для проведения промышленных процессов — задача чрезвычайно сложная. Катализаторы очень специфичны по отношению к различным химическим реакциям. Существующие теории катализа объясняют эту специфичность рядом энергетических и геометрических факторов, в результате влияния которых данный катализатор воздействует на скорость только одной реакции или очень узкой группы реакций. Не всегда еще возможен строго научный выбор конкретного катализатора для данного химико-технологического процесса, хотя теория каталитических процессов в последние десятилетия получила значительное развитие и характеризуется многими новыми достижениями.

Твердые катализаторы — это, как правило, высокопористые вещества с развитой внутренней поверхностью, характеризующиеся определенной пористой и кристаллической структурой, активностью, селективностью и рядом других технологических характеристик.

Рассмотрим некоторые характеристики твердых катализаторов.

Активность. При сравнении разных катализаторов обычно выбирают более активный, если он удовлетворяет основным технологическим требованиям.

Активность катализатора — мера ускоряющего воздействия по отношению к данной реакции.

В связи с большим разнообразием каталитических процессов не существует единого количественного критерия активности. Это связано с

тем, что применение различных катализаторов даже для одной и той же химической реакции может по-разному изменить ее механизм. Как правило, применение катализатора приводит к изменению и порядка реакции, и энергии активации, и предэкспоненциального множителя.

Количественным критерием активности катализатора для данной реакции может служить, например, константа скорости, измеренная для разных катализаторов в сопоставимых условиях (стандартных). Такой подход применим, если для всех сравниваемых катализаторов данной группы остается одинаковым порядок реакции.

Иногда сравнивают катализаторы по скорости реакции или по степени превращения реагентов в стандартных условиях, по количеству реагентов, вступающих во взаимодействие в единицу времени на единице поверхности катализатора (производительности, или напряженности, катализатора) и т. п.

Если каталитическая реакция имеет такой же порядок, что и некаталитическая, т. е. их константы скорости $k^{K\tau}$ и k — имеют одинаковые единицы измерения, то активность катализатора A можно определить, как отношение констант

$$A = \frac{k^{K\tau}}{k} = \frac{k_0^{K\tau} \exp(-E'/RT)}{k_0 \exp(-E/RT)} \quad (10.1)$$

где E' и E — энергии активации каталитической и некаталитической реакций.

Из уравнения (10.1) следует, что активность тем выше, чем больше снижается энергия активации в присутствии катализатора. При этом, однако, нужно иметь в виду, что в присутствии катализатора меняется не только энергия активации, но и предэкспоненциальный множитель. Рост активности за счет снижения энергии активации сдерживается уменьшением $k^{K\tau}$ по сравнению с k_0 (имеет место так называемый компенсационный эффект).

Температура зажигания. Наряду с активностью важной технологической характеристикой является температура зажигания катализатора $T_{\text{зж}}$.

Температура зажигания — это минимальная температура, при которой технологический процесс начинает идти с достаточной для практических целей скоростью.

Понятие «зажигание», означает, что при увеличении температуры выше предела, равного $T_{\text{зж}}$, происходит резкое, скачкообразное увеличение скорости реакции. «Зажигание» может иметь место и в некаталитических реакциях.

Рассмотрим, например, графическое решение системы уравнений материального и теплового балансов проточного реактора при проведении в нем экзотермической реакции. Предположим, что взаимное положение линий, описывающих уравнения материального и теплового балансов, отвечает изображенному на рис. 10.2, т. е. линия 2 уравнения теплового баланса является касательной в точке A к линии 1 уравнения материального баланса. Тогда небольшое изменение начальной температуры на входе в реактор от $T_1 - \Delta T$ до $T_1 + \Delta T$ приведет к скачкообразному изменению достигаемой в реакторе степени превращения от

$x_{A,1}$ до $x_{A,2}$. Это означает, что при тех же значениях объема реактора и объемного расхода реагентов через него произошло резкое возрастание скорости реакции (и одновременно скорости тепловыделения).

Следовательно, температура T_1 и является температурой зажигания. Числовое значение T_1 на рис. 10.2 (и соответственно положение точки А) определяется в первую очередь кинетическими особенностями реакции, влияющими на положение линии 1 уравнения материального баланса. Так как каждый катализатор характеризуется своими кинетическими параметрами, то и температуры зажигания будут различными для разных катализаторов.

С технологической точки зрения лучше использовать катализаторы с низкой температурой зажигания, что позволяет снизить энергетические затраты на предварительный нагрев реакционной смеси.

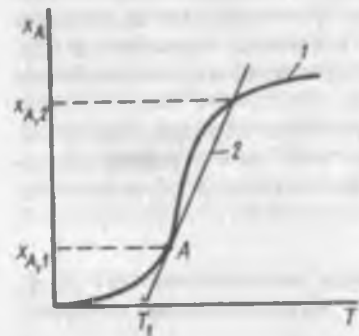


Рис. 10.2. Совместное решение уравнений материального и теплового балансов проточного реактора:

1 — линия уравнения материального баланса; 2 — линия уравнения теплового баланса

Для экзотермических реакций понятие «температура зажигания» может быть конкретизировано количественно. Чем меньше температура проведения процесса, тем меньше скорость реакции и тем меньше выделяется теплоты. При некоторой минимальной температуре (температуре зажигания) скорость выделения теплоты становится равной скорости отвода теплоты (расходу теплоты на нагрев исходной реакционной смеси и выносу теплоты с продуктами реакции). Таким образом, температура зажигания для экзотермических реакций — это минимальная температура, при которой процесс можно проводить в автотермическом режиме, без подвода теплоты извне.

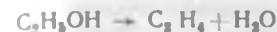
Особенно важно иметь невысокую температуру зажигания катализатора при проведении обратимых экзотермических реакций, тогда невысокие температуры проведения процесса позволяют сместить равновесие реакции в сторону ее продуктов.

Селективность. Сложные каталитические реакции могут протекать по нескольким термодинамически возможным направлениям с образованием большого числа различных продуктов. Преобладающее течение реакции зависит от используемого катализатора, причем не всегда ускоряется процесс, термодинамически самый выгодный из нескольких возможных.

Селективностью или избирательностью катализатора называют его способность избирательно ускорять целевую реакцию при наличии нескольких побочных.

Количественно селективность катализатора можно оценить как селективность процесса (см. гл. 1, § 2) — интегральную или дифференциальную.

Если одновременно протекает несколько параллельных реакций, то можно подобрать разные селективные катализаторы для каждой из этих реакций. Например, в присутствии оксида алюминия или оксида титана этанол разлагается преимущественно на этилен и воду:



В присутствии серебра, меди и других металлов практически имеет место только реакция дегидрирования спирта с образованием уксусного альдегида:



В присутствии смешанного катализатора ($Al_2O_3 + ZnO$) с достаточно высокой селективностью идут реакции дегидратации и дегидрирования с образованием бутадена:



Селективность зависит не только от выбранного катализатора, но и от условий проведения процесса, от области протекания гетерогенно-каталитического процесса (кинетической, внешне- или внутреннедиффузионной) и т. д.

Пористая и кристаллическая структура катализатора. Важным свойством катализатора является пористая структура, которая характеризуется размерами и формой пор, пористостью (отношением свободного объема пор к общему объему); удельной поверхностью катализатора (т.е. приходящейся на единицу массы или объема).

При выборе твердого вещества, которое должно служить активным катализатором для гетерогенных газовых реакций, важную роль играет доступность поверхности катализатора для реагирующих газов. Чем больше для каждого данного катализатора поверхность, доступная для реагирующего газа, тем выше скорость расходования реагентов в единицу времени при использовании того же количества катализатора.

Промышленные катализаторы всегда имеют развитую внутреннюю поверхность, иначе внешняя поверхность, весьма небольшая, быстро подвергалась бы отравлению, и катализатор вскоре утрачивал бы активность. Чем выше пористость катализатора и чем меньше диаметр пор, тем больше внутренняя поверхность. Современные катализаторы характеризуются большими значениями удельной поверхности — до $10-100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Однако распределение пор по размерам может оказаться таким, что часть поверхности катализатора окажется совершенно недоступной для реагирующих молекул большого размера и, кроме того, скорость превращения реагентов в конечные продукты может уменьшаться вследствие затруднения диффузии реагентов внутри пор.

Для получения катализаторов с развитой пористой структурой используют специальные методы их приготовления. Стараясь применять в качестве катализаторов природные или искусственные высоко-

пористые адсорбенты (алюмосиликаты, цеолиты, силикагель, активированный уголь и т.д.); эти вещества употребляют также как носители, на поверхность которых наносят активные компоненты.

Наряду с пористой структурой большое значение имеет кристаллическая структура катализаторов. Различные кристаллические модификации одного и того же вещества могут обладать сильно отличающейся каталитической активностью. Например, переход $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на несколько порядков снижает активность этого вещества как катализатора дегидрирования.

Промотирование и отравление катализаторов. Часто введение очень небольшого количества (долей процента) какой-либо посторонней добавки к основному катализатору приводит либо к резкому повышению его активности, либо, наоборот, к снижению активности на несколько порядков. В первом случае говорят о промотировании, во втором — об отравлении катализатора.

Механизм промотирования твердых катализаторов может быть различным. Добавки могут вступать с основным катализатором в химическое взаимодействие, образуя на поверхности продукты, обладающие более высокой каталитической активностью; они могут изменить условия взаимодействия с реагентами в местах контакта основного компонента и промотора, а также увеличить дисперсность или стабилизировать пористую и кристаллическую структуру катализатора и т.п.

Например, каталитическая активность V_2O_5 по отношению к реакции окисления диоксида серы повышается в сотни раз при добавлении небольших количеств сульфатов щелочных металлов; введение 2—3 % Al_2O_3 в катализатор синтеза аммиака позволяет создать стабильную геометрическую структуру, не меняющуюся под воздействием реакционной среды в течение длительного времени.

Практическому использованию каталитических процессов часто препятствует снижение активности катализатора при воздействии на него веществ, называемых каталитическими ядами. Например, если в газе, поступающем для окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе, содержание SiF_4 составляет 4—5 мг/м³, происходит резкое снижение каталитической активности.

Это объясняется в соответствии с теорией активных центров, согласно которой каталитическую активность проявляет не вся поверхность катализатора, а лишь некоторые ее участки, обладающие определенным энергетическим и геометрическим соответствием реагирующим молекулам — активные центры. Каталитические яды блокируют эти активные центры, образуя с ними поверхностные химические соединения.

Отравление бывает обратимым и необратимым. При обратимом отравлении активность катализатора постепенно восстанавливается, если в реакционной смеси больше не содержится каталитического яда. При необратимом отравлении действием свежей реакционной смеси активность восстановить не удается.

Одно и то же вещество может вызвать и обратимое и необратимое отравление, в зависимости от продолжительности его действия, концентрации в реакционной смеси, температуры процесса.

Например, для железного катализатора синтеза аммиака каталитическими ядами являются кислород и кислородсодержащие соединения (CO , CO_2 , H_2O). При содержании $1 \cdot 10^{-2} \%$ CO в газовой смеси, поступающей на катализатор, работающий при давлении 30 МПа и температуре 450°C , через 6 сут активность катализатора уменьшается на 25 %; его активность можно полностью восстановить за 1 сут. работы с чистым газом. При содержании $5 \cdot 10^{-2} \%$ CO в исходном газе через 3 сут активность катализатора падает на 67 %, а через 4 сут работы на чистом газе полностью восстанавливается. При 500°C и содержании $5 \cdot 10^{-3} \%$ O_2 концентрация NH_3 в газе на выходе падает на 4 % и применение чистого газа уже не восстанавливает прежнюю активность катализатора.

С целью удлинения срока службы катализатора в промышленных условиях в технологических схемах предусматривают тщательную очистку реагирующих веществ от примесей, являющихся каталитическими ядами (например, в производстве серной кислоты — от соединений мышьяка и фтора, в производстве аммиака — от CO , CO_2 , сернистых соединений и т. д.).

В ряде случаев катализатор отравляется побочными продуктами реакции. Так, в реакциях органических соединений (крекинга, дегидрирования, изомеризации) отравление катализаторов часто происходит в результате образования высокоуглеродистой полимерной пленки (так называемого кокса), покрывающей поверхность катализатора. Для ее удаления цикл катализа сменяют циклом регенерации — катализатор продувают при высокой температуре воздухом для перевода кокса в CO_2 .

§ 3. Основные стадии и кинетические особенности гетерогенно-каталитических процессов

Гетерогенно-каталитическая реакция на поверхности твердого катализатора — это сложный многостадийный процесс. Наблюдаемая общая скорость каталитической реакции зависит от относительных скоростей нескольких различных по своей физической и химической природе стадий.

Рассмотрим основные стадии процесса взаимодействия газообразного реагента с зерном пористого катализатора (рис. 10.3).

I-я стадия. Как и в гетерогенном некаталитическом процессе, сначала происходит диффузия газообразного реагента из основного потока к внешней поверхности зерна катализатора через газовую пленку, в которой концентрация реагента ниже, а концентрация продукта выше, чем в основном потоке. Эту стадию можно назвать с т а д и е й в н е ш н е й д и ф ф у з и и.

2-я стадия. Основная часть молекул газообразного реагента диффундирует внутри пор катализатора (стадия внутренней диффузии). Скорость диффузии молекул через пористую среду во много раз меньше скорости их поступательного движения. Это объясняется тем, что во время прохождения через катализатор молекулы сталкиваются со стенками пор и с другими молекулами, что приводит к совершенно беспорядочному их движению. В зависимости от соотношения длины свободного пробега молекул и диаметра пор, а также от перепада давления вдоль поры различают объемное (свободное) течение газов, течение Кнудсена и вынужденное течение. Все эти виды диффузии можно описать уравнениями молекулярной диффузии (законы Фика).



Рис 10.3. Схематическое изображение участка зерна катализатора:

I — поток газа, обтекающий зерно катализатора; II — пограничная газовая пленка; III — поры внутри катализатора; А — исходный реагент; R — продукт реакции

3-я стадия. Молекулы реагента адсорбируются на поверхности катализатора. Адсорбция представляет собой явление, связанное с уменьшением количества газа при соприкосновении газа (адсорбата) с твердым телом (адсорбентом), и заключается в некотором уплотнении газа на поверхности твердого тела. Различают физическую адсорбцию и хемосорбцию в зависимости от того, какова природа сил, вызывающих это концентрирование молекул адсорбата у поверхности твердого тела. Если эти силы имеют такую же природу, как и молекулярное взаимодействие в газах, жидкостях и твердых телах, то говорят о физической адсорбции. При хемосорбции проявляются

силы взаимодействия химической природы — молекулы адсорбата теряют свою индивидуальность, образуя поверхностные соединения с адсорбентом.

При протекании каталитических процессов основная роль принадлежит хемосорбции, или активированной адсорбции, результатом которой является образование активированного комплекса адсорбции — неустойчивого промежуточного соединения между реагентом и катализатором. Стадия активированной адсорбции определяет специфичность действия катализаторов в отношении различных реакций. Если химическая связь реагента с адсорбентом слишком сильная, разрушение образовавшегося комплекса, ведущее к образованию продуктов, затрудняется. Если же связь адсорбента и адсорбата слишком слабая, близкая по своей природе к физической адсорбции, то в молекуле адсорбата не происходит разрыхления связей, приводящего к снижению энергии активации каталитического процесса по сравнению с некаталитическим.

4-я стадия. Вслед за адсорбцией происходит собственно поверхностная химическая реакция, которая заключается

либо в перегруппировке активированного комплекса адсорбции, либо во взаимодействии одного адсорбированного реагента с молекулами другого реагента. Механизм этой реакции может быть различным; от него зависит и вид кинетического уравнения. В результате поверхностной реакции образуется адсорбированный продукт.

5-я стадия. Следующим этапом процесса является десорбция продукта с поверхности катализатора. На этом этапе также проявляются специфические свойства катализатора: энергия связи адсорбированного продукта и адсорбента должна быть такой, чтобы десорбция в объеме не вызывала затруднений.

Стадии 3, 4, 5 являются центральными в ходе каталитического процесса. Суммарно их можно рассматривать как поверхностную химическую реакцию. Эти стадии могут протекать одновременно с предыдущими — диффузионными — стадиями, причем как на внешней поверхности зерна катализатора, так и, в основном, на внутренней поверхности пор.

6-я стадия. Десорбированные газообразные продукты диффундируют из пор к внешней поверхности катализатора (обратная внутренняя диффузия).

7-я стадия. Газообразные продукты диффундируют от поверхности катализатора в газовый поток через пограничную пленку, окружающую зерно катализатора.

Таким образом, гетерогенно-каталитический процесс — это сложная система последовательных и параллельных стадий, имеющих разную природу. Как и в случае некаталитического гетерогенного процесса, одна из стадий может оказывать наиболее сильное тормозящее воздействие на весь процесс, тогда скорости остальных стадий «подстраиваются» под скорость этой наиболее затрудненной стадии, которая может быть названа лимитирующей.

Влияние массопередачи через газовую фазу. Исходные реагенты до адсорбции и продукты реакции после десорбции должны транспортироваться из газового потока к поверхности катализатора или от нее в газовый поток. Если реакция происходит в проточной системе, скорость газа обычно достаточно велика, чтобы массопередача происходила по механизму турбулентной диффузии. При этом общая скорость процесса не зависит или зависит слабо от скорости внешней диффузии. При нетурбулентном течении газа скорость массопередачи может быть относительно низкой, возможно внешнедиффузионное торможение каталитической реакции, нежелательное при проведении процесса в промышленном реакторе.

Каталитический процесс протекает во внешнедиффузионной области при большом диаметре зерен катализатора, малой линейной скорости газа относительно катализатора и очень высоких температурах.

При этом концентрация реагентов $c_{A,g}$ и продуктов $c_{R,g}$ у внешней поверхности катализатора резко отличается от концентраций в газовом потоке $c_{A,g}$ и $c_{R,g}$:

$$c_{A,s} \ll c_{A,g}; \quad (10.2)$$

$$c_{R,s} \gg c_{R,g}. \quad (10.3)$$

Перепады концентраций $\Delta c_A = c_{A,g} - c_{A,l}$ и $\Delta c_R = c_{R,l} - c_{R,g}$ возникают в пограничном диффузионном слое, толщина которого δ зависит от ряда факторов, например в ламинарном потоке $\delta = a \text{Re}^{-0.5}$, где a — линейный размер; Re — число Рейнольдса.

Скорость процесса, протекающего во внешнедиффузионной области, может быть выражена скоростью диффузионного (конвективного) переноса к внешней поверхности с учетом неравенства (10.2):

$$w_{rA} = w_{kA} = - \frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{dt} \approx \beta_A c_{A,g}, \quad (10.4)$$

где S — внешняя поверхность катализатора; β_A — коэффициент массоотдачи, зависящий от коэффициента диффузии компонента A и толщины пограничного диффузионного слоя.

При диффузии разных газообразных веществ уравнение (10.4) относится к наиболее медленно диффундирующему компоненту. Как видно из уравнения (10.4), независимо от механизма каталитической реакции и истинных кинетических закономерностей скорость процесса, протекающего во внешнедиффузионной области, формально описывается уравнением первого порядка (прямо пропорциональна концентрации газообразного реагента).

Энергия активации гетерогенно-каталитического процесса в этой области формально определяется температурной зависимостью коэффициентов диффузии*. Так как зависимость эта слабая, энергия активации оказывается очень небольшой и даже иногда равной нулю. Поэтому при повышении температуры скорость реакции возрастает быстрее, чем скорость диффузии, и, как следствие, в области высоких температур скорость диффузии начинает лимитировать процесс.

Реализация каталитического процесса во внешнедиффузионной области может сопровождаться некоторыми нежелательными явлениями. Вследствие подобия явлений массо- и теплопередачи при затрудненной диффузии коэффициенты теплопередачи от поверхности катализатора в газовый объем невелики. Для экзотермических реакций это может привести к сильному разогреву катализатора, нежелательному для обратимых процессов, так как это приводит к смещению равновесия в обратную сторону. При протекании последовательных реакций торможение транспорта промежуточного продукта способствует более длительному пребыванию его у поверхности и благоприятствует побочным превращениям, что приводит к снижению селективности.

Скорость процесса при переходе во внешнедиффузионную область очень существенно снижается по сравнению с протеканием реакции в кинетической области; например скорость окисления аммиака может уменьшиться на 99 %, окисления диоксида серы на 2,5—47 % по сравнению со скоростью в кинетической области.

* В данном случае речь идет о «кажущейся» энергии активации каталитической реакции.

Переходу процесса из внешнедиффузионной области в кинетическую способствуют снижение температуры процесса, увеличение линейной скорости газа или интенсивности перемешивания, снижение давления, уменьшение размеров гранул катализатора.

Влияние массопередачи в порах. Каталитическая реакция протекает в основном на поверхности пор катализатора, так как внутренняя поверхность катализатора на несколько порядков больше внешней. Условия транспорта реагентов в поры катализатора поэтому могут оказать существенное влияние на протекание химической реакции.

Если диффузия в порах катализатора протекает быстро по сравнению с химической реакцией, то, очевидно, вся доступная поверхность катализатора принимает участие в реакции, так как реагенты достигают внутренней поверхности пор, прежде чем прореагируют. В таком случае, хотя между наружной и внутренней частями зерна катализатора перепад концентраций и невелик, наблюдается установившийся диффузионный поток, перемещающий реагирующие молекулы внутрь частиц и выводящий из них образовавшиеся молекулы. Для медленных химических реакций полезной оказывается практически вся внутренняя поверхность катализатора.

Такие медленные реакции можно противопоставить быстрой реакции на очень активном катализаторе, при которой реагирующие вещества превращаются в конечные продукты еще до того, как проникают в глубь пор. Около внешней поверхности зерна возникает резкий градиент концентраций и молекулы реагентов быстро диффундируют в поры на небольшие расстояния, а молекулы продуктов быстро диффундируют наружу. В результате реакция почти целиком протекает на внешней поверхности катализатора, а внутренняя часть пористой структуры не используется.

Таким образом, в зависимости от соотношения интенсивности двух параллельно протекающих процессов — диффузии в поры и химической реакции, внутренняя поверхность катализатора используется с большей или меньшей степенью эффективности.

Эффективность использования внутренней поверхности катализатора. Эффективность использования поверхности катализатора зависит от условий проведения процесса — температуры, давления и других, влияющих на константу скорости реакции и коэффициент диффузии. Например, степень использования поверхности при проведении каталитической реакции синтеза аммиака на промотированном железном катализаторе (500 °C, давление 30 МПа) составляет 5,4 %, а при проведении реакции окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе (450 °C; 0,98 МПа) — 71 %.

Количественно эффективность использования поверхности катализатора можно оценить по коэффициенту эффективности η . Он представляет собой отношение средней скорости расходования реагента в порах катализатора к максимальной скорости расходования, которая

имела бы место в отсутствие тормозящего влияния внутренней диффузии.

Рассмотрим вывод уравнения для расчета коэффициента эффективности использования внутренней поверхности η для случая, когда катализатор имеет прямые цилиндрические поры радиуса R и длины L (рис. 10.4, а) и на их поверхности протекает химическая реакция первого порядка, скорость которой описывается уравнением

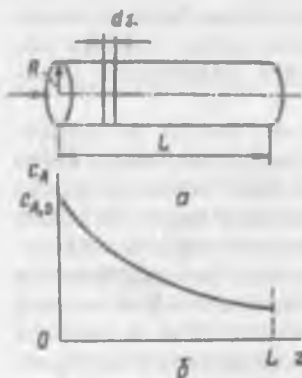


Рис. 10.4. Прямая цилиндрическая пора (а) в зерне катализатора и распределение концентрации реагента по ее длине (б)

$$w_{rA} = - \frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} = k_s c_A, \quad (10.5)$$

где S — поверхность катализатора; k_s — константа скорости поверхностной реакции первого порядка.

Так как по длине поры концентрация реагента А уменьшается в результате тормозящего влияния внутренней диффузии, то и скорость реакции неодинакова в начале поры и в ее конце. Максимальной скоростью расходования реагента будет, если по всей длине поры установится концентрация реагента, равная его концентрации на внешней поверхности $c_{A,в}$:

$$- \frac{1}{a} \left(\frac{dn_A}{d\tau} \right)_{\max} = k_s S c_{A,в}. \quad (10.6)$$

Поверхность S — это внутренняя поверхность цилиндрической поры:
 $S = 2\pi RL.$ (10.7)

С учетом уравнения (10.7)

$$- \frac{1}{a} \left(\frac{dn_A}{d\tau} \right)_{\max} = 2\pi RL k_s c_{A,в}. \quad (10.8)$$

Реальный расход вещества А на химическую реакцию в условиях затрудненности внутренней диффузии не может быть выше скорости поступления вещества А за счет молекулярной диффузии в устье поры:

$$- \frac{1}{a} \left(\frac{dn_A}{d\tau} \right)_{\text{сп}} = D\pi R^2 \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z=0}, \quad (10.9)$$

где z — координата.

С учетом уравнений (10.8) и (10.9) коэффициент эффективности использования внутренней поверхности можно представить в виде следующего выражения:

$$\eta = \frac{D\pi R^2 \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z=0}}{2\pi RL k_s c_{A,в}} = \frac{DR \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z=0}}{2k_s L c_{A,в}} \quad (10.10)$$

Чтобы рассчитать градиент концентрации в устье поры $(dc_A/dz)_{z=0}$, необходимо получить зависимость $c_A(z)$. С этой целью составим материальный баланс для бесконечно малого объема внутри поры, вырезанного двумя параллельными сечениями, находящимися на расстоянии dz друг от друга (рис. 10.4, а). Поступление вещества А в этот объем осуществляется только за счет диффузии

$$-\pi R^2 D \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_z. \quad (10.11)$$

Расходование вещества А происходит как за счет диффузии в сечении $z + dz$

$$-\pi R^2 D \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z+dz} = -\pi R^2 D \left(\frac{dc_A}{dz} + \frac{d^2 c_A}{dz^2} dz \right), \quad (10.12)$$

так и за счет поверхностной химической реакции

$$2\pi R dz k_s c_A. \quad (10.13)$$

В стационарном режиме алгебраическая сумма потоков (10.11), (10.12) и (10.13) равна нулю:

$$\pi R^2 D \frac{d^2 c_A}{dz^2} dz - 2\pi R dz k_s c_A = 0 \quad (10.14)$$

или

$$\frac{d^2 c_A}{dz^2} - \frac{2k_s}{RD} c_A = 0. \quad (10.15)$$

Введем обозначение

$$\frac{2k_s}{RD} = m^2. \quad (10.16)$$

Тогда однородное дифференциальное уравнение второго порядка примет вид

$$c_A'' - m^2 c_A = 0. \quad (10.17)$$

Найдем его решение при следующих граничных условиях:

$$1) \text{ при } z=0 \quad c_A = c_{A,s}; \quad (10.18)$$

$$2) \text{ при } z=L \quad (dc_A/dz)_L = 0, \quad (10.19)$$

т. е. на дне поры диффузионный поток отсутствует (рис. 10.4, б).

Будем искать частное решение уравнения (10.17) в виде $c_A = e^{Az}$. Тогда $c_A' = A e^{Az}$, $c_A'' = A^2 e^{Az}$ и уравнение (10.17) примет вид $A^2 e^{Az} - m^2 e^{Az} = 0$, откуда следует, что $A = \pm m$.

Следовательно, частными решениями уравнения (10.17) являются

$$c_A = e^{mx} \text{ и } c_A = e^{-mx},$$

а общим решением будет их линейная комбинация

$$c_A = M_1 e^{mz} + M_2 e^{-mz}. \quad (10.20)$$

Постоянные интегрирования M_1 и M_2 найдем из граничных условий (10.18) и (10.19).

Из условия (10.18) следует $z = 0$; $c_{A,0} = M_1 + M_2$, или

$$M_2 = c_{A,0} - M_1. \quad (10.21)$$

Из условия (10.19)

$$z = L; \left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z=L} = M_1 m e^{mL} - M_2 m e^{-mL} = 0$$

или с учетом уравнения (10.21)

$$M_1 e^{mL} - c_{A,0} e^{-mL} + M_1 e^{-mL} = 0.$$

Откуда

$$M_1 = c_{A,0} \frac{e^{-mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} = c_{A,0} \frac{e^{-mL}}{2 \operatorname{ch}(mL)}. \quad (10.22)$$

где $\operatorname{ch}(mL) = (e^{mL} + e^{-mL})/2$.

Итак, распределение концентрации c_A по длине поры $c_A(z)$ имеет вид

$$c_A = c_{A,0} \frac{e^{-mL} e^{mz}}{2 \operatorname{ch}(mL)} + c_{A,0} \frac{e^{mL} e^{-mz}}{2 \operatorname{ch}(mL)} = c_{A,0} \frac{\operatorname{ch}[m(L-z)]}{\operatorname{ch}(mL)}. \quad (10.23)$$

Теперь не представляет труда получить значение градиента концентрации в устье поры:

$$\left(\frac{dc_A}{dz} \right)_{z=0} = \frac{c_{A,0} m}{\operatorname{ch}(mL)} \operatorname{sh}(mL) = m c_{A,0} \operatorname{th}(mL). \quad (10.24)$$

Подставив уравнение (10.24) в выражение (10.10), получим с учетом (10.16)

$$\varepsilon = \frac{DR m c_{A,0} \operatorname{th}(mL)}{2 k_s L c_{A,0}} = \frac{\operatorname{th}(mL)}{mL}. \quad (10.25)$$

Величину

$$mL = L \sqrt{\frac{2k_s}{RD}} = h_1 \quad (10.26)$$

называют модулем Тиле (индекс «1» означает, что он получен для реакции первого порядка).

Итак,

$$\varepsilon = \frac{1}{h_1} \operatorname{th} h_1. \quad (10.27)$$

График гиперболической тригонометрической функции $\text{th}h_1$ имеет вид, изображенный на рис. 10.5. Из графика видно, что $\text{th}h_1 \approx h_1$ при $h_1 < 0,5$, следовательно, коэффициент использования поверхности при малых значениях h_1 практически равен 1. Это имеет место в том случае, если катализатор имеет короткие широкие поры и константа скорости поверхностной реакции мала по сравнению с коэффициентом диффузии.

При $h_1 > 4$ можно принять, что $\text{th}h_1 \approx 1$, и тогда чем больше h_1 , тем меньше ϵ . Следовательно, эффективность использования внутренней поверхности катализатора мала, если катализатор имеет длинные узкие поры, коэффициент диффузии мал, а константа скорости поверхностной реакции велика (например, при высоких температурах). Если $h_1 \gg 1$, то $\epsilon \rightarrow 0$.

При известной величине ϵ кинетическое уравнение реакции умножают на коэффициент эффективности использования внутренней поверхности и расчеты реактора проводят на основе такого кинетического уравнения, а в качестве концентрации реагента подставляют концентрацию $c_{A,s}$, установившуюся в результате адсорбции реагента на внешней поверхности катализатора.

Коэффициент эффективности использования поверхности катализатора можно получить и для реакций с порядком, отличающимся от 1. Например, для реакции второго порядка.

$$\epsilon = \frac{1}{h_2} \sqrt{\frac{2}{3}}, \quad (10.28)$$

где

$$h_2 = L \sqrt{\frac{2k_2 c_{A,s}}{RD}}. \quad (10.29)$$

На рис. 10.6 приведена зависимость коэффициента ϵ от модуля Тиле для реакций первого и второго порядков.

Стадия адсорбции. Стадия адсорбции реагентов на поверхности катализатора играет определяющую роль в ходе гетерогенно-каталитического процесса. Характер адсорбции в значительной степени влияет на вид кинетических уравнений, необходимых для расчета каталитических реакторов. Рассмотрим поэтому некоторые особенности стадии адсорбции.

При физической адсорбции, как правило, очень быстро устанавливается равновесие между адсорбированными частицами и частицами,

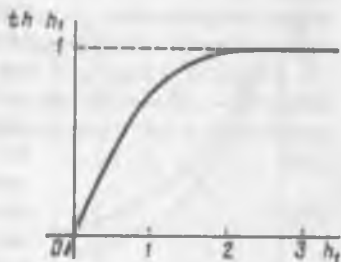


Рис. 10.5. График гиперболической тригонометрической функции

находящимися в газовой фазе, т. е. равенство скоростей адсорбции и обратного ей процесса десорбции. Считают, что физическая адсорбция вызывается теми же неспецифическими силами межмолекулярного взаимодействия, что и конденсация паров. Теплота физической адсорбции невелика; она близка к теплоте конденсации и составляет обычно 10—40 кДж/моль. Как правило, физическая адсорбция играет существенную роль тогда, когда температура газа понижается ниже критической, т. е. когда газ находится в виде пара.

Хемосорбция может протекать при температуре и выше, и ниже критической температуры адсорбента. От физической адсорбции ее отличает прежде всего значительно большая специфичность, т. е. зависимость от химической природы адсорбента и адсорбата. Теплоты хемосорбции близки к теплотам химических реакций. Хемосорбированные вещества удалить с поверхности адсорбента значительно труднее, чем при физической адсорбции, причем десорбция может сопровождаться химическими реакциями. Например, при термической десорбции кислорода с угля (кислород хемосорбируется на угле очень прочно) вместо кислорода выделяется смесь CO и CO₂.

Хемосорбция нередко протекает сравнительно медленно, со скоростью, определяемой наличием активационного барьера (отсюда название «активированная адсорбция»). Процесс хемосорбции может состоять из двух стадий: сначала происходит быстрая физическая адсорбция газа, а затем он вступает в медленную химическую реакцию с поверхностью твердого тела.

При низких температурах скорость хемосорбции так мала, что практически наблюдается только физическая адсорбция. Наоборот, при высоких температурах физическая адсорбция почти незаметна и происходит лишь хемосорбция.

Скорость гетерогенно-каталитических реакций пропорциональна поверхностным концентрациям адсорбированных молекул. Так как на практике часто можно считать, что на поверхности катализатора имеет место адсорбционно-десорбционное равновесие, о поверхностных концентрациях реагентов можно судить по равновесному распределению молекул адсорбата между поверхностью твердого тела и газовой фазой. Это распределение зависит от давления, температуры, природы адсорбента и адсорбата, от площади адсорбента. Принято оценивать равновесное распределение по изотермам адсорбции, показывающим, каким образом количество адсорбированного вещества зависит от равновесного парциального давления данного газа при постоянной температуре.

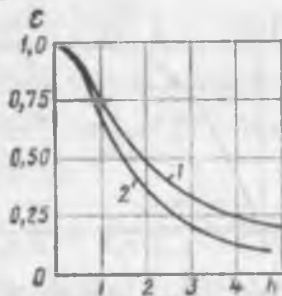


Рис. 10.6. Зависимость коэффициента эффективности использования внутренней поверхности катализатора ϵ от значения модуля Тиле для реакций первого (1) и второго (2) порядков

Существует несколько видов изотерм адсорбции. Рассмотрим вывод изотермы адсорбции Ленгмюра; в основе этого вывода лежит несколько допущений, учет которых приводит к более сложным уравнениям. Допущения эти таковы: 1) адсорбированные частицы связаны с определенными локализованными центрами на поверхности адсорбента; 2) каждый центр может присоединять только одну адсорбирующуюся частицу; 3) энергия адсорбированных частиц на всех центрах поверхности одинакова и не зависит от присутствия или отсутствия других адсорбирующихся частиц на соседних центрах.

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра может быть получено из условия равенства скоростей адсорбции и десорбции в момент равновесия. Пусть адсорбируется только одно вещество А, равновесное давление которого в газовой фазе равно p_A . На поверхности имеется определенное число мест (или центров) адсорбции N_0 , часть которых N_A занята адсорбированными молекулами, а часть $N' = N_0 - N_A$ свободна. Скорость десорбции (испарения) принимается пропорциональной N_A и равной

$$w_{\text{дес}} = k_1 N_A, \quad (10.30)$$

где k_1 — константа скорости десорбции.

Скорость адсорбции (конденсации) пропорциональна количеству свободных центров N' и давлению газа:

$$w_{\text{адс}} = k_2 p_A N' = k_2 p_A (N_0 - N_A), \quad (10.31)$$

где k_2 — константа скорости адсорбции. При равновесии $w_{\text{дес}} = w_{\text{адс}}$

$$k_1 N_A = k_2 p_A (N_0 - N_A), \quad (10.32)$$

Введем адсорбционный коэффициент b_A , равный отношению констант скоростей адсорбции и десорбции:

$$b_A = k_2 / k_1. \quad (10.33)$$

Из уравнения (10.32) следует, что

$$N_A = N_0 \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}. \quad (10.34)$$

Отношение числа занятых центров к общему числу адсорбционных центров (степень заполнения поверхности) обозначим

$$\theta_A = N_A / N_0. \quad (10.35)$$

тогда уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра примет вид

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}. \quad (10.36)$$

Анализ уравнений (10.34) и (10.36) показывает, что при низких давлениях количество адсорбированного газа пропорционально его давлению

$$N_A \approx N_0 b_A p_A; \quad (10.37)$$

$$\theta_A \approx b_A p_A, \quad (10.38)$$

а при высоких давлениях адсорбат стремится заполнить все свободные места и $\theta_A \rightarrow 1$ (рис. 10.7).

При адсорбции из смеси n газообразных веществ аналогичный вывод приводит к уравнению

$$N_i = N_0 \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j p_j} \quad (10.39)$$

или

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j p_j} \quad (10.40)$$

где b_j — адсорбционный коэффициент реагента J ; N_j — количество адсорбционных центров, заполненных молекулами вещества J ; p_j — парциальное давление вещества J ; θ_j — степень заполнения поверхности адсорбированным веществом J .

Адсорбционный коэффициент b_A зависит от температуры и от теплоты адсорбции (энергии взаимодействия адсорбата с поверхностью), которая в рамках изотермы Ленгмюра принимается постоянной и независящей от заполнения:

$$b_A = b_{A,0} \exp(Q_A/RT), \quad (10.41)$$

где $b_{A,0}$ — частотный множитель; Q_A — теплота адсорбции компонента A .

Влияние характера адсорбции на кинетику гетерогенного катализа. Для расчета каталитического реактора необходимо иметь конкретный вид кинетического уравнения, т. е. зависимость скорости процесса от концентрации участников, температуры

и т. д. По аналогии с гомогенными системами скорость каталитической реакции зависит от поверхностных концентраций адсорбированных частиц. На практике известны не поверхностные, а объемные концентрации компонентов в газовой фазе или их парциальные давления. Поэтому обычно кинетические уравнения гетерогенно-каталитических реакций представляют в виде зависимости скорости от концентрации реагентов в газовой фазе (парциальных давлений).

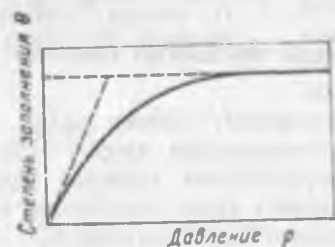


Рис. 10.7. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Вывод кинетических уравнений достаточно сложен. Строгий учет всех химических и физических явлений не всегда возможен и поэтому при разработке теории часто прибегают к значительным упрощениям. Наиболее распространенной является кинетическая модель Ленгмюра — Хиншеля — Вуда. В рамках этой модели предполагается, что поверхностные концентрации реагирующих веществ являются равновесными по отношению к их объемным концентрациям, а молекулы в адсорбированном слое довольно подвижны и, прежде чем десорбироваться, подвергаются многочисленным столкновениям.

При этих допущениях адсорбционное равновесие описывается изотермой Ленгмюра, а скорость реакции определяется законом действующих поверхностей (аналогом закона действующих масс для химических процессов, протекающих на поверхности твердого тела).

Рассмотрим в качестве примера вывод кинетических уравнений для необратимых мономолекулярной и бимолекулярной реакций.

Пример 10.1. В соответствии с законом действующих масс скорость мономолекулярной поверхностной реакции $A \rightarrow R + M$ пропорциональна поверхностной концентрации адсорбированных частиц:

$$w_{rA} = - \frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{dt} = kv_A \quad (10.42)$$

где $v_A = N_A/S$ — число адсорбированных молекул на единице поверхности (соответственно $\sigma = N_\sigma/S$ — общее число адсорбционных мест на единице поверхности).

С учетом уравнения (10.39)

$$w_{rA} = - \frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{dt} = k\sigma \left[\frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_R p_R + b_M p_M} \right] \quad (10.43)$$

Если продукты R и M адсорбируются слабо, то уравнение (10.43) упрощается:

$$w_{rA} = k\sigma b_A \frac{p_A}{1 + b_A p_A} = k' \frac{p_A}{1 + b_A p_A} \quad (10.44)$$

где $k' = k\sigma b_A$.

Таким образом, скорость мономолекулярной реакции описывается уравнением, подобным уравнению Ленгмюра; при низких давлениях компонента A скорость реакции пропорциональна p_A , при высоких — стремится к предельному значению $k\sigma$.

Из анализа температурной зависимости константы скорости можно прийти к представлению об истинной и кажущейся энергиях активации каталитических реакций. Зависимость k' от температуры имеет вид

$$k' = k' \exp(-E'/RT) = k_0 \exp(-E/RT) \sigma b_{A,0} \exp(Q_A/RT), \quad (10.45)$$

где E' — кажущаяся (измеряемая экспериментально) энергия активации каталитической реакции; E — истинная энергия активации поверхностной реакции с участием адсорбированных частиц.

Пренебрегая слабой зависимостью от температуры величин σ и $b_{A,0}$, получим

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E'}{RT^2} = \frac{E - Q_A}{RT^2}, \quad (10.46)$$

откуда следует, что истинная энергия активации больше кажущейся на теплоту адсорбции.

Пример 10.2. Для бимолекулярной поверхностной реакции



$$w_{rA} = -\frac{1}{aS} \cdot \frac{dn_A}{dt} = kv_A v_B \quad (10.47)$$

Используя уравнение (10.39) для определения v_A и v_B при адсорбции из бинарной смеси, получим

$$w_{rA} = k\pi \left[\frac{b_A b_B p_A p_B}{(1 - b_A p_A + b_B p_B + b_R p_R + b_S p_S)^2} \right] \quad (10.48)$$

В примерах 10.1 и 10.2 выведены кинетические уравнения для двух простейших поверхностных реакций; при их выводе было сделано немало допущений. Однако такой подход позволяет получить уравнения, достаточно хорошо описывающие ряд каталитических процессов (например, реакции дегидрирования или дегидратации органических соединений). Учет зависимости энергии поверхностных связей от заполнения поверхности хемосорбированными частицами позволил вывести кинетические уравнения для ряда важных промышленных процессов, таких, как синтез аммиака, конверсия оксида углерода, окисление SO_2 . При выводе кинетических уравнений для промышленных процессов необходимо, кроме того, учитывать многостадийность реакций, влияние реакционной смеси на состав и свойства катализатора и т. д.

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной проработки

1. Какие вещества называются катализаторами?
2. В чем заключается природа действия катализаторов?
3. Может ли катализатор сменить равновесие химической реакции?
4. Перечислите основные технологические характеристики твердых катализаторов и дайте их определения.
5. Какая кинетическая модель гетерогенных процессов подходит для описания каталитической реакции на твердом пористом катализаторе?
6. Какие отрицательные последствия может вызвать протекание каталитической реакции на твердом катализаторе во внешнедиффузионной области?
7. Что такое коэффициент эффективности использования поверхности катализатора?

8. Составьте исходное уравнение для расчета коэффициента эффективности использования поверхности катализатора при протекании на катализаторе реакции второго порядка.

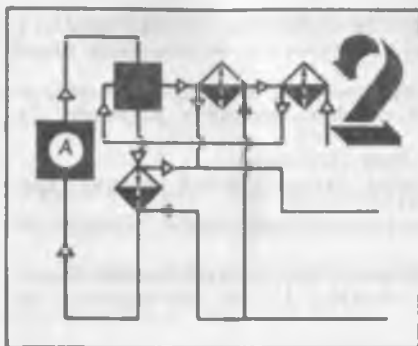
9. Какие допущения лежат в основе вывода изотермы адсорбции Ленгмюра? Насколько они справедливы для реальных случаев адсорбции реагентов на катализаторе?

10. Выведите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра.

11. Почему кажущаяся энергия активации каталитической реакции, как правило, ниже истинной энергии активации?

12. Сформулируйте основные положения кинетической модели Ленгмюра—Хиншельвуда.

13. Используя принцип, изложенный в примере 10.1, выведите кинетическое уравнение для обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons R$, протекающей на поверхности катализатора.



Общие принципы разработки химико- технологических процессов

Глава 11

Сырьевая и энергетическая базы химической промышленности

Химическая промышленность перерабатывает огромные массы сырья, расходует большие количества воды, топлива и энергии. Во многих химических производствах расходные коэффициенты сырья достигают 3—4 т на 1 т продукта, а в некоторых случаях превосходят 5—6 т. С каждым годом возрастают потребности практически всех отраслей народного хозяйства в продукции химической промышленности, что обуславливает необходимость ускоренного развития минерально-сырьевой и топливно-энергетической базы, расширения ассортимента, удешевления и повышения качества исходного сырья.

Эффективное использование сырья и энергии в технологических процессах — одна из важнейших проблем химической промышленности. К числу основных способов ресурсосбережения относятся: наилучшее использование движущей силы химико-технологических процессов, рациональное использование топливно-энергетических ресурсов, наилучшее структурно-функциональное использование аппаратов и машин, способ замкнутого водоснабжения, обеспечение и повышение надежности химических производств, рациональная компоновка оборудования химических производств.

§ 1. Сырьевая база химической промышленности

В нашей стране имеется мощная минерально-сырьевая база, позволяющая практически полностью удовлетворять потребности народного хозяйства в минеральном сырье.

СССР занимает первое или одно из первых мест в мире по разведанным запасам большинства полезных ископаемых, например: фосфатов, калийных солей, сульфата натрия, поваренной соли, асбеста, природного газа, угля, железных и

марганцевых руд, ряда цветных металлов. Запасы горючих ископаемых СССР составляют: уголь—54, сланцы — 44, торф — 61% мировых запасов. На долю СССР приходится более одной трети площади осадочных отложений— базы для нахождения нефти и около одной четверти (791,6 млн. га) площади лесов земного шара. Общий запас древесины в нашей стране составляет 86 млрд. м³.

С точки зрения использования сырья характерными особенностями химического производства являются: 1) многовариантность сырьевой базы, включающей сырьевые ресурсы, добываемые из недр (фосфатное сырье, калийные соли, сера, природный газ, нефть, уголь), сельскохозяйственную продукцию, воздух и воду, а также продукты переработки природного сырья в химических производствах (фторсодержащие газы, сульфаты, фосфогипс и др.) и в смежных отраслях (например, отходящие газы цветной металлургии, нефтепереработки, коксохимии); 2) широкие возможности комплексного использования одних и тех же видов сырья для получения различных химических продуктов; 3) многообразие методов химической переработки, позволяющих получать из одного и того же сырья широкую гамму химических продуктов. Например, из бензола могут быть получены каучук, полистирол, капролактан, ядохимикаты и другие продукты. В то же время многообразие методов позволяет получить один и тот же продукт из различного сырья. Так, для производства ацетилена могут быть использованы природный газ, газы нефтепереработки, попутные газы нефтедобычи, карбид кальция; для производства капролактама — бензол, фенол, анилин или толуол.

Большинство химических продуктов может быть получено несколькими путями. Известны, например, контактный и башенный способы производства серной кислоты; этиловый спирт можно получить методами парофазной и сернокислотной гидратации и т.п.

Химическая промышленность использует в качестве сырья продукты горнорудной, нефтяной, газовой, лесной и целлюлозно-бумажной промышленности, черной и цветной металлургии. Так, черная металлургия поставляет ароматические углеводороды, нафталин, антрацен, фенолы, крезолы, тиоцианат натрия, диоксид серы, являющийся ценным сырьем для производства серной кислоты. Особенно большие количества диоксида серы выделяют из отходящих газов цветной металлургии, образующихся в процессе обжига медных, цинковых, свинцовых руд и концентратов. Использование отходящих газов имеет большое народнохозяйственное значение, так как позволяет, например, на каждую тонну меди получить свыше 10 т серной кислоты без специальных затрат на обжиг серосодержащего сырья.

Химическая промышленность потребляет также некоторое количество сельскохозяйственного сырья, однако объем его потребления постоянно снижается. В настоящее время при производстве спиртов, синтетических кислот, глицерина, моющих средств, ранее изготовлявшихся из пищевого сырья, в СССР только в течение года экономится более 4,5 млн. т пищевых продуктов.

Развитие сырьевой базы химической промышленности происходит в направлении более полного, по возможности комплексного использования сырья, вовлечения в переработку сырья с низким процентным содержанием основного вещества, утилизации отходов внутри самой химической промышленности и других отраслей, а также вовлечения в химическую переработку все большей массы разнообразного природного сырья, каким являются нефть, газы, уголь, сланцы, древеснорастительное сырье, а также сырьевые ресурсы Мирового океана. Переход в перспективе химической промышленности на угольную базу вместо использования природного углеводородного сырья позволит более чем в 10 раз расширить ее сырьевую и энергетическую базы.

В ближайшем будущем основным сырьем для синтеза большой группы продуктов станут оксид углерода и метанол. В настоящее время метанол уже широко используется для промышленного производства уксусной и муравьиной кислот, формальдегида и термореактивных пластмасс на его основе, простых и сложных эфиров, хлорметанов и метиламинов. Он находит также практическое применение для получения традиционных продуктов нефтехимии.

Варьирование сырьевых ресурсов позволяет выбирать надежную сырьевую базу для развития химической промышленности в зависимости от наличия месторождений полезных ископаемых и технико-экономических показателей их использования.

Основные понятия и классификация сырья. В производстве химических продуктов различают исходные вещества (сырье), промежуточные продукты (полупродукты) и готовые продукты.

Полупродукты химической переработки исходного сырья, в свою очередь, служат сырьем для получения других веществ. В практике, однако, полупродукт может быть готовым продуктом для предприятия, изготавливающего его, и сырьем для предприятия, потребляющего этот полупродукт. Так, серная кислота, полученная на заводах цветной металлургии, является готовой продукцией для этих заводов и сырьем для получения минеральных удобрений, в частности фосфорных.

В химико-технологических процессах в основном используются лишь 60 элементов периодической системы, при этом их участие в производстве может исчисляться несколькими килограммами и десятками миллионов тонн.

Крупнотоннажные химические производства основываются по существу на ограниченном числе видов сырья, но используемых в больших количествах (сера и ее соединения, апатиты и фосфориты, природный газ, нефть и уголь, известняк, поваренная соль, вода, воздух и т. д.).

Путем переработки серы, серного колчедана, известняка, поваренной соли, фосфатов, полиминеральных руд и газового сырья (природного, попутного и коксового газов), а также азота воздуха получают серную, азотную, фосфорную кислоты и синтетический аммиак, используемые в свою очередь для выработки азотных, фосфорных, ка-

лийных и комплексных удобрений, производят каустическую и кальцинированную соду и минеральные соли. Природный газ служит сырьем для получения продуктов тяжелого органического синтеза, удобрений, пластических масс, синтетических каучуков, химических волокон, фармацевтических препаратов и др.

Нефть является ценнейшим сырьем для получения различных горюче-смазочных материалов, синтетических волокон, каучуков, пластических масс, моющих средств и многих других продуктов.

Сырье химической промышленности классифицируют по различным признакам: по происхождению — минеральное, растительное и животное; по запасам — невозобновляемое (руды, минералы, горючие ископаемые) и возобновляемое (вода, воздух, растительное и животное сырье); по химическому составу — неорганическое (руды, минералы) и органическое (нефть, уголь, природный газ); по агрегатному состоянию — твердое (руды, минералы, уголь, сланцы, торф), жидкое (вода, рассолы, нефть) и газообразное (воздух, природный газ). Кроме того, сырье можно подразделить на первичное (минеральное, растительное и животное, горючие ископаемые, вода и воздух) и вторичное (промышленные и потребительские отходы), а также на природное и искусственное (кокс, химические волокна, синтетический каучук, синтетические красители, смолы и т.п.).

В свою очередь минеральное сырье включает рудное (металлическое), нерудное и горючее (органическое). Рудное сырье — это железные, медные, хромовые, титановые и другие руды, содержащие в основном оксиды и сульфиды металлов. Руды, в состав которых входят соединения разных металлов, называют полиметаллическими. Нерудное сырье — поваренная соль, фосфориты, апатиты, гипс, известняк, песок, глина, асбест, слюда, сера и др. Горючие ископаемые — торф, бурые и каменные угли, сланцы и природный газ. Они состоят из органических соединений и используются в качестве сырья и энергоресурсов.

Растительное (подсолнечник, картофель, сахарная свекла, древесина, хлопок, лен, конопля, каучуконосы, стержни початков кукурузы, подсолнечная, рисовая, хлопковая лузга и т.п.) и животное сырье (шерсть, натуральный шелк, пушнина, кожа, масла, жиры, молоко и т.п.) перерабатывают в продукты питания (пищевое сырье) или в продукты бытового и промышленного назначения (техническое). Так, твердые и жидкие растительные масла используют в производстве мыла, лакокрасочных материалов, вспомогательных веществ для отделки изделий легкой промышленности, а крахмалопродукты потребляются в текстильной промышленности. Стержни початков кукурузы, подсолнечная, рисовая и хлопковая лузга широко используются в микробиологической промышленности в качестве сырья для производства кормового белка, фурфурола и ксилита.

Сырье, применяемое в химико-технологических процессах, должно удовлетворять ряду требований, в частности обеспечивать:

- минимальное число стадий переработки в конечный продукт;
- минимальные энергетические и материальные затраты на подготовку сырья к химическому превращению и в целом на осуществление процесса;

- минимальное рассеяние исходной энергии, т. е. характеризоваться максимумом эксергии;

- возможно более низкий уровень температуры, давления, расхода энергии на изменение агрегатного состояния реагирующих веществ;

- максимальную концентрацию целевого продуктов в реакционной смеси.

Вторичные материальные ресурсы. Существенным источником химического сырья являются вторичные материальные ресурсы (ВМР). К ним относятся отходы производства, отходы потребления и побочные продукты.

Отходами производства называют остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующиеся в процессе производства продукции, которые частично или полностью утратили свои качества и не соответствуют стандартам (техническим условиям). В зависимости от свойств и состава выделяют три основные группы отходов предприятий химической и нефтеперерабатывающей промышленности: 1) близкие к исходному сырью; 2) к целевым продуктам; 3) к сырью других производств или отраслей. К первой группе относятся отходы, из которых можно извлечь непрореагировавшее сырье или промежуточные продукты и вернуть их обратно в цикл, зачастую после регенерации. Ко второй группе принадлежат отходы, которые путем определенных операций могут быть доведены до товарных кондиций. Третья группа включает в себя отходы, пригодные для переработки в других отраслях. Особую группу составляют безвредные или обезвреженные в результате тех или иных процессов отходы, направляемые непосредственно в окружающую среду, их можно выбрасывать в атмосферу, закапывать либо затоплять в морях и океанах.

Отходами потребления называют различные бывшие в употреблении изделия и вещества, восстановление которых экономически нецелесообразно, например полностью изношенные, вышедшие из строя машины, изделия производственного назначения из стекла, резины и пластмасс, отработанные реактивы, катализаторы и т.п. (отходы промышленного потребления) или пришедшие в негодность изделия домашнего обихода и личного потребления (отходы бытового потребления).

Побочные продукты образуются в процессе переработки сырья наряду с основными продуктами производства, но не являются целью производственного процесса. Однако побочные продукты, как правило, могут быть использованы в качестве готовой продукции. Они в большинстве случаев бывают товарными, на них имеются ГОСТы, ТУ и утвержденные цены, их производство планируется. Те побочные продукты, которые получаются при добыче или обогащении

основного сырья, принято называть попутными продуктами (например, попутный газ). Побочные и попутные продукты данного процесса, как правило, являются целевыми продуктами для другого производства.

Вторичные материальные ресурсы полностью или частично заменяют первичные сырье и материалы в производстве необходимой народному хозяйству продукции. Химическая промышленность, таким образом, выступает не только как потребитель природных ресурсов, но и как отрасль, сберегающая природное сырье.

На нефтехимических предприятиях вторичными ресурсами являются различные углеводородные компоненты, отработанные катализаторы и реагенты. За счет их использования экономия сырья и материалов составляет не менее 20—25 % от общего потребления.

В Государственном плане экономического и социального развития СССР специальным разделом «Использование вторичного сырья» устанавливаются показатели по сбору и использованию отходов производства и потребления. К числу крупнотоннажных отходов производства и потребления относятся фосфогипс, пиритные огарки, шлаки черной металлургии, зола и шлаки тепловых электростанций, лигнин, макулатура, стеклобой, яблочные выжимки и др.

В настоящее время в СССР за счет использования вторичного сырья производится 20 % цветных металлов, 25 % бумаги, 30 % стали и серной кислоты.

В МХТИ им. Д. И. Менделеева на основе металлургических шлаков создан шлакоситалл — строительный материал с уникальными свойствами и из отходов металлургической промышленности — сигран (синтетический гранит), превосходящий по красоте и прочности природный гранит и в 2—3 раза более дешевый по сравнению с ним.

В промышленно развитых капиталистических странах повторное использование стали составляет 70%, меди — 55, алюминия — 45, олова — 45, цинка — 21 %.

Необходимо отметить, что энергоемкость производства алюминия из вторичного сырья в 20 раз, а стали в 10 раз ниже, чем энергоемкость их производства из первичного сырья. Капитальные вложения при переработке вторичного сырья примерно в 4 раза меньше, чем при переработке первичного.

§ 2. Рациональное и комплексное использование сырьевых ресурсов

Современная промышленность потребляет огромное, непрерывно возрастающее количество природного минерального сырья.

За последние 80 лет из недр Земли было извлечено полезных ископаемых во много раз больше, чем за всю предыдущую историю цивилизации. На XX в. приходится 85 % добычи меди, 87 % — железной руды, 90 % — угля, 99,5 % — нефти.

Общее количество добываемой и перерабатываемой горной массы измеряется многими миллиардами тонн. Например, только для производства цветных металлов в СССР ежегодно добывается и перерабатывается более 2 млрд. т горной массы. Мировое производство в 1987 г. достигло (млн. т): нефти (включая газовый конденсат) — 2776; угля — 4477; природного газа (млрд. м³) — 1702; цемента (млн. т) — 990; стали — 737; минеральных удобрений в пересчете на 100% питательного вещества — 141; синтетических смол и пластических масс — 75; химических волокон и нитей — 18*.

Пока еще в конечном продукте утилизируется лишь около 10 % массы используемых природных ресурсов, а остальные 90 % безвозвратно теряются.

Высокие темпы роста производства различных продуктов истощают невозобновляемые естественные источники минерального сырья. Во многих случаях эксплуатируются месторождения сырья с более низким содержанием полезных компонентов или месторождения с большими глубинами залегания, в отдаленных, необжитых районах. Вследствие увеличения объема горно-подготовительных работ и других факторов затраты на 1 руб. товарной продукции возрастают.

Так, например, если по фосфатному сырью, используемому в производстве фосфатных удобрений, для получения 1 т P_2O_5 нужно было переработать в 1970 г. 26,7 т горнорудного сырья, то в 1985 г. — 41,6 т.

Существенно усложняется и удорожается добыча и других полезных ископаемых. В частности, нефть и природный газ, составляющие сейчас основу энергетики всей химии и сырьевую базу производства азотных удобрений и практически всех органических веществ, добываются ныне в значительной мере в отдаленных северных районах, на большой глубине, на дне моря.

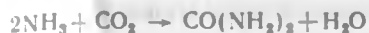
В силу геохимической природы почти все месторождения полезных ископаемых являются комплексными и обычно содержат ряд полезных компонентов, извлечение которых является экономически целесообразным. В месторождениях нефти полезными компонентами являются попутный газ, сера, иод, бром, бор; в месторождениях газа — конденсаты, гелий, сера, азот; в ископаемых углях — метан, колчедан, сера, германий, каолины, бокситы, карбонатное сырье, горный воск; в месторождениях железных руд часто присутствуют титан, ванадий, кобальт, цинк, сера, фосфор, иногда германий и нерудные минералы; в месторождениях полиметаллических руд в различных соотношениях находятся олово, медь, никель, кобальт, вольфрам, молибден, золото, серебро, платиноиды и целый комплекс редких металлов.

Рациональное и комплексное использование сырьевых ресурсов предусматривает наиболее полное извлечение из недр полезных ископаемых, максимально возможное извлечение всех ценных компонентов из добытого минерального сырья на всех стадиях его переработки,

* См. Народное хозяйство СССР в 1987 г. Статистический ежегодник. М., 1988. С. 628.

более полное использование отвалов горных пород и отходов обога-
тельных фабрик, тепловых электростанций, металлургических и хи-
мических производств и охрану окружающей среды.

Комплексная переработка сырья увеличивает степень его исполь-
зования путем утилизации побочных продуктов и отходов и превраще-
ния их в полезные продукты, а также совмещением нескольких про-
изводств внутри одного предприятия. Так, при конверсии природного
газа получают наряду с водородом (для синтеза NH_3) диоксид углеро-
да, который в процессе синтеза NH_3 не применяется. Поэтому обычно
совмещают производство аммиака с получением карбамида (мочев-
ны):



Комплексное использование сырья широко применяется при пере-
работке твердых топлив (угля, сланцев), нефти, руд цветных металлов,
горно-химического и растительного сырья. Например, в коксохимиче-
ской промышленности наряду с коксом получают и другие продукты
(коксовый газ, смолу), химическая переработка которых позволяет
производить многие органические соединения, а также сырье для азот-
ной промышленности. При переработке нефти, природного и попут-
ного газа можно получить высококачественную серу (99,0 % S) и ряд
других продуктов. В нашей стране создана также научно-техническая
и производственная база, способная обеспечивать народное хозяйство
геллем с чистотой 99,985 — 99,995 %, извлекаемым из природного га-
за Оренбургского месторождения.

На основе комплексного использования концентратов цветных ме-
таллов организовано крупное производство таких металлов, как кад-
мий, индий, висмут, рений, селен, теллур, а также других рассеянных
элементов; из отходящих газов цветной металлургии получают серную
кислоту (более 25 % от всего производства ее в стране). В значитель-
ных количествах на предприятиях цветной металлургии попутно про-
изводятся также суперфосфат, калийные удобрения, хлорид калия,
медный купорос, диоксид титана, оксид цинка и другие виды химиче-
ской продукции.

В настоящее время около 40 % всей получаемой в СССР серы про-
изводится за счет комплексного использования минерального сырья
смежных отраслей (переработка нефти, природного газа и отходящих
газов цветной металлургии).

Использование вторичных материальных ресурсов экономит тра-
диционное сырье и снижает загрязнение окружающей среды. Фосфо-
гипс целесообразно использовать, например, для химической мелио-
рации солонцеватых почв, в качестве добавки при производстве це-
мента, для изготовления гипсовых вяжущих, для производства сер-
ной кислоты и цемента. Наиболее перспективным и экономически це-
лесообразным направлением использования галитных отходов явля-
ется производство поваренной соли (пищевой и технической). Реше-
ние проблемы полной утилизации пиритных огарков позволит полу-

Общее количество добываемой и перерабатываемой горной массы измеряется многими миллиардами тонн. Например, только для производства цветных металлов в СССР ежегодно добывается и перерабатывается более 2 млрд. т горной массы. Мировое производство в 1987 г. достигло (млн. т): нефти (включая газовый конденсат) — 2776; угля — 4477; природного газа (млрд. м³) — 1702; цемента (млн. т) — 990; стали — 737; минеральных удобрений в пересчете на 100% питательного вещества — 141; синтетических смол и пластических масс — 75; химических волокон и нитей — 18*.

Пока еще в конечном продукте утилизируется лишь около 10 % массы используемых природных ресурсов, а остальные 90 % безвозвратно теряются.

Высокие темпы роста производства различных продуктов истощают невозобновляемые естественные источники минерального сырья. Во многих случаях эксплуатируются месторождения сырья с более низким содержанием полезных компонентов или месторождения с большими глубинами залегания, в отдаленных, необжитых районах. Вследствие увеличения объема горно-подготовительных работ и других факторов затраты на 1 руб. товарной продукции возрастают.

Так, например, если по фосфатному сырью, используемому в производстве фосфатных удобрений, для получения 1 т P_2O_5 нужно было переработать в 1970 г. 26,7 т горнорудного сырья, то в 1985 г. — 41,6 т.

Существенно усложняется и удорожается добыча и других полезных ископаемых. В частности, нефть и природный газ, составляющие сейчас основу энергетики всей химии и сырьевую базу производства азотных удобрений и практически всех органических веществ, добываются ныне в значительной мере в отдаленных северных районах, на большой глубине, на дне моря.

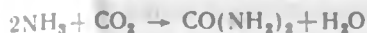
В силу геохимической природы почти все месторождения полезных ископаемых являются комплексными и обычно содержат ряд полезных компонентов, извлечение которых является экономически целесообразным. В месторождениях нефти полезными компонентами являются попутный газ, сера, иод, бром, бор; в месторождениях газа — конденсаты, гелий, сера, азот; в ископаемых углях — метан, колчедан, сера, германий, каолины, бокситы, карбонатное сырье, горный воск; в месторождениях железных руд часто присутствуют титан, ванадий, кобальт, цинк, сера, фосфор, иногда германий и нерудные минералы; в месторождениях полиметаллических руд в различных соотношениях находятся олово, медь, никель, кобальт, вольфрам, молибден, золото, серебро, платиноиды и целый комплекс редких металлов.

Рациональное и комплексное использование сырьевых ресурсов предусматривает наиболее полное извлечение из недр полезных ископаемых, максимально возможное извлечение всех ценных компонентов из добытого минерального сырья на всех стадиях его переработки,

* См. Народное хозяйство СССР в 1987 г. Статистический ежегодник. М., 1988. С. 628.

более полное использование отвалов горных пород и отходов обога-
тительных фабрик, тепловых электростанций, металлургических и хи-
мических производств и охрану окружающей среды.

Комплексная переработка сырья увеличивает степень его исполь-
зования путем утилизации побочных продуктов и отходов и превраще-
ния их в полезные продукты, а также совмещением нескольких про-
изводств внутри одного предприятия. Так, при конверсии природного
газа получают наряду с водородом (для синтеза NH_3) диоксид углеро-
да, который в процессе синтеза NH_3 не применяется. Поэтому обычно
совмещают производство аммиака с получением карбамида (мочев-
ны):



Комплексное использование сырья широко применяется при пере-
работке твердых топлив (угля, сланцев), нефти, руд цветных металлов,
горно-химического и растительного сырья. Например, в коксохимиче-
ской промышленности наряду с коксом получают и другие продукты
(коксовый газ, смолу), химическая переработка которых позволяет
производить многие органические соединения, а также сырье для азот-
ной промышленности. При переработке нефти, природного и попут-
ного газа можно получить высококачественную серу (99,0 % S) и ряд
других продуктов. В нашей стране создана также научно-техническая
и производственная база, способная обеспечивать народное хозяйство
геллем с чистотой 99,985 — 99,995 %, извлекаемым из природного га-
за Оренбургского месторождения.

На основе комплексного использования концентратов цветных ме-
таллов организовано крупное производство таких металлов, как кад-
мий, индий, висмут, рений, селен, теллур, а также других рассеянных
элементов; из отходящих газов цветной металлургии получают серную
кислоту (более 25 % от всего производства ее в стране). В значитель-
ных количествах на предприятиях цветной металлургии попутно про-
изводятся также суперфосфат, калийные удобрения, хлорид калия,
медный купорос, диоксид титана, оксид цинка и другие виды химиче-
ской продукции.

В настоящее время около 40 % всей получаемой в СССР серы про-
изводится за счет комплексного использования минерального сырья
смежных отраслей (переработка нефти, природного газа и отходящих
газов цветной металлургии).

Использование вторичных материальных ресурсов экономит тра-
диционное сырье и снижает загрязнение окружающей среды. Фосфо-
гипс целесообразно использовать, например, для химической мелио-
рации солонцеватых почв, в качестве добавки при производстве це-
мента, для изготовления гипсовых вяжущих, для производства сер-
ной кислоты и цемента. Наиболее перспективным и экономически це-
лесообразным направлением использования галитных отходов явля-
ется производство поваренной соли (пищевой и технической). Реше-
ние проблемы полной утилизации пиритных огарков позволит полу-

чать железно-рудные окатыши (сырье для черной металлургии), а также цветные, редкие и благородные металлы. Золошлаковые отходы можно использовать для производства цемента, кирпича, добавок в бетон и для других строительных целей. Шлаки черной металлургии являются хорошим сырьем для производства цемента, минеральной ваты, шлаковой пемзы и других материалов.

При комплексной переработке апатито-нефелиновых руд помимо фосфатного сырья можно получить глинозем, содопродукты, фториды, портландцемент, диоксид титана, соединения редкоземельных элементов.

В последние годы благодаря развитию науки и техники номенклатура используемых отходов в химической промышленности постоянно расширяется.

В настоящее время частично или полностью используется более 250 видов отходов, в том числе таких многотоннажных, как огненно-жидкий шлак — отход фосфорной промышленности, применяемый для получения гранулированного шлака, шлаковаты, пемзы, ситаллов, щебня и других продуктов; фторсодержащие растворы — отходы производства простого и двойного суперфосфата, экстракционной фосфорной кислоты. Эти растворы применяют для получения кремнефторидов и фторидов (фторида алюминия и фторида натрия), заменяя при этом природное сырье — плавиковый шпат. Такие отходы, как абгазная соляная кислота, хлороводород, раствор гидросульфита, отсеб фосфорита, отходы производства полиамидных, полиэфирных и полиакрилонитрильных волокон, пенополиуретана, используются полностью.

Отходы химических производств широко применяются не только внутри отрасли, но и в других отраслях вместо дефицитных материалов и сырья. Абгазная соляная кислота может заменить в других отраслях дефицитную синтетическую соляную кислоту. Значительная часть железного купороса, мела мелких фракций, отходов содового и других химических производств ежегодно передается для удовлетворения производственных нужд предприятиям промышленности строительных материалов, сельскому хозяйству, мелиорации.

Рациональное и комплексное использование сырья, включая вторичные ресурсы, имеет важное значение в удовлетворении потребностей народного хозяйства во многих видах основной и попутной промышленной продукции и дает значительный экономический эффект, выражающийся в сокращении потерь, расширении сырьевой базы, повышении технико-экономических показателей, улучшении использования земельных ресурсов.

Чрезвычайно важно, что при этом решаются проблемы, связанные с охраной окружающей среды и сохранением экологического равновесия в природе, так как сокращаются выбросы вредных веществ в атмосферу, в водоемы, загрязнение недр Земли твердыми отходами.

§ 3. Принципы обогащения сырья

Обогащение сырья — совокупность физических и физико-химических методов обработки минерального сырья (руды, угля и др.) для удаления пустой породы и повышения содержания основного компонента в концентрате.

Если в сырье содержится несколько полезных составляющих, его делят на составные части (фракции), обогащенные тем или иным компонентом и являющиеся сырьем для различных производств.

Методы обогащения сырья зависят от его фазового состояния. Большая группа методов предназначена для обогащения твердых материалов.

Гравитационный метод — разделение, основанное на разной скорости выпадения частиц разной плотности и крупности в потоке жидкости или газа или на действии центробежной силы (этот метод широко применяется для обогащения сырья в производстве силикатных материалов, минеральных солей и в металлургии). **Электромагнитный** — разделение по магнитной проницаемости, например отделение магнитного железняка, хромистого железняка, рутила и других магнитно-восприимчивых материалов от пустой породы. **Электростатический** — разделение по электрической проводимости (отделение проводящих руд от диэлектрических пород, например гипса, известняка, силикатов и др.). **Флотационный** — разделение взвешенных в жидкости относительно мелких частиц друг от друга (или выделение твердых частиц из жидкости) по их способности прилипать к вводимым в суспензию газовым пузырькам с последующим всплыванием их на поверхность жидкости и образованием пены. Для обеспечения эффективной флотации в суспензию вводят различные флотационные реагенты, усиливающие избирательность и прочность прилипания минеральных частиц к пузырькам воздуха. Флотация является наиболее универсальным и совершенным способом обогащения. Методом флотации извлекаются из минерального сырья практически все минералы. Это один из наиболее распространенных способов обогащения, применяемый в крупнейших масштабах.

Жидкие растворы различных веществ концентрируют упариванием растворителя, вымораживанием, выделением примесей в осадок или в газовую фазу.

Газовые смеси разделяют на компоненты последовательной конденсацией газов при их сжатии (компрессии) и понижении температуры.

Дальнейшее совершенствование процессов обогащения сырья связано с решением ряда теоретических вопросов, к числу которых относятся: изучение изменения физических и физико-химических свойств минералов, воды и различных реагентов, а также поверхности раздела газ — жидкость в результате воздействия на них различных силовых полей и излучений (ядерные и фотонные излучения, магнитные и электрические поля, ультразвук); установление физических характеристик поверхностных слоев минералов; связь этих характеристик с поведением частиц при флотационном, электрическом и других мето-

дах обогащения, выяснение физико-химических свойств водных растворов реагентов и особенностей их взаимодействия с минералами, свойств и структуры абсорбционных слоев реагентов; вопросы гидродинамики двух- и трехфазных систем применительно к условиям гравитационного обогащения полезных ископаемых.

Обогащение сырья является одним из важнейших элементов энергосберегающей технологии. Так, например, подготовка сырья для получения ароматических углеводородов (гидроочистка, четкое фракционирование) обеспечивает снижение энергозатрат на 23%. Существенно снижает энергозатраты подготовка сырья для пиролиза (гидрирование бензинов или газойлей и очистка их от серы и азота).

§ 4. Вода и воздух в химической промышленности

Химическая промышленность является одним из крупнейших потребителей воды и воздуха. Эти виды сырья используются почти всеми химическими производствами для самых разнообразных целей. Современные химические предприятия расходуют до 1 млн. м³ воды в сутки. Вода применяется для получения водорода и кислорода, в качестве растворителя твердых, жидких и газообразных веществ; в качестве реакционной среды, экстрагента или абсорбента, транспортирующего агента; для нагревания и охлаждения веществ и аппаратуры; для образования пульп и суспензий; для промывки разных продуктов; очистки оборудования и т. п. Кроме того, вода широко используется в качестве рабочего тела в гидравлических, тепловых и атомных электростанциях.

Вода является одним из самых распространенных на Земле соединений. Общая масса воды на поверхности Земли оценивается в $1,39 \cdot 10^{18}$ т, большая часть ее содержится в морях и океанах; доступные для использования пресные воды в реках, озерах, каналах и водохранилищах составляют $2 \cdot 10^{14}$ т. Вода содержится в атмосфере, почве, входит в состав многих минералов и горных пород (глины, гипса и др.), является обязательным компонентом всех живых организмов. Основная часть воды находится в вечном кругообороте под действием тепловой энергии Солнца и теплоты подземных недр.

Общий мировой баланс кругооборота воды в природе таков (км³/год): испарение с поверхности моря и суши соответственно 333 000 и 62 000, дожди над морем и сушей 295 000 и 100 000 соответственно, перенос воды через атмосферу 38 000, переход дождевой воды в грунтовые воды 62 000, из которых 38 000 попадают в Мировой океан.

Стационарные запасы пресных вод, пригодных для использования, составляют всего 0,3 % объема гидросферы. Особую роль в народном хозяйстве играют речные воды. Это связано с тем, что воды рек пресные и имеют огромную береговую линию. Исторически сложилось так, что по берегам рек расположено большинство городов и населенных пунктов. Единовременный запас воды во всех реках земного шара состав

яет примерно 1200 км³, причем этот объем возобновляется в среднем каждые 12 сут.

В СССР ежегодно возобновляемые ресурсы речного стока составляют в среднем 4,7 тыс. км³. Прогнозные эксплуатационные запасы подземных вод в стране в настоящее время составляют более 330 км³ в год. В 1987 г. объем потребления свежей воды составил 286 км³, в том числе более половины (52 %) приходилось на орошение, обводнение и сельскохозяйственное водоснабжение, более одной трети (39 %) — на производственные нужды и одна девятая часть — на хозяйственно-питьевые цели.

Водные ресурсы на территории СССР распределены очень неравномерно. В европейской части страны, где сосредоточенно около 70 % населения, сток рек составляет 23 % от общего стока. Основная масса поверхностных вод (более 86 %) формируется в восточных районах страны и истекает в Северный Ледовитый и Тихий океаны.

Классификация природных вод и характеристика их примесей

Природные воды обычно подразделяют на атмосферные, поверхностные и подземные.

А т м о с ф е р н ы е в о д ы, выпадающие на землю в виде дождя и снега, содержат наименьшее количество примесей. В основном, это растворенные газы (O₂, CO₂, N₂ и др.), соли, бактерии и т.д. Атмосферная вода используется как источник водоснабжения в безводных и засушливых районах.

П о в е р х н о с т н ы е в о д ы — это воды открытых водоемов: рек, озер, морей, каналов и водохранилищ. В состав этих вод входят разнообразные минеральные и органические вещества в зависимости от климатических, геоморфологических, почвенно-геологических условий, агро- и гидротехнических мероприятий, развития промышленности и других факторов.

М о р с к а я в о д а представляет собой многокомпонентный раствор электролитов и содержит все элементы, имеющиеся в земной коре. В морской воде растворены многие соли (хлорид натрия до 2,6 %, хлорид и сульфат магния и др.), а также газы, входящие в состав воздуха (азот, кислород и углекислый газ). Воды различных морей и океанов отличаются друг от друга как по общему содержанию солей, так и по их составу.

П о д з е м н ы е в о д ы — воды артезианских скважин, колодезей, ключей, гейзеров — характеризуются значительным содержанием минеральных солей, выщелачиваемых из почвы и осадочных пород, и небольшим количеством органических веществ.

В зависимости от солесодержания природные воды подразделяют на пресную воду — солесодержание до 1 г/кг; солоноватую — 1 — 10 и соленую — более 10 г/кг.

Воды различают также по преобладающему в них аниону: гидрокарбонатный тип вод с преобладающим анионом HCO_3^- или суммой анионов HCO_3^- и CO_3^{2-} ; сульфатные воды; хлоридные воды.

Реки средней полосы европейской части СССР в основном относятся к гидрокарбонатному типу.

Природные воды представляют собой сложную динамическую систему, содержащую газы, минеральные и органические вещества, находящиеся в истинно растворенном, коллоидном или взвешенном состоянии.

В истинно растворенном состоянии находятся в основном минеральные соли, обогащающие воду катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и анионами SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- . Эти ионы попадают в воду из почвы и пород. В виде недиссоциированных молекул могут содержаться некоторые органические соединения, а также растворенные газы (CO_2 , O_2 , H_2S и др.). Растворимость газов в воде зависит от температуры, давления и от ионного состава других растворенных в ней веществ.

В коллоидном состоянии обычно находятся в воде недиссоциированные или малодиссоциированные соединения алюминия и железосиликатов, гидроксид железа, кремниевая кислота и др., различные органические вещества. Органические коллоиды состоят в основном из гуминовых кислот, фульвокислот, лигнина, протенна, клетчатки, различных смол и других сложных соединений. Во взвешенном состоянии природные воды содержат глинистые, песчаные, известковые и гипсовые частицы. Они могут содержать также живые организмы в виде различных бактерий, грибов, водорослей, ракушек и т. п.

Состав природных вод непрерывно изменяется, чему способствуют процессы окисления и восстановления, смешения вод различных источников, выпадения содержащихся в них солей в результате изменения температуры и давления, осаждения и взмучивания грубодисперсных частиц, обмена ионами между почвенными грунтами и водой, обогащения подземных вод микроэлементами вследствие микробиологических процессов.

В зависимости от назначения потребляемая вода условно подразделяется на промышленную и питьевую; в них содержание примесей регламентируется соответствующими стандартами.

Качество воды определяется физическим, химическим и бактериологическим анализами.

Важнейшими показателями качества воды являются такие ее физические и химические характеристики, как запах, вкус, прозрачность, цвет, температура, содержание взвешенных веществ, сухой остаток, общая щелочность и ее составляющие, окисляемость и реакция воды.

Содержание взвешенных веществ характеризует загрязненность воды твердыми нерастворимыми примесями в виде суспензий песка, глины, частиц почвы. Количество их обычно выражают в миллиграммах на литр.

Сухой остаток характеризует суммарное количество минеральных и органических примесей, содержащихся в воде в истинно-растворенном и коллоидном состояниях. Числовое значение его определяется взвешиванием остатка после выпаривания определенного объема предварительно профильтрованной воды и выражается в миллиграммах на литр (мг/л). Часть сухого остатка, которая удаляется при последующем прокаливании его, дает ориентировочное представление о содержании в воде органических веществ.

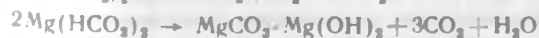
Общей щелочностью воды (Щ_0) называется суммарная концентрация содержащихся в воде анионов OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , HSiO_3^- , SiO_3^{2-} и некоторых солей слабых органических кислот (гуматов), выраженная в миллимоль на литр (ммоль/л).

Так как все перечисленные вещества реагируют с кислотой, то общая щелочность воды определяется количеством кислоты, затраченной на титрование с индикатором метиловым оранжевым. В зависимости от типа анионов, обуславливающих щелочность, различают гидрокарбонатную щелочность $\text{Щ}_{\text{гк}} (\text{HCO}_3^-)$, карбонатную $\text{Щ}_{\text{к}} (\text{CO}_3^{2-})$, силикатную $\text{Щ}_{\text{с}} (\text{HSiO}_3^-)$, гидратную $\text{Щ}_{\text{г}} (\text{OH}^-)$, фосфатную $\text{Щ}_{\text{ф}} (\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-})$. Общая щелочность $\text{Щ}_0 = \text{Щ}_{\text{гк}} + \text{Щ}_{\text{к}} + \text{Щ}_{\text{с}} + \text{Щ}_{\text{г}} + \text{Щ}_{\text{ф}}$.

В природных водах, как правило, в заметных количествах присутствуют только гидрокарбонат-ионы, поэтому для этих вод характерно, что $\text{Щ}_0 = \text{Щ}_{\text{гк}}$.

Жесткость воды — один из важнейших показателей ее качества. Жесткость природных вод связана с наличием в них солей кальция и магния. Она выражается в миллимоль на литр или миллимоль на килограмм ионов Ca^{2+} или Mg^{2+} . Различают три вида жесткости: временную, постоянную и общую.

Временная (карбонатная или устранимая) жесткость $\text{Ж}_\text{в}$ обуславливается, в основном, присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, которые при кипячении переходят в нерастворимые соли и выпадают в виде плотного осадка (накипи):



Постоянная (некарбонатная жесткость) $\text{Ж}_\text{п}$ определяется содержанием в воде хлоридов, сульфатов, нитратов кальция и магния, остающихся при кипячении в растворенном состоянии.

Сумма временной и постоянной жесткости называется общей жесткостью.

По общей жесткости (ммоль/л) природные воды подразделяют на мягкую ($\text{Ж}_0 < 2$); среднюю ($\text{Ж}_0 = 2 \div 10$); жесткую ($\text{Ж}_0 > 10$).

Окисляемость воды — масса кислорода (в мг/л), необходимая для окисления веществ, присутствующих в ней, — обуславливается, в основном, наличием органических веществ и лишь в незна-

чительной степени — быстроокисляющихся соединений железа, сероводорода, нитритов. Ее величина используется для косвенной количественной характеристики концентрации органических загрязнений. Окисляемость артезианских вод составляет обычно 1—3 мг/л O_2 , чистых озерных вод — 5—8, болотных вод — до 400 мг/л O_2 . Окисляемость речных вод колеблется в широких пределах, доходя до 60 мг/л O_2 и более.

Активная реакция воды, т. е. степень ее кислотности или щелочности, количественно характеризуется концентрацией водородных ионов или значением pH.

При pH 7 вода считается нейтральной, при $pH < 7$ — воду называют кислой, при $pH > 7$ — щелочной. Величина pH природных вод колеблется в широких пределах: от pH 9—10 для почвенных щелочных вод до pH 1 для вод кислых термальных источников.

Обычно для большинства природных вод pH изменяется в пределах 6,5—8,5. На pH воды влияет повышенная концентрация гуминовых кислот или загрязнение водоема стоками промышленных предприятий.

Качество применяемой воды обуславливается требованиями технологического процесса и типом оборудования. На химических предприятиях используют различную воду: речную, артезианскую, фильтрованную, коагулированную, охлажденную, частично или полностью обессоленную, питьевую и др.

Пресная природная вода используется без дополнительной очистки в химической промышленности в процессах первичной обработки сырья, для охлаждения продуктов и аппаратов и различных вспомогательных операций. В большинстве случаев природная вода подвергается очистке (деминерализации) различными методами в зависимости от характера примесей и требований, предъявляемых к воде данным производством.

Промышленная водоподготовка

В процессе водоподготовки применяют механические, физические, химические и физико-химические методы: осветление, умягчение, ионный обмен, обескремнивание и дегазацию. Питьевую воду, кроме того, дезинфицируют. В приведенной схеме показаны основные методы водоподготовки.

Осветление воды осуществляется в основном методами осаждения примесей, выделяющихся из воды в виде осадка. Эти методы называют также реагентными, так как для выделения примесей в воду вводят специальные реагенты. К процессам осаждения, применяемым для осветления воды, относятся коагуляция, известкование и магnezальное обескремнивание.

Под коагуляцией понимают физико-химический процесс слипания коллоидных частиц и образования грубодисперсной микрофазы

Схема очистки воды



(флокул) с последующим ее осаждением. В качестве реагентов, называемых коагулянтами, обычно применяют сульфаты $Al_2(SO_4)_3$ и $FeSO_4$.

Повышение эффекта коагуляции достигается при добавлении флокулянтов (полиакриламида, активной кремниевой кислоты и др.). При этом ускоряется образование хлопьев и улучшается их структура.

Образовавшуюся хлопьевидную массу, состоящую в основном из гидроксидов Al и Fe и примесей, выделяют из воды в отстойниках или специальных осветлителях (осадок в них поддерживается во взвешенном состоянии потоком поступающей снизу воды), напорных или открытых фильтрах и контактных осветлителях с загрузкой из зернистых материалов (кварцевый песок, дробленый антрацит, керамзит, шунгизит и др.), а также во флотаторах, гидроциклонах, намывных фильтрах. Для частичного удаления крупнодисперсных примесей и фитопланктона, образующегося при цветении водоемов, применяют сетчатые микрофильтры, плоские и барабанные сетки.

Известкование воды производится для снижения гидрокарбонатной щелочности воды. Одновременно с этим уменьшаются жесткость, солесодержание, концентрации грубодисперсных примесей, соединений железа и кремниевой кислоты.

Реагентом для этого процесса является гашеная известь $Ca(OH)_2$, которая подается в воду в виде суспензии (известкового молока). Для повышения эффективности удаления кремниевой кислоты в воду добавляют каустический магнезит (70–80 % MgO).

Эти процессы, как правило, совмещаются и проводятся одновременно в одном аппарате—осветлителе. Окончательная очистка от осадка осуществляется с помощью процесса фильтрования. В зависимости от соотношения размеров фильтруемых частиц и эффективного диамет-

ра пор удержание частиц может происходить как в объеме фильтрующего слоя (адгезионное фильтрование), так и на его поверхности (плёночное фильтрование).

В качестве фильтрующих материалов в основном используют кварцевый песок, дробленый антрацит, сульфуголь, целлюлозу, перлит, вулканические шлаки, керамзит и др.

Умягчением воды называется ее очистка от соединений кальция и магния, обуславливающих жесткость воды. Одним из наиболее эффективных способов умягчения воды является известково-содовый в сочетании с фосфатным. Процесс умягчения основывается на следующих реакциях:

1) обработка гашеной известью для устранения временной жесткости, удаления ионов железа и связывания CO_2 :



2) обработка кальцинированной содой для устранения постоянной жесткости:



3) обработка тринатрийфосфатом для более полного осаждения катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} :



Растворимость фосфатов кальция и магния ничтожно мала, что обеспечивает высокую эффективность фосфатного метода.

В настоящее время для умягчения, обессоливания и обескремнивания воды широко применяется метод ионного обмена. Его сущность состоит в том, что твердое тело — ионит — поглощает из раствора электролита положительные или отрицательные ионы в обмен на эквивалентное количество других, одноименно заряженных ионов. В соответствии со знаком заряда обменивающихся ионов различают катиониты и аниониты.

Катиониты — практически нерастворимые в воде вещества, представляющие собой соли или кислоты с анионом, обуславливающим нерастворимость в воде; катион же (натрий или водород) способен вступать в определенных условиях в обменную реакцию с катионами раствора, в котором находится катионит. Катиониты соответственно называются Na-катионитами и H-катионитами.

Аниониты — основания или соли с твердым нерастворимым катионом. Аниониты содержат подвижную гидроксильную группу (ОН-аниониты).

В качестве Na-катионитов применяют алюмосиликаты: глауконит, цеолит, пермутит и др.; в качестве Н-катионитов — сульфоуголь, синтетические смолы; к ОН-анионитам относятся искусственные смолы сложного состава, например карбамидные.

Ионный обмен между раствором и ионитом имеет характер гетерогенной химической реакции. Следует отметить, что примеси, удаляемые из воды методом ионного обмена, не образуют осадка и что такая обработка не требует непрерывного дозирования компонентов.

Важной характеристикой ионитов является **обменная емкость**, показывающая способность ионита поглощать определенное количество ионов в данных условиях. Обменная емкость определяет продолжительность рабочего цикла ионитовых фильтров. При достижении заданного предела обменной емкости ионита проводят процесс его восстановления (ионный обмен, проводимый в обратном порядке).

В основе катионного процесса умягчения лежат реакции обмена ионов натрия и водорода катионитов на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Обмен ионов натрия называется Na-катионированием, а ионов водорода — Н-катионированием:



где R — комплекс матрицы и функциональной группы, не участвующий в ионном обмене (его принято считать одновалентным).

Обмен катионов при Н-катионировании протекает согласно реакциям:



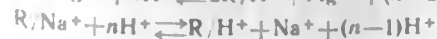
При достижении катионитами заданного предела обменной емкости их регенерируют промывкой раствором NaCl или серной кислоты H_2SO_4 .

Реакции регенерации катионита раствором NaCl записывают в виде



где $(n-2)$ — избыток NaCl относительно его стехиометрического количества.

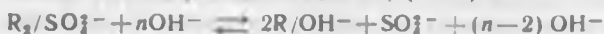
Регенерация Н-катионного фильтра производится 1—1,5 %-ным раствором серной кислоты согласно уравнениям:



При фильтровании воды через слой анионита происходит сорбция анионов по следующим уравнениям реакций:



Регенерация анионитовых фильтров производится обычно 4 %-ным раствором NaOH, при этом происходят следующие реакции:



На рис. 11.1 представлена схема установки для умягчения воды с последовательным применением Н-катионирования и ОН-анионирования. При прохождении воды через катионит она освобождается от ионов кальция и магния в Н-катионитовом фильтре 1, а затем в анионитовом фильтре 2 из нее удаляются анионы. Далее вода проходит через дегазатор 3, где она освобождается от кислорода и диоксида углерода, и далее через сборник 4 к потребителю. Для регенерации в фильтр 1 подается раствор серной кислоты, в фильтр 2 — гидроксида натрия.

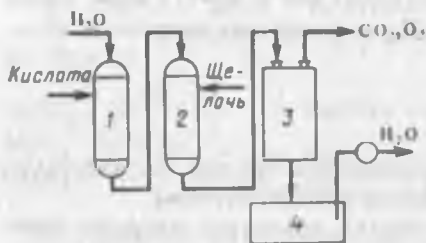


Рис. 11.1. Схема установки для умягчения воды:

1 — катионитовый фильтр; 2 — анионитовый фильтр; 3 — дегазатор; 4 — сборник воды

и химически взаимодействующие с водой и ее примесями (NH_3, CO_2, Cl_2), а также на коррозионно-активные ($O_2, CO_2, NH_3, Cl_2, H_2S$) и инертные (N_2, H_2, CH_4). Концентрация газов в воде зависит от многих факторов; основные из них — физическая природа газа, степень насыщения, давление в системе и температура воды.

Основной способ удаления из воды растворенных газов — десорбция (термическая деаэрация). Принцип ее заключается в создании контакта воды с паром, в котором парциальное давление газа, удаляемого из воды, близко к нулю, что является необходимым условием процесса десорбции. Этот процесс осуществляется в основном в деаэраторах (вакуумных, атмосферных, постоянного давления), которые по способу распределения воды и пара разделяют на струйные, пленочные и барботажные. Интервал рабочего давления в вакуумных деаэраторах составляет 0,0075—0,05 МПа.

В ряде случаев используют химические методы. Так, для удаления кислорода в воду добавляют сильные восстановители (например, сульфит натрия); для удаления H_2S воду хлорируют.

Для получения дистиллята, необходимого для производства химически чистых реактивов, лекарственных препаратов, проведения различных анализов, в лабораторной практике применяется термическое обессоливание воды. Этот процесс осуществляется в испарителях кипящего типа. При этом дистиллят производят в основном из воды, предварительно умягченной на ионитовых фильтрах.

Наличие в воде болезнетворных микроорганизмов и вирусов делает ее непригодной для хозяйственно-питьевых нужд, а присутствие в воде некоторых видов микроорганизмов (например, нитчатых, зооглейных, сульфатовосстанавливающих бактерий, железобактерий) вызывает биологическое обрастание, а иногда разрушение трубопроводов и оборудования. Обеззараживание воды осуществляют, в основном, путем хлорирования ее жидким или газообразным Cl_2 , гипохлоритами — $NaClO$, $Ca(ClO)_2$, ClO_2 . Для обеззараживания воды применяют также озон и ультрафиолетовое облучение.

Атмосферный воздух

Атмосферный воздух — это газообразная оболочка Земли высотой до 2000 км с постоянно убывающей концентрацией химически не связанных и уникальных по своим свойствам компонентов.

Общая масса земной атмосферы оценивается в 5100 трлн. т.; 90 % этой массы сосредоточено в слое высотой 16 км.

В число постоянных составляющих воздуха входят следующие газы (в % по объему): азот — 78,16; кислород — 20,90; аргон — 0,93; гелий, неон, криптон, ксенон и другие инертные газы — 0,01. В технических расчетах принимают, что воздух содержит 79 % азота и 21 % кислорода.

Воздух в химической промышленности используют, в основном, как сырье или как реагент в технологических процессах, а также для энергетических целей (в качестве окислителя для получения тепловой энергии при сжигании различных топлив).

Воздух, применяемый в качестве реагента, подвергается в зависимости от характера производства специальной очистке от пыли, влаги и контактных ядов. Он также используется как теплоноситель и хладагент в технологических процессах. Сжатый воздух широко применяется в различных барботажных смесителях для перемешивания жидкостей и пульп и в форсунках — для распыления жидкостей в реакторах и топках.

Чистый кислород, выделяемый ректификацией жидкого воздуха, обычно применяют для кислородной плавки металлов, в доменном процессе и т. д. Кислород воздуха чаще всего используют в качестве окислителя: окислительный обжиг сульфидных руд цветных металлов, серосодержащего сырья при получении диоксида серы в сериокислот-

ном и целлюлозно-бумажном производствах; окисление метана в некоторых процессах конверсии природного газа; неполное окисление углеводов при получении спиртов, альдегидов, кислот и др.

Применение кислорода в качестве окислителя приводит к повышению температуры экзотермических процессов с соответствующим увеличением энергетического КПД при одновременном уменьшении реакционных объемов. Так, использование кислорода в производстве азотной кислоты обеспечивает повышение скорости окисления оксида азота в 200 раз; при этом объем аппаратуры контактного узла сокращается в 4 раза, абсорбционного узла — более чем в 5 раз, а абсорбционной колонны — примерно в 30 раз. Замена атмосферного воздуха кислородом при получении белково-витаминных концентратов (БВК) позволяет увеличить производительность аппаратов в 3,5 раза. Концентрация биомассы в процессе ферментации повышается более чем в 6 раз, а удельный расход газа снижается в 45 раз; при этом потребность в ферментерах сокращается в 3,5 раза и в сепараторах — в 8,5 раза.

Кислород применяется в ряде традиционных процессов химии, нефтехимии, металлургии, машиностроения, биотехнологии, очистки сточных вод, а также в энергетике, ядерной физике и медицине.

Азот широко используют во многих технологических процессах химической промышленности и промышленности минеральных удобрений, на долю которых приходится до 64 % в общем балансе его потребления. Азот применяют в качестве технологического компонента при производстве аммиака, карбамида, капролактама, этилена, пропилена, полихлорвинила, искусственных и синтетических волокон. Жидкий азот применяют также в синтезе аммиака для промывки конвертированного газа от оксида углерода, метана и аргона. Весьма эффективным оказалось использование жидкого азота в процессе измельчения твердых тел. Криоизмельчение позволяет увеличить удельную поверхность вещества до $1,2 \text{ м}^2/\text{г}$, устранить его окисление и агрегацию частиц.

Представляется исключительно перспективным применение жидкого азота в технике высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП). Сверхпроводящие системы с жидким азотом могут найти разнообразное применение в измерительной аппаратуре для научных исследований, медицине, электронике, электротехнике, термоядерной энергетике, транспорте, в освоении новых методов хранения и передачи энергии.

Сжиженные газы (азот, кислород, аргон, гелий и водород) широко используют в криогенной технике для получения глубокого холода и в процессах криохимической технологии большого круга химических веществ и материалов, включая чистые и сверхчистые продукты органического и неорганического синтеза и твердофазные композиции со специальными свойствами (ферриты, твердые электролиты, катализаторы, пьезокерамика). Процессы криохимической технологии будут во все возрастающих масштабах использоваться в производстве солей и минеральных удобрений, а также многих органических продуктов,

включая фенол, салициловую кислоту, сульфокислоты, каучуки, ядохимикаты, нафталин и красители.

Из воздуха в промышленном масштабе получают почти все благородные газы. Только гелий получают пока в основном из природного газа, в котором его концентрация выше, чем в воздухе. Благородные газы (аргон, гелий, неон, криптон и ксенон) все более широко используют в качестве эффективных защитных сред и рабочих веществ в сложных технологических процессах химии, металлургии, машиностроения, энергетики и других важнейших отраслей народного хозяйства.

§ 5. Энергетическая база химической промышленности

Современная химическая промышленность является одним из крупнейших потребителей топлива и электроэнергии; она широко использует тепловую, электрическую и механическую энергию. Структура потребления энергии характеризуется следующими данными (в %): тепловая — 48, электрическая — 44, топливо прямого использования — 8.

Тепловые процессы расходуют теплоту различных температурных потенциалов. По видам используемой тепловой энергии они подразделяются на высоко-, средне-, и низкотемпературные и криогенные процессы.

Высокотемпературные процессы (> 773 К) используют главным образом для изменения физико-химических свойств сырья или полуфабрикатов посредством их обжига, а также для интенсификации химических реакций. Эту энергию получают за счет сжигания различных видов топлива (угля и продуктов его переработки — кокса, доменного и коксового газа, жидкого топлива и природного газа), непосредственно в технологических устройствах.

Среднетемпературные (423 — 773 К) и низкотемпературные (373 — 423 К) процессы используют тогда, когда необходимы физико-химические изменения свойств обрабатываемых материалов, для осуществления которых требуются повышенные температуры и давления. Это термический пиролиз и крекинг, выпарка, дистилляция, конверсия, сушка и обогрев в химической, нефтеперерабатывающей промышленности и ряде других отраслей: очистка и сортировка обрабатываемых материалов (мокрое обогащение железных руд, промывка материалов в химической, целлюлозно-бумажной, легкой промышленности и т.п.). Низкопотенциальную энергию используют также для создания комфортных условий труда и быта в помещениях производственного и непроизводственного назначения, бытового и коммунального горячего водоснабжения, отопления, вентиляции, кондиционирования воздуха.

Основными энергоносителями, обеспечивающими тепловой энергией средне- и низкотемпературные процессы, являются пар и горячая вода. В перспективе их доля в составе энергоносителей достигает 80—85% потребления тепловой энергии среднего и низкого потенци-

ала. Более 80 % потребляемой химической промышленностью тепловой энергии расходуется на технологические нужды.

Криогенные процессы протекают при температуре ниже 120 К (сжижение и отверждение газов) и используются для осуществления процессов криохимической технологии (процессы криокристаллизации, криоэкстрагирования, криоизмельчения и криозакалки, а также комбинирования влияния низких температур с другими физическими воздействиями).

Электрическая энергия применяется для проведения электрохимических (электролиз растворов и расплавов) и электротермических (нагревание, плавление, возгонка, синтеза при высоких температурах и др.) процессов. В химической промышленности применяют также процессы, связанные с электромагнитными (в дуговых и индукционных печах, отделение магнитопроницаемых веществ от непроницаемых и т. п.) и электростатическими явлениями (электроосаждение пылей и туманов, электрокрекинг и др.). Электронно-ионные и фотоэлектрические явления применяют для контроля процессов, телеуправления ими, сигнализации; автоматизация химико-технологических процессов требует широкого использования электроники. Электрическая энергия используется также для освещения и получения механической энергии.

Механическая энергия необходима главным образом для физических операций: дробления, измельчения, смешения, центрифугирования, работы насосов, компрессоров и вентиляторов, а также для различных вспомогательных операций (транспортровка грузов и т. п.).

Из массовых видов продукции химической промышленности наиболее энергоемкими являются аммиак, пластмассы и синтетические смолы, метанол, каустическая сода, кальцинированная сода, искусственные волокна, карбид кальция, желтый фосфор, серная кислота, синтетический каучук, апатитовый концентрат. На производство их расходуется до 55 % электро- и теплоэнергии и 95 % топлива.

На расход энергоресурсов оказывают влияние правильный выбор сырья и методов его подготовки.

Так, при получении аммиака на основе газификации бурого угольного полукокса удельный расход энергии составлял 1780 кВт·ч/т азота; при переходе на газификацию тяжелых нефтяных остатков он снизился до 1310 кВт·ч/т азота. На новейших энерготехнологических установках, использующих в качестве сырья природный газ, конвертируемый с водяным паром, удельный расход энергии может быть доведен до 60 кВт·ч/т. Тщательно подготовленное сырье (по химическому и агрегатному составу, содержанию примесей), как правило, обеспечивает снижение энергозатрат на процесс в целом.

В химической промышленности проводится последовательная работа по расширению масштабов применения прогрессивных технологических процессов, поиску новейших технических решений, позволяющих экономить топливно-энергетические ресурсы.

Классификация топливно-энергетических ресурсов

Основными видами энергетических ресурсов в современных условиях являются горючие ископаемые (уголь, нефть, природный газ, торф, сланцы) и продукты их переработки; энергия воды (гидроэнергия); биомасса (древесина и другое растительное сырье); атомная энергия. Частично используется энергия ветра, а также морских приливов и отливов.

Мировые запасы основных видов топлива оцениваются в 12 800 млрд. т условного топлива (т у.т.). Из этого количества около 11 200 млрд. т составляют ресурсы угля, 740 млрд. т — нефти и 630 млрд. т — природного газа.

Энергетические ресурсы разделяют на топливные (уголь, нефть, природный газ, сланцы, битуминозные пески, торф, биомасса) и нетопливные (гидроэнергия, энергия ветра, лучистая энергия Солнца, глубинная теплота Земли и др.), возобновляемые и невозобновляемые, первичные и вторичные.

Все возобновляемые энергетические ресурсы являются производными от энергии Солнца, но в целях удобства классифицированы по следующим категориям: солнечная энергия (прямая радиация); гидроэнергетические ресурсы (испарительно-конденсационный цикл); энергия ветра и волн; биомасса (растительного и животного происхождения). К практически неисчерпаемым относят геотермальные и термоядерные энергетические ресурсы. В геотермальные ресурсы включена глубинная теплота Земли, которая может быть использована как для теплоснабжения, так и для выработки электроэнергии. Термоядерные ресурсы (реакции синтеза) измеряются тепловым эквивалентом преобразования дейтерия, содержащегося в морской воде, и лития, находящегося в земной коре.

К невозобновляемым энергетическим ресурсам относятся те, запасы которых по мере их добычи необратимо уменьшаются. К ним относятся уголь, сланцы, нефть, битуминозные пески и природный газ. Все названные выше виды энергоресурсов относятся к первичным.

Вторичными энергетическими ресурсами (ВЭР) называется энергетический потенциал продукции, отходов, побочных и промежуточных продуктов, образующихся в технологических агрегатах, который не используется в самом агрегате, но может быть частично или полностью использован для энергоснабжения других агрегатов. Так, вторичными энергоресурсами производства аммиака, наиболее энергоемкого в химической промышленности, являются жидкие углеводороды, танковые и продувочные газы, физическая теплота дымовых газов трубчатых печей и огневых подогревателей природного газа, физическая теплота конвертированных газов и физическая теплота синтез-газа.

Жидкие углеводороды содержат в своем составе пентан и более тяжелые углеводороды. Этот вид горючих ВЭР образуется при сепара-

ции природного газа перед его поступлением на конверсию и обычно выдается в сеть предприятия для сжигания.

Сконденсировавшийся аммиак содержит в себе растворенные газы, которые выделяются из него при дросселировании. Они выводятся из сборника жидкого аммиака и называются танковыми. Основными составляющими этих газов являются водород, метан, азот и аммиак, который обычно улавливается в специальных устройствах. Танковые газы после выделения аммиака используются с продувочными газами в качестве котельно-печного топлива. Продувочные газы представляют собой часть циркуляционного газа, «выдуваемого» из системы для поддержания в агрегате содержания инертных примесей на определенном уровне.

Дымовые газы образуются в трубчатых печах конверсии природного газа и в огневых подогревателях природного газа, поступающего на сероочистку перед конверсией. Теплота дымовых газов может быть использована для подогрева природного газа, парогазовой смеси и воздуха, поступающих на конверсию, и для перегрева водяного пара, вырабатываемого в котле-утилизаторе, который служит для охлаждения конвертированного газа.

Физическая теплота конвертированного газа используется для выработки пара в котле-утилизаторе. С этой же целью используется и физическая теплота синтез-газа, которая, кроме того, служит и для подогрева холодной азотоводородной смеси, поступающей в колонну синтеза.

Потенциальные запасы вторичных энергетических ресурсов в отраслях народного хозяйства СССР оцениваются более чем в 1000 млн. ГДж. Рациональное использование их является одним из крупнейших резервов экономии топлива в промышленности, способствующим снижению топливно- и энергоемкости промышленной продукции.

Наибольшими тепловыми вторичными ресурсами располагают предприятия химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, черной и цветной металлургии, промышленности строительных материалов, газовой промышленности, тяжелого машиностроения и некоторых других отраслей народного хозяйства.

Вторичные энергетические ресурсы могут использоваться непосредственно без изменения вида энергоносителя для удовлетворения потребности в топливе или теплоте либо с изменением энергоносителя путем выработки теплоты, электроэнергии, холода или механической работы в утилизационных установках.

Топливо называют **энергетическим**, если его используют для получения электрической и тепловой энергии на электростанциях, в районных и промышленных котельных. Топливо, непосредственно используемое в различных агрегатах и установках, в том числе в промышленных печах и для коксования, называют **технологическим**.

В зависимости от агрегатного состояния топливо подразделяют на твердое, жидкое и газообразное. К **твердым** топливам относятся

бурые и каменные угли, антрациты, торф, сланцы и дрова, а также продукты их переработки: кокс, полукокс, брикеты торфяные и угольные, термоантрацит, древесный уголь; жидким — нефть, газовый конденсат и продукты их переработки: бензин, керосин, дизельное топливо, мазут, смолы и т. п.; газообразным — природный, нефтепромысловый (попутный) и шахтный газы, а также сжиженный нефтяной, коксовый, полукоксый, генераторный, водяной, доменный и ваграночный газы, водород и газы процессов брожения.

Технологические характеристики топлива

Сжигание топлива обеспечивает энергией тепловые электростанции, промышленные предприятия, транспорт, быт. Различные виды природного и искусственного топлива используются в качестве ценного сырья химической, нефтехимической и других смежных отраслей народного хозяйства.

Современная химическая промышленность начиналась с использования углерода угля, а также жидких и газовых продуктов коксования угля. Во второй половине XX в. уголь широко заменялся продуктами нефте- и газопереработки. В настоящее время более 80 % всех органических продуктов вырабатывается из нефтяного и газового сырья. Около $\frac{2}{3}$ мирового производства аммиака также основано на использовании природного газа, при этом 60 % газа расходуется в качестве сырья и 40 % — как топливо.

Основными технологическими характеристиками топлива являются теплота сгорания и жаропроизводительность; важное значение при использовании топлива имеет его состав.

Теплота сгорания (теплотворность) — это теплота реакции горения топлива, т. е. количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании 1 кг твердого или жидкого топлива (кДж/кг) или 1 м³ газообразного топлива (кДж/м³) и при охлаждении продуктов горения до начальной температуры процесса. Различают низшую $Q_{\text{н}}$ и высшую $Q_{\text{в}}$ теплоту сгорания топлива. Низшей теплотой сгорания называется количество теплоты, выделяющееся при сгорании 1 кг водорода с образованием водяного пара, высшей теплотой — количество теплоты, выделяющееся при сгорании 1 кг водорода с образованием воды. В практических расчетах обычно пользуются величиной $Q_{\text{н}}$.

Жаропроизводительность* — максимальная температура горения, развиваемая при полном сгорании топлива без избытка воздуха, в условиях, когда вся выделяющаяся при сгорании теплота полностью расходуется на нагрев образующихся продуктов сгорания. При подсчете жаропроизводительности температуру исходных топлива и воздуха принимают равной нулю. Жаропроизводительность топлива $T_{\text{мах}}$ прямо пропорциональна его теплоте сгорания и обратно

* Термин введен Д. И. Менделеевым.

пропорциональна расходу теплоты на нагрев продуктов сгорания до температуры $T_{\text{пнх}}$.

Жаропроизводительность положена в основу энергетической классификации топлива. В зависимости от жаропроизводительности топливо подразделяют на две группы: высокой ($T_{\text{max}} > 2300 \text{ K}$) и пониженной ($T_{\text{max}} < 2300 \text{ K}$) жаропроизводительности. К первой группе относятся природный, нефтезаводской, нефтепромысловый, сжиженный, коксовый, водяной, полуводяной газы, каменный уголь, кокс, антрацит, полукокс и древесный уголь. Ко второй группе относятся дрова, торф, бурые угли, сланцы, доменный воздушный, смешанный генераторный газы и газ подземной газификации углей.

Твердое и жидкое топливо состоит из горючей массы и балласта. Основными балластующими компонентами являются влага, азот и неорганические соединения — силикаты, фосфаты, сульфиды, суль-

Таблица 11.1. Состав и теплотворная способность различных видов органического топлива

Топливо	Состав горючей массы топлива, % (по массе)				Теплотворная способность единицы рабочей массы* топлива, кДж/кг	
	С	Н	S	O	вышая	низшая
Дрова	50	6	0,0	42	12 000	10 210
Торф (фрезерный)	54—63	6	0,3	33	10 330	8 490
Сланец	60—75	7—10	4,0	12—18	11 550	11 000
Бурый уголь: Подмосковный	60—80	4—6	1—6	19—27	11 840	10 500
канско-ачинский	70—72	5	0,3—0,8	До 23	13 390— 17 150	12 550— 14 640
Антрацит	92—98	2	0,3—3	1—2	27 610	27 190
Каменный уголь:						
кузнецкий	78—90	4—6	0,3—0,8	2—13	24 270— 28 870	23 850— 28 450
донецкий	76—89	4,1—5,5	3—5	2—12	22 170— 27 190	21 760— 26 780
экибастузский	75—80	4,3—5,2	1,2—1,8	12—16	12 550— 19 250	11 710— 18 870
Природный газ	75	25	0,0**	0,0	39 750 (кДж/м³)	34 730— 35 560 (кДж/м³)
Бензин	85	15	0,15	0,0	47 280	43 930
Мазут малосернистый***	До 88	11—12	0,5	0,02	43 930	39 750

* Рабочая масса топлива равна сумме горючей массы и балласта (азот, влага, минеральные соли).

** В природном газе некоторых месторождений сера содержится главным образом в виде сероводорода (например, в оренбургском газе — до 5%).

*** Сернистый топочный мазут содержит 0,5—2% серы, высокосернистый — 2—3,5%.

фаты металлов — кальция, железа, алюминия, калия, натрия и др. Состав горючей массы топлива и содержание в нем балласта обуславливают теплотехнические и технологические характеристики топлива.

В состав твердых и жидких топлив входят углерод С, водород Н, сера S, кислород О, азот N, зола А и влага W. Состав газообразного топлива характеризуется наличием индивидуальных газов.

Сера, входящая в топливо, снижает его ценность и является источником загрязнения воздушного бассейна. В твердом топливе сера содержится в виде сульфидов, сульфатов и органических соединений. При горении топлива сульфиды и органические соединения окисляются с образованием диоксида серы, а сульфатная часть переходит в золу. В жидком топливе сера содержится преимущественно в виде органических соединений, а в газообразном — в виде сероводорода, частично углесероводорода и других соединений.

Наиболее ценные углеводородные топлива — природный газ и легкое жидкое топливо (бензин и т.п.) — содержат в своей горючей массе практически только два элемента (углерод и водород) и обладают наилучшей теплотворной способностью.

В табл. 11.1 показано усредненное содержание в различных видах органического топлива основных компонентов горючей массы.

Топливно-энергетический комплекс СССР

Топливно-энергетический комплекс СССР представляет собой единую межотраслевую систему добычи и производства топливно-энергетических ресурсов, их передачи, распределения и использования. Он характеризуется универсальностью своих связей со всеми отраслями народного хозяйства, которые проявляются в том, что энергетические ресурсы (уголь, нефть, газ, другие виды первичных ресурсов, продукты переработки топлива, тепловая и электрическая энергия) являются обязательным элементом любого производства.

О масштабах задач, решаемых отраслями топливно-энергетического комплекса можно судить уже по тому, что за каждые 20 послевоенных лет производство топливно-энергетических ресурсов в СССР увеличивается более чем в 2,7 раза.

В последние десятилетия особенно возросли, как это показано ниже, производство электрической и тепловой энергии, добыча и переработка нефти и газа:

	1922 г.	1940 г.	1965 г.	1980 г.	1987 г.
Нефть и газовый конденсат, млн. т	4,7	31	243	603	624
Газ природный, млрд. м ³	0,03	3	128	435	727
Уголь, млн. т	11,3	166	578	716	760
Электроэнергия, млрд. кВт·ч	0,8	49	507	1294	1665

В СССР созданы единые системы энерго-, газо- и нефтеснабжения. Энергетической программой СССР первостепенное значение придается увеличению добычи нефти и газа в Западной Сибири, дешевых энергетических углей в восточных районах страны, главным образом в Канско-Ачинском и Экибастузском бассейнах, эффективному использованию гидроресурсов Сибири, Дальнего Востока и Средней Азии, развитию атомной энергетики. Намечается сократить применение в качестве топлива нефти и газа за счет увеличения доли угля.

В условиях возрастающих потребностей народного хозяйства страны в топливно-энергетических ресурсах все более актуальной становится организация рационального производства и потребления этих ресурсов.

Энергетической программой СССР предусматриваются меры, направленные на экономию топлива и энергии, прежде всего за счет совершенствования технологии производства, снижения его материалоемкости, создания и внедрения энергосберегающего оборудования, машин и аппаратов, повышения уровня использования вторичных энергетических ресурсов, перестройки структуры всей экономики в направлении снижения удельной энергоемкости общественного производства.

Использование вторичных энергетических ресурсов

По виду энергии вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) разделяют на три группы:

1) **горючие (топливные) ВЭР** — химическая энергия от переходов технологических процессов химической и термохимической переработки углеродистого или углеводородного сырья, побочных горючих газов плавильных печей (доменных, колошниковых, шахтных печей и вагранок, конверторных и т.д.), не используемых для дальнейшей технологической переработки древесных отходов лесозаготовок и деревообработки в лесной и деревообрабатывающей промышленности, упаренных горючих щелоков, упаренных бардяных концентратов, коры и древесных отходов в целлюлозно-бумажной промышленности и т.д.;

2) **тепловые ВЭР** — физическая теплота отходящих газов технологических агрегатов, основной, побочной, промежуточной продукции и отходов основного производства, рабочих тел систем принудительного охлаждения технологических агрегатов и установок, горячей воды и пара, отработанных в технологических и силовых установках; в химической промышленности ВЭР преимущественно основаны на теплоте экзотермических реакций;

3) **ВЭР избыточного давления** — потенциальная энергия газов и жидкостей, выходящих из технологических агрегатов с избыточным давлением.

В зависимости от видов и параметров рабочих тел различают четыре основных направления использования вторичных энергетических

ресурсов: **топливное** (непосредственное использование горючих компонентов в качестве топлива)*, **тепловое** (использование теплоты, получаемой непосредственно в качестве вторичных энергетических ресурсов или теплоты и холода, вырабатываемых за счет вторичных энергетических ресурсов в утилизационных установках, а также в абсорбционных холодильных установках); **силовое** (использование механической или электрической энергии, вырабатываемой в утилизационных установках (станциях) за счет вторичных энергетических ресурсов); **комбинированное** (использование теплоты, электрической или механической энергии, одновременно вырабатываемых за счет вторичных энергетических ресурсов).

Утилизационные установки. Одной из важнейших задач совершенствования технологических процессов в любой отрасли народного хозяйства является по возможности полное выявление резервов вторичных энергетических ресурсов и экономически, а также экологически обоснованное их использование для целей производства и удовлетворения бытовых нужд. Направление преобразования вторичных энергетических ресурсов зависит от трех факторов: количества вторичной энергии, образующейся в единицу времени; степени непрерывности ее получения; температурного уровня.

Вторичные энергетические ресурсы могут быть использованы непосредственно как топливо, а также преобразуются в другие энергоносители с помощью утилизационных установок. Оборудованием для использования тепловых ВЭР, а также ВЭР избыточного давления являются котлы-утилизаторы, установки сухого тушения кокса, газовые утилизационные бескомпрессорные турбины, абсорбционные холодильные машины.

Наиболее распространенными в различных отраслях народного хозяйства утилизационными установками являются котлы-утилизаторы, использующие высокопотенциальные дымовые газы промышленных печей и технологические газы химических производств для получения водяного пара, а также водяные экономайзеры для нагрева питательной воды котлов и воздухоподогреватели (рекуперативного и регенеративного типов) для нагрева дутьевого воздуха, использующие дымовые газы высокого и среднего потенциала. Утилизация вторичных энергетических ресурсов осуществляется также в абсорбционных и паророжекторных холодильных машинах, сушильных и других установках.

Котлы-утилизаторы обеспечивают большую экономию топлива путем генерирования энергетического или технологического пара, а также нагрева воды за счет использования вторичной теплоты.

* Некоторые горючие отходы химических производств одновременно могут быть и энергетическими и материальными ресурсами. Так, например, синтез-газ производства ацетилена применяется в качестве сырья для получения метанола, водород производства каустической соды используется при получении хлороводорода, танковые и продувочные газы частично возвращаются в цикл синтеза аммиака и т. д.

Так, например, при обжиге серосодержащего сырья и переработке диоксида серы в серную кислоту выделяется большое количество теплоты (7,1 млн. кДж при получении 1 т H_2SO_4 из колчедана, 5,77 млн. кДж — из серы и 8,03 млн. кДж — из сероводорода).

Температура газа на выходе из печей сжигания достигает 1073—1273 К.

Применяемый в производстве серной кислоты котел простейшей утилизационной установки с принудительной циркуляцией (рис. 11.2)

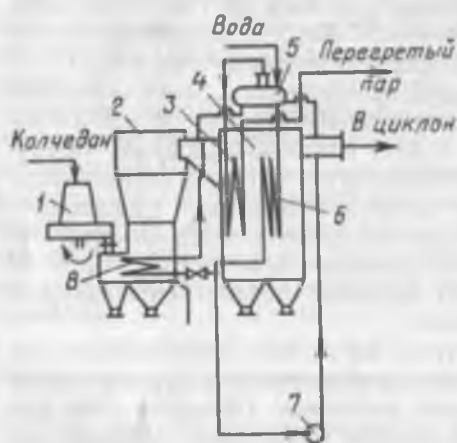


Рис. 11.2. Схема установки котла-утилизатора:

1 — бункер-питатель; 2 — печь кипящего слоя; 3 — пароперегреватель; 4 — котел-утилизатор; 5 — барабан-сепаратор; 6, 8 — охлаждающие элементы; 7 — циркуляционный насос

снабжен барабаном-сепаратором 5, куда поступает паро-водяная эмульсия из охлаждающих элементов 6, 8. Пар из сепаратора 5 направляется в пароперегреватель 3 и отсюда при 703—723 К передается потребителям. Горячая вода, отделенная в сепараторе, вновь направляется циркуляционным насосом 7 в охлаждающие элементы 6, 8. Поступающая в сепаратор 5 вода предварительно очищается, нагревается и деаэрируется. В таких котлах за счет использования теплоты реакции горения в печах кипящего слоя (КС) получают до 1,5 т пара на 1 т сжигаемого колчедана.

На рис. 11.3 показан котел-утилизатор, используемый при производстве азотной кислоты под давлением нитрозных газов до 0,68 МПа. На входной камере 1 имеется конус, в котором располагаются трубки пароперегревателя 8: к этому же конусу присоединяется нижняя часть контактного аппарата. Пароперегреватель работает в зоне нитрозных газов при температуре 1153—1273 К.

Испарительная часть котла представляет собой трубчатый теплообменник, по трубкам 4 которого проходят нитрозные газы. Вода находится в межтрубном пространстве. Давление газов составляет 0,68 МПа и воды около 1,27 МПа. Влажный газ собирается в паросборнике 6 и по трубкам 7 поступает в пароперегреватель 8, откуда выходит при температуре 503 К. Котел снабжен лазами 2 и предохранительным клапаном 5.

На рис. 11.4 приведены схемы утилизации теплоты реакции синтеза аммиака с помощью котлов-утилизаторов. Использование теплоты реакции позволяет получать 0,8—0,9 т пара на 1 т аммиака. Перевод колонн синтеза на работу с использованием теплоты реакции существенно улучшает технико-экономические показатели агрегатов синтеза

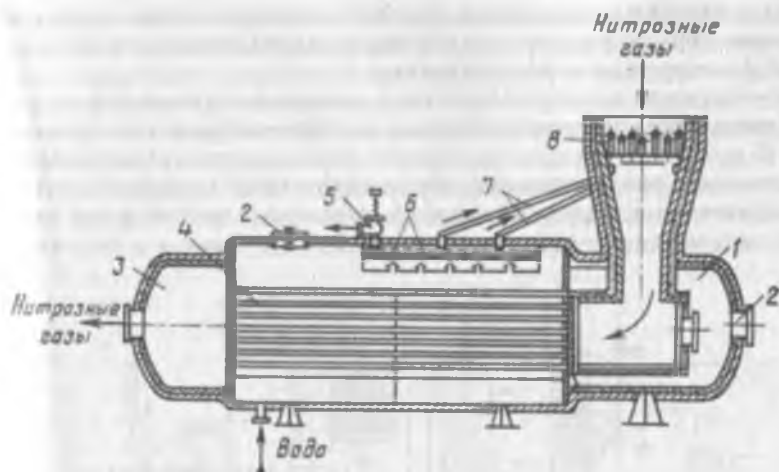


Рис. 11.3. Котел-утилизатор:

1 — входная камера; 2 — лазы; 3 — выходная камера; 4 — испарительные трубки; 5 — предохранительный клапан; 6 — паросборник; 7 — трубы насыщенного пара; 8 — пароперегреватель

Для нагрева воды на нужды технологического и бытового горячего водоснабжения, приготовления питательной воды котлов, а также для воздушного и низкотемпературного водяного отопления и кондиционирования применяют контактные теплообменники, в которых газы непосредственно соприкасаются с нагреваемой водой. Контактные теплообменники обеспечивают весьма глубокое охлаждение дымовых

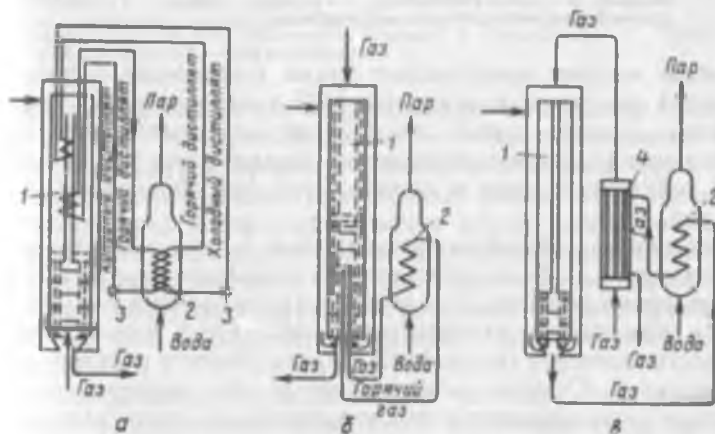


Рис. 11.4. Схемы утилизации теплоты реакции синтеза аммиака:

а — двухконтурная схема; б, в — варианты одноконтурной схемы; 1 — колонна синтеза; 2 — котлы-утилизаторы; 3 — циркуляционные насосы; 4 — выносной теплообменник

газов (до 313 К) и конденсацию 70—80 % водяных паров, содержащихся в газе. Они отличаются сравнительно малой металлоемкостью, простотой конструкции и обслуживания.

Установки сухого тушения кокса применяют для охлаждения раскаленного кокса инертными газами, которые нагреваются при этом до 1073 К и используют для выработки пара в котлах-утилизаторах.

В газовых утилизационных бескомпрессорных турбинах используют избыточное давление отходящих газов для производства электроэнергии или для привода компрессоров.

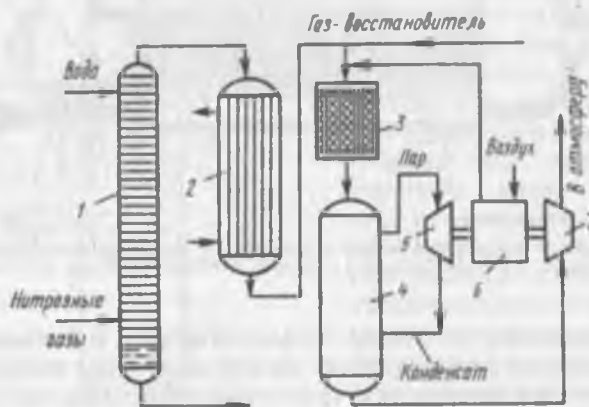


Рис. 11.5. Установка каталитической очистки газов от оксидов азота:

1 — абсорбционная колонна; 2 — подогреватель; 3 — контактный аппарат; 4 — котел-утилизатор; 5 — паровая турбина; 6 — воздушный компрессор; 7 — газовая турбина

Большой интерес представляет также применение систем, вырабатывающих за счет использования ВЭР электроэнергию, пар и сжатый воздух. Пример такой схемы энерготехнологического агрегата, предназначенного для восстановления оксидов азота с использованием энергии контактных газов в производстве азотной кислоты, представлен на рис. 11.5.

Отходящие из абсорбционной колонны 1 газы с содержанием оксидов азота до 0,11 % во избежание загрязнения окружающей среды восстанавливают до азота. Для этого газы направляют в подогреватель 2, где они нагреваются до температуры 383—418 К и после смешения с газом-восстановителем (природный газ) поступают в реактор — контактный аппарат 3. Очистка осуществляется при температуре 1033 К. Очищенные газы проходят котел-утилизатор 4 и поступают в газовую турбину 7. Пар из котла-утилизатора 4 направляют в паровую турбину 5. Энергия, вырабатываемая турбинами за счет теплоты хвостовых газов и пара, используется для работы компрессора 6, подающего на производство сжатый воздух.

Использование низкопотенциальных вторичных энергетических ресурсов для производства холода. Перспективным является использование вторичных энергетических ресурсов в абсорбционных холодильных машинах для производства искусственного холода, широко применяемого в химической, пищевой, нефтехимической технологии, в других отраслях народного хозяйства и для кондиционирования воздуха. Использование ВЭР отбросных источников низкотемпературной теплоты (до 273 К и ниже) — отходящие газы различных технологических печей и котлоагрегатов, вторичные пары, промышленные сточ-

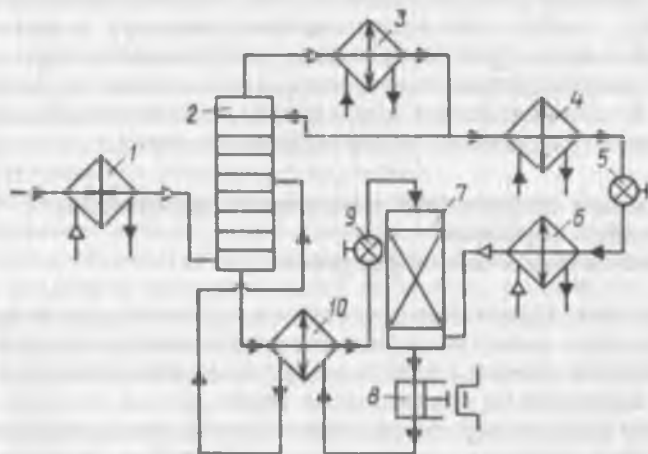


Рис. 11.6. Абсорбционная водоаммиачная холодильная машина:

1 — генератор; 2 — ректификационная колонна; 3 — дефлегматор; 4 — конденсатор; 5, 9 — дроссельные вентили; 6 — испаритель; 7 — абсорбер; 8 — насос; 10 — теплообменник

ные воды, воды охлаждения оборудования, охлаждения продуктовых потоков и т.п. — значительно снижает стоимость получения холода и позволяет экономить до 50 млн. т условного топлива в год.

Действие абсорбционных холодильных машин основано на поглощении (абсорбции) паров холодильного агента каким-либо абсорбентом (при давлении испарения) и последующем его выделении (при давлении конденсации) путем нагревания. В качестве холодильного агента применяют водоаммиачный раствор, водный раствор бромида лития и фреоны. На рис. 11.6 представлена схема водоаммиачной холодильной машины.

Концентрированный водоаммиачный раствор, содержащий около 50 % аммиака, поступает в генератор 1, работающий при повышенном давлении. Образующиеся пары аммиака проходят через ректификационную колонну 2 и дефлегматор 3, покидая их с концентрацией аммиака 99,5—99,8 %. Далее пары конденсируются за счет водяного охлаждения в конденсаторе 4, жидкий аммиак после дросселирования

поступает в испаритель 6, где, испаряясь, отнимает теплоту от охлаждаемой среды. Пары аммиака направляются из испарителя в абсорбер 7, где они поглощаются орошающим абсорбер слабым ($\sim 19,5\%$) водоаммиачным раствором, который поступает из колонны 2. Из абсорбера водоаммиачный раствор с концентрацией аммиака около 32% возвращается в колонну 2 через теплообменник 10, в котором он нагревается, охлаждая горячий поток раствора. Холодопроизводительность машины определяется количеством отнимаемой теплоты.

Холодильный коэффициент $\epsilon_x = Q_0/Q_k$ для абсорбционной холодильной машины есть отношение холодопроизводительности Q_0 к теплоте Q_k , сообщенной водоаммиачному раствору в кипятильнике.

Абсорбционные бромистолитиевые холодильные машины (АБХМ) широко применяют для получения хладоносителя с температурой $278\text{--}288\text{ К}$. Хладагентом в этих машинах является вода, а абсорбентом — концентрированный раствор бромида лития.

§ 6. Основные направления повышения эффективности использования сырьевых и топливно-энергетических ресурсов

Для повышения эффективности развития народного хозяйства немаловажное значение имеют рациональное использование и экономия сырьевых и топливно-энергетических ресурсов. Можно отметить некоторые основные направления решения этих задач.

Активно ведутся работы по комплексному использованию природных сырьевых ресурсов, сокращению их потребления за счет замены химическими материалами (полимерами, синтетическими волокнами и т. д.), а также разработка новых прогрессивных технологических процессов: электрохимических, плазмохимических, мембранных, фотохимических, каталитических с применением макроциклических соединений, биохимических, радиационных, с использованием лазерных излучений, ударных волн, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и др.

Во многих отраслях народного хозяйства внедряются эффективное генерирующее и энергоиспользующее оборудование, технологические процессы, установки и машины, обеспечивающие высокий технический уровень производства при минимальных затратах сырьевых и энергетических ресурсов. Увеличивается доля комбинированной выработки электрической и тепловой энергии на теплофикационных электростанциях, создаются и осваиваются магнитогидродинамические установки на газообразном и твердом топливе.

Дальнейшее развитие получает централизованное теплоснабжение за счет строительства атомных теплоэлектроцентралей, атомных станций теплоснабжения и крупных котельных. Особое внимание уделяется сейчас повышению безопасности и экологической совместности атомных реакторов. Экономии энергии можно добиться путем повышения качества тепловой изоляции оборудования и трубопроводов.

Постепенно происходит внедрение мощных энерготехнологических агрегатов и установок в химической промышленности и автогенных процессов в цветной металлургии.

Перспективным является увеличение производства цемента сухим способом; установок плазменного и электронно-лучевого нагрева; ускорение внедрения вторичных процессов переработки нефти с целью увеличения выхода светлых нефтепродуктов.

К значительному снижению удельных расходов сырья, топлива, теплоты и электрической энергии приводит модернизация действующего оборудования, машин и механизмов, оптимизация режимов работы энергетических и технологических установок.

В химической промышленности и других отраслях народного хозяйства широко используют современные средства автоматизации для учета, контроля и оптимизации расхода топлива, теплоты и электрической энергии в химико-технологических процессах, котельных установках, тепловых и электрических сетях.

Значительная экономия сырья и энергии может быть достигнута при повышении уровня использования вторичных материальных и топливно-энергетических ресурсов, максимальном применении рекуперации теплоты в технологических агрегатах, а также за счет утилизации других видов низкопотенциальной теплоты с помощью тепловых насосов и абсорбционных холодильных машин.

Для решения этой задачи необходимо создание и усовершенствование конструкций реакторов для экзотермических процессов в комбинации с малогабаритными теплообменными устройствами, обеспечивающими достаточно полное использование теплоты химических реакций, с одновременным приближением температурного режима процесса к оптимальному; создание и усовершенствование конструкций малогабаритных реакторов для эндотермических процессов с максимальным использованием подводимой извне энергии и с заменой дефицитных видов топлива (нефти и газа) углем или сланцами; создание экономически эффективных установок, обеспечивающих использование низкопотенциальной теплоты технологических потоков химических производств.

Одним из важнейших направлений рационального использования энергии различных видов является создание комбинированных энерготехнологических установок, в том числе с использованием теплоты ядерных реакторов. Примером такого комбинирования может служить использование теплоты гелия, циркулирующего через ядерные реакторы, для проведения эндотермического процесса производства синтез-газов, диссоциации карбонатов, восстановления оксидов железа в газовой металлургии и др.

Большое развитие получают мембранные методы, обладающие высокой экономичностью и малой энергоемкостью. В отличие от процессов ректификации, экстракции, выпаривания и сушки разделение смесей мембранными методами (ультрафильтрация, обратный осмос, электро-диализ) проводится без фазовых превращений и обычно при темпера-

туре окружающей среды. Использование этих методов позволит решить ряд народнохозяйственных проблем со значительным экономическим эффектом: создать ресурсо- и энергосберегающие технологические процессы и улучшить защиту окружающей среды.

Весьма перспективным является широкое использование нетрадиционных возобновляемых источников энергии, в том числе солнечной энергии, глубинной теплоты Земли, ветровой и приливной энергии, а также биомассы.

§ 7. Основы энерготехнологии, ее значение и сущность

Одним из наиболее действенных средств повышения эффективности потребления топлива в народном хозяйстве является переход к комплексным энерготехнологическим методам использования топлива, к извлечению всех ценных его составляющих при обязательном комбинировании энергетического процесса сжигания части топлива для производства энергоносителя с различного рода технологическими процессами.

Комбинирование энергетического и различных технологических процессов позволяет интенсифицировать все основные процессы, включенные в энерготехнологическую схему, значительно повысить коэффициент использования теплоты топлива, его высокого температурного потенциала, а также с максимальной эффективностью и высоким энергетическим КПД* использовать как органическую, так и минеральную (зольную) составные части топлива.

Энерготехнологическое комбинирование и комплексные методы использования топлив обуславливают более эффективное теплоиспользование в крупнотоннажных и энергоемких технологических процессах химической и нефтехимической промышленности, промышленности строительных материалов, черной и цветной металлургии и по своей значимости приобретают широкое межотраслевое значение.

В СССР и за рубежом уделяется большое внимание созданию высокоэффективных энерготехнологических установок.

Энерготехнологическими установками называют комплексы энергетических и технологических агрегатов, тесно связанных между собой и состоящих из энергоблока, блока термической переработки топлива, блоков разделения и очистки получаемых продуктов. В таких установках наряду с процессами чисто энергетическими (полное сжигание очищенных от вредных примесей горючего газа и полукокса, преобразование теплоты в работу) осуществляются и процессы технологические (газификация, пиролиз или коксование топлив).

* Энергетическим КПД называется отношение полезно используемой теплоты к общему расходу теплоты топлива.

Основным назначением энерготехнологических установок является максимально эффективное комплексное использование топлива как источника получения тепловой и электрической энергии и сырья для химической и нефтехимической промышленности, металлургии и других отраслей народного хозяйства при одновременном предотвращении загрязнения окружающей среды.

По виду топлива, используемого в качестве источника для производства тепловой и электрической энергии, энерготехнологические установки делят на два типа: энерготехнологические установки на органическом топливе (твердое, жидкое, газообразное) и атомные энерготехнологические установки, в которых органическое топливо используется лишь как сырье для производства химической продукции. Выработка тепловой энергии для термической переработки топлива, а также тепловой и электрической энергии для энергообеспечения производится на ядерном горючем. В свою очередь атомные энерготехнологические установки подразделяют на установки, потребляющие ядерное топливо, и установки, вырабатывающие дополнительное ядерное топливо, например плутоний и другие продукты деления.

В широком смысле к энерготехнологическим установкам относятся комплексы, в которых дополнительные технологические процессы переработки топлива радикально влияют на показатели и схему производства тепловой и электрической энергии, а энергетические процессы существенным образом меняют технологические показатели основной продукции.

Разработка эффективных методов комплексного использования топлива неразрывно связана с развитием энерготехнологии.

Энерготехнология — раздел науки, базирующийся на глубоких исследованиях кинетики и механизма соответствующих химических реакций, изучение физических процессов переноса теплоты и вещества при фазовых превращениях в реагирующих системах и на исследовании качественных физико-химических, а также экономических характеристик исходного топлива.

Энерготехнология имеет два главных практических направления. Первым является изыскание путей повышения эффективности использования органической и минеральной частей топлив, применяемых на электростанциях и в промышленной энергетике. Второе направление — создание интенсивных химико-энерготехнологических методов производства важных видов промышленной продукции (химическое сырье, строительные материалы и т.п.) при потреблении дешевых энергетических топлив, снижении их удельного расхода, а также использовании теплоты химических реакций.

Энерготехнологические системы использования топлив

Основной энерготехнологической системой повышения эффективности использования составных частей топлив (первое направление энерготехнологии) является так называемая простейшая схема, согласно ко-

торой топливо перед сжиганием в котельной топке подвергается в определенных условиях термической переработке с получением высококалорийного газа и ценных жидких продуктов. Простейшая схема применима при потреблении большинства твердых, жидких и газообразных видов топлива, однако ее назначение зависит от конкретных условий. Энерготехнологические схемы использования различных топлив приведены ниже.

Такие простейшие схемы служат для получения жидких смол и газового бензина, содержащих ценные виды химического сырья; высококалорийного газа, содержащего компоненты так называемого сжиженного газа и непредельные углеводороды (олефины) — этилен, пропилен, бутулен; редких и рассеянных элементов — германия, вольфрама, урана, молибдена, тория, ванадия, титана и др.; цементного клинкера и других строительных материалов типа шлаковойлока, шлаковаты и т. п.

Энерготехнологические схемы использования природного газа предусматривают его глубокую переработку с получением газовой серы, этана, гелия и других ценных компонентов.

Сочетание энергетик и технологии позволяет значительно полнее использовать энергию химических реакций и энергоресурсы, улучшить качество продукта, повысить производительность энерготехнологических агрегатов.

Энерготехнологические системы использования теплоты химических реакций

В современной химической технологии принципиальное значение имеет создание энерготехнологических процессов и схем, в которых использовалась бы энергия, получаемая за счет теплоты химических реакций.

Наиболее эффективными энерготехнологическими системами в химической промышленности являются схемы крупнотоннажного производства аммиака, слабой азотной кислоты и карбамида.

В результате использования этих схем в производстве аммиака удельные расходы электроэнергии снизились почти в 8 раз (с 6840 до 900 МДж/кг); в установках производства карбамида на 40 % снизился расход пара, получаемого со стороны, на 35—40 % сократились удельные капитальные вложения, на 10 % уменьшилась себестоимость продукции; в производстве слабой азотной кислоты в несколько раз сократился расход электроэнергии, а также вырабатывается свыше 3 ГДж теплоты, которая может быть передана другим потребителям.

Принцип создания энерготехнологических схем рассмотрим на примере синтеза аммиака. Чтобы нагляднее показать, чем отличается энерготехнологическое производство от обычного, приведем сначала функциональную схему процесса синтеза аммиака. На ней показаны лишь основные этапы химического превращения исходного сырья и не изоб-

Энерготехнологические схемы использования топлива

ТВЕРДЫЕ ТОПЛИВА



МАЗУТ



ПРИРОДНЫЙ ГАЗ

Схема 1

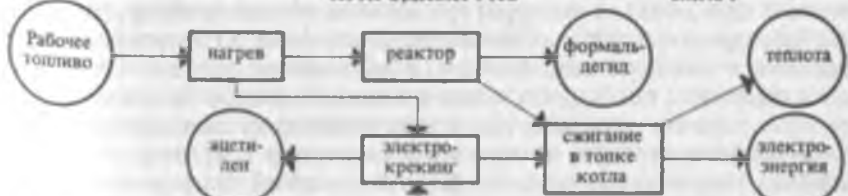
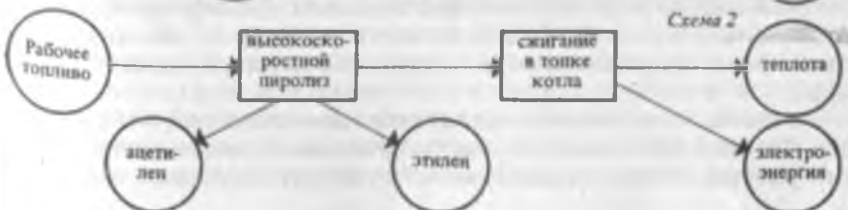


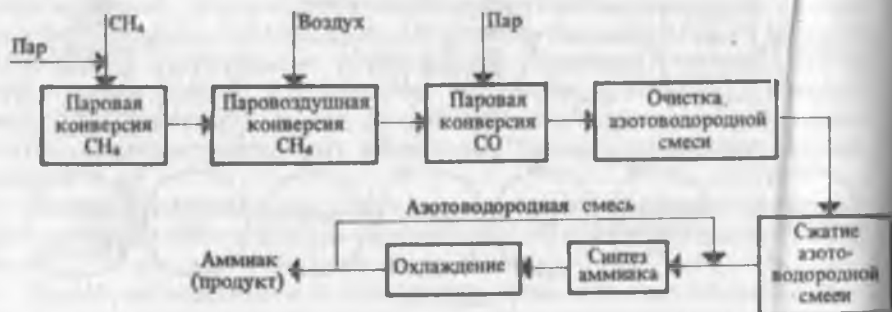
Схема 2



ражены узлы, позволяющие создать энерготехнологическое производство.

Первый этап превращения сырья — паровая конверсия метана в трубчатой печи при высокой температуре (800°C). Второй этап — паровоздушная конверсия метана кислородом воздуха в шахтном конверторе — также осуществляется при высокой температуре (1000°C).

Функциональная схема синтеза аммиака



Третий этап — паровая конверсия оксида углерода при температуре около 450°C . Полученная азотоводородная смесь очищается от примесей в абсорбере водным раствором моноэтаноламина (процесс идет под давлением $2,6\text{ МПа}$), сжимается в компрессоре и подается в контактный аппарат (колонну) для синтеза NH_3 (температура синтеза $400\text{—}500^{\circ}\text{C}$).

Поток реагентов, выходящих из колонны синтеза, охлаждается в холодильнике, продукт (аммиак) отделяется, а азотоводородная смесь возвращается на повторное превращение в колонну синтеза.

На рис. 11.7 представлена энерготехнологическая схема производства аммиака.

Паровая конверсия метана осуществляется в трубчатом конверторе метана 1 при высокой температуре. Для ее обеспечения трубы конвертора обогреваются сжиганием природного газа. Отходящие дымовые газы имеют высокую температуру, и их теплоту используют. Трубчатый конвертор 1 снабжается конвекционной камерой 1а, проходя через которую горячие дымовые газы подогревают: а) природный газ, поступающий на паровую конверсию в конвертор 1; б) воздух, поступающий на паровоздушную конверсию в шахтный конвертор 2; в) пар, поступающий на паровую конверсию метана (конвертор 1) и оксида углерода (конвертор 4). Отдавшие часть теплоты, но еще горячие дымовые газы направляются в котел-утилизатор 11 для получения пара.

Реагенты, выходящие из реакторов паровоздушной конверсии метана 2 и паровой конверсии оксида углерода 4, также имеют высокие температуры. Чтобы использовать теплоту их потоков, горячие реа-

генты после конверсии CH_4 и CO направляют в генераторы пара (котлы-утилизаторы) 3 и 5, где получается насыщенный водяной пар. Затем он перегревается в конвекционной камере трубчатого конвертора 1 и может быть направлен в одну (их в агрегате синтеза аммиака несколько) из паровых турбин, как это показано на рис. 11.7. Пар подается в паровую турбину 8, установленную на одном валу с турбоком-

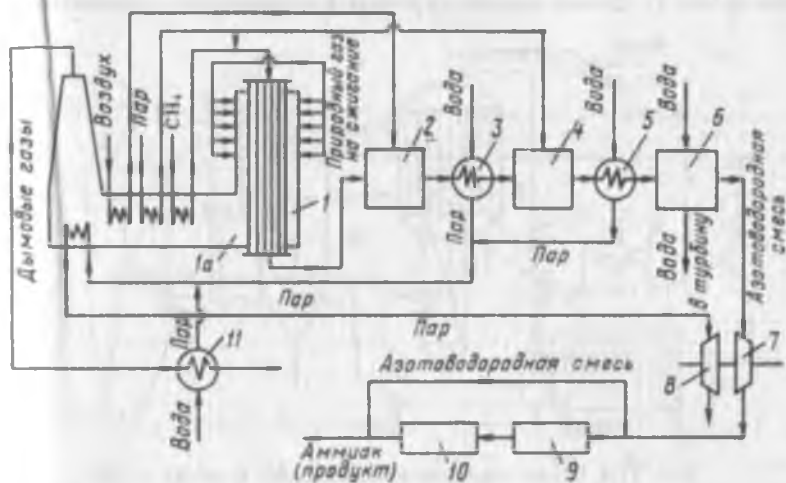


Рис. 11.7. Энерготехнологическая схема синтеза аммиака:

1 — трубчатый конвертор метана; 1а — конвекционная камера трубчатого конвертора; 2 — шахтный конвертор метана; 3, 5, 11 — котлы-утилизаторы; 4 — конвертор оксида углерода; 6 — абсорбер; 7 — компрессор; 8 — паровая турбина; 9 — колонна синтеза; 10 — теплообменник.

прессором 7, сжимающим азотоводородную смесь, поступающую в колонну синтеза аммиака. Этим уменьшается расход энергии на сжатие азотоводородной смеси.

Пример регенерации механической энергии — узел очистки азотаводородной смеси от диоксида углерода CO_2 . Очистка производится в абсорбере 6 под давлением 2,6 МПа водой. Выходящая из абсорбера под давлением жидкость подается в водяную турбину, стоящую на одном валу с насосом, подающим воду в абсорбер.

Другим примером энерготехнологического агрегата может служить использование теплоты каталитического или термического дожигания отходящих газов, содержащих органические примеси, в процессах газозафазного окисления углеводородов. На рис. 11.8 показана схема энерготехнологического агрегата в производстве маленового ангидрида газозафазным окислением алифатических углеводородов (бутан-бутиленовая фракция, бутан) кислородом воздуха. Отходящие газы, содержащие примеси органических веществ, газодувкой 1 подают в реактор 2 на каталитическое дожигание. Сюда же воздуходувкой 6 че-

с произвольной начальной температурой (см. рис. 8.28). При этом часть теплоты, выделившейся в результате реакции, задерживается в центральной части реактора, а его торцевые участки работают как регенеративные теплообменники. В слое катализатора достигаются сколь угодно высокие температуры (в пределах термостойкости катализатора) при малых содержаниях горючих компонентов. Подобная организация процесса позволяет отказаться от рекуперативных теплообменников предварительного подогрева газов.

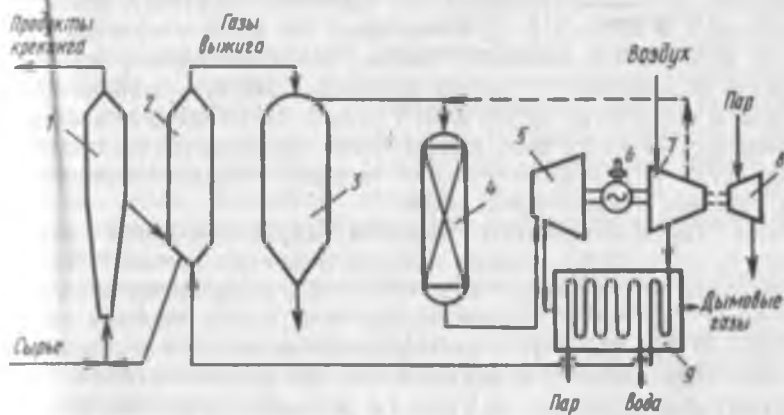


Рис. 11.9. Схема использования энергии газов регенерации катализатора установки каталитического крекинга:

1 — реактор каталитического крекинга; 2 — реактор-регенератор; 3 — система циклонов; 4 — каталитический реактор дожигания СО; 5 — газовая турбина; 6 — мотор-генератор; 7 — компрессор; 8 — пусковая паровая турбина; 9 — котел-утилизатор

Намечается более полно использовать теплоту химических реакций и продуктовых потоков в производстве винилхлорида, а продукты пиролиза направлять для выработки пара в промышленных котельных. Большой интерес представляет создание энерготехнологических агрегатов в производстве полиэтилена высокой плотности. Здесь за счет ВЭР будет вырабатываться тепловая энергия, осуществляться тепло-снабжение сторонних потребителей, что позволит сэкономить дефицитное органическое топливо.

Энерготехнологическая переработка твердых топлив

Переработка твердых топлив (угля, сланцев, торфа, древесины и т.д.) для получения водорода, оксида углерода, синтетического жидкого топлива и других видов углеводородного сырья приобретает возрастающую актуальность в связи с увеличивающимся дефицитом нефти и природного газа.

Для энерготехнологического использования наиболее перспективны твердые топлива с большим выходом летучих веществ. К ним прежде всего относятся бурые угли, горючие сланцы и торф.

Энергетической программой СССР в качестве одной из важнейших мер обеспечения народного хозяйства энергоресурсами и совершенствования структуры энергетического баланса страны предусматривается существенное увеличение добычи угля, в первую очередь за счет развития открытого способа разработки угольных месторождений.

Важнейшую роль в энергетическом балансе будет играть Канско-Ачинский топливно-энергетический комплекс (КАТЭК). Запасы угля оцениваются в 600 млрд. т, из которых 140 млрд. т пригодно для открытой добычи, что составляет около 70% общесоюзных запасов угля открытой разработки. В состав комплекса войдут угольные разрезы единичной мощностью до 60 млн. т угля в год, тепловые электростанции мощностью по 6,4 млн. кВт, а также предприятия по обогащению угля и переработке его в твердые, жидкие и газообразные виды топлива и химическое сырье.

Угли Канско-Ачинского бассейна характеризуются невысокой зольностью (7—12 %), низким содержанием серы (менее 1 %) и высоким выходом летучих веществ (до 48 %), но в то же время из-за высокой влажности (30—40 %), сравнительно небольшой теплоты сгорания (12 550—15 900 кДж/кг) и атмосферной нестойкости в обычном виде не могут эффективно использоваться за пределами бассейна. Поэтому в другие районы Сибири, на Урал и в европейскую часть страны будут транспортироваться электроэнергия и продукты переработки угля в КАТЭКе.

В перспективе предполагается увеличение использования горючих сланцев. Горючие сланцы также представляют собой ценное комплексное органоминеральное сырье, пригодное для получения электроэнергии и различных химических продуктов, синтетического жидкого топлива и лекарственных препаратов. Минеральная часть сланцев используется для производства цемента, минеральной ваты, материалов для известкования почв. Потребление же торфа в качестве энергетического и химического сырья уже в ближайшие годы существенно сократится в связи с увеличивающимся использованием его в сельском хозяйстве.

Комплексной программой химизации народного хозяйства СССР на период до 2000 г. предполагается наращивание продуктов переработки угля и сланцев с получением в том числе оксида и диоксида углерода, метанола и других полупродуктов для широкого вовлечения их в производство.

При нагревании в различных условиях уголь и другие виды твердого топлива претерпевают сложные превращения, ведущие к образованию новых твердых, а также жидких и газообразных продуктов.

Методы переработки твердых топлив подразделяют на следующие основные группы: пирогенетическое превращение, деструктивная гидрогенизация, термическое растворение и газификация.

Пирогенетические методы — нагревание топлива без доступа воздуха (сухая перегонка), сопровождаемое глубокими деструктивными химическими превращениями компонентов топлива. При такой термической переработке уголь превращается в следующие продукты: кокс (или полукокс), воду, газы (H_2 , CO , H_2S , CH_4), масло, смолу (фенолы, гетероциклические соединения, нафталин, антрацен).

В зависимости от температуры различают полукоксование (723—773 К), среднетемпературное коксование (973—1173 К) и высокотемпературное коксование (выше 1173 К).

Полукоксование используют для получения наряду с твердым топливом (полукокс) смолы — сырья для химической промышленности. Полукокс используется в качестве энергетического топлива, восстановителя в агломерационном и ферросплавном производствах, полупродукта для получения ряда химических веществ, а также дешевого адсорбента для очистки сточных вод вместо активированного угля. Основной целевой продукт коксования — кокс широко применяют в качестве восстановителя в черной и цветной металлургии.

Весьма перспективно применение сухой перегонки для переработки горючих сланцев. СССР занимает первое место в мире как по добыче, так и по переработке сланцев. Однако полукоксуется пока лишь 26 %, а 74 % сланцев расходуется как энергетическое топливо для производства электроэнергии.

Ценные химические продукты можно получить при высокоскоростном пиролизе топлива. Быстрое нагревание угля (время пребывания угля в высокотемпературной области 773—973 К составляет 10^{-3} — 10^{-4} с) значительно повышает выход смолы, пригодной для получения синтетического жидкого топлива. Принцип высокоскоростного пиролиза, разработанный в энергетическом институте им. Г. М. Кржижановского, реализован в опытно-промышленной установке производительностью 175 т/ч (1,2 млн. т угля в год). Установка ЭТХ-175 сооружена на Красноярской ТЭЦ-2.

Деструктивная гидрогенизация — термическое разложение угля с использованием катализаторов (системы на основе молибдена, вольфрама, железа, хрома и др.) под давлением 20—70 МПа (200 — 700 атм). Целью этого процесса является получение максимального количества жидких продуктов на единицу органической массы угля. При гидрогенизации, как и при других химических методах переработки угля, происходит разрушение внутримолекулярных и межмолекулярных связей в органической массе угля. Процесс деструкции сопровождается одновременным гидрированием образующихся углеводородных соединений и взаимодействием с водородом содержащихся в угле серы, кислорода и азота. В результате всех этих процессов возникает смесь легких углеводородов с минимальным содержанием S, O и N, удаляемых в виде паров и газов (H_2S , H_2O , NH_3).

Термическое растворение (ожижение) углей осуществляется воздействием на измельченный уголь органических растворителей в области температур начала его термического разложения в относительно мягких условиях (613—653 К, 2—15 МПа). При этом часть органической массы угля подвергается деструкции и переходит в раствор, обладающий большей, чем уголь, реакционной способностью. Эта часть угля называется «ожиженным» углем и используется для получения специальных видов кокса, пластмасс, углеродистых материалов и других веществ. Термическое растворение может быть использовано как для подготовки угля к деструктивной гидрогенизации и повышения выхода из него жидких продуктов, так и в качестве самостоятельного процесса.

Газификация твердого топлива — процесс его превращения в смесь газов с помощью газифицирующих агентов. Процесс универсален: газификации могут быть подвергнуты любые виды твердого топлива: низко- и высокосортные угли, сланцы, торф, полукокс, отходы лесопереработки, полимерные материалы и т.п. В качестве газифицирующих агентов применяют воздух, кислород, водяной пар, а также их смеси. При газификации протекают окислительные и восстановительные реакции, в результате которых из органической массы топлива образуются главным образом СО и H_2 . Полученный газ может быть использован и как высококачественное топливо в энергетических установках, и для дальнейшей переработки в водород, жидкое топливо (синтез Фишера — Тропша), метанол и другие химические полупродукты.

В СССР и практически во всех развитых странах мира ведутся в настоящее время исследования по созданию высокоэффективных технологических процессов термической переработки твердых топлив в облагороженные твердые, жидкие и газообразные виды топлива и химического сырья.

Энергогазохимическая переработка углей Канско-Ачинского бассейна

Одним из направлений комплексного использования углей Канско-Ачинского бассейна должна стать энергогазохимическая переработка их в районах добычи.

Энергогазохимическое направление комплексного использования бурых углей Сибири (программа «Энергия») * включает три основных звена:

1) крупномасштабную термическую переработку канско-ачинского угля с производством твердого топлива, смолы и газа, получением на основе смолы синтетического энергетического жидкого топлива и транспортировкой его на электростанции европейской части СССР;

2) использование газов термической переработки углей для производства аммиака, метанола, компонентов моторных топлив и минеральных удобрений;

* Разработана ленинградскими вузами: технологическим институтом им. Ленсовета, политехническим институтом им. М. И. Калинина, технологическим институтом холодильной промышленности и инженерно-экономическим институтом им. Пальмиро Тольятти.

3) производство водорода и оксида углерода и совмещенная транспортировка этих газов и электроэнергии в криогенных условиях в европейскую часть СССР.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему энергогазохимического комплекса.

Рабочий уголь поступает на установку полукоксования 1, где разделяется на полукокк, смолу и летучее органическое вещество. Основная часть полукокка как бездымное топливо направляется для производства электроэнергии 2, а крупная фракция по железной дороге — дальним потребителям. Из смолы производится синтетическое энергетическое жидкое топливо 3. Летучее вещество угля в парогазовом состоянии подвергается конверсии с получением синтез-газов и водорода 4. Определенная часть СО-водородной смеси поступает на очистку, сжижение и разделение 5. Производится каталитическое превращение орто-водорода в пара-водород. Некоторая часть синтез-газов и водорода используется непосредственно в регионе месторождения канско-ачинского угля для переработки казута в светлое моторное топливо 6, синтеза аммиака и карбамида 7, метанола 8 и прямого восстановления руд 9. Полученные химические продукты поступают по железной дороге дальним потребителям. Электроэнергия 2 за вычетом ее части, израсходованной в регионе месторождения угля, поступает одновременно с жидким водородом и оксидом углерода в криогенный гиперпроводящий (или сверхпроводящий) совмещенный электрогазопровод 10, который доставляет энергоносители в европейскую часть СССР, например в регион Курской магнитной аномалии. В конце магистрали из водорода извлекается дейтерий 11.

Совмещение в общем тракте транспортировки жидкого газа и электроэнергии (в условиях гиперпроводимости или сверхпроводимости) дает возможность создания сверхмощной магистрали для транспорта энергии, заменяющей более десяти новейших линий электропередачи.

В сжиженном виде водород имеет вязкость, примерно в 40 раз меньшую вязкости нефти, что позволяет транспортировать по трубопроводу поперечного сечения $0,5 \text{ м}^2$ 84,5 млн. м^3 жидкого водорода в год. Все это позволяет создать сравнительно компактное техническое сооружение.

Водород и оксид углерода, обладающие одновременно ценными свойствами энергоносителей и химического сырья, используются в европейской части СССР для повышения эффективности традиционных производств, а также для создания и развития новых технологических процессов и водородной энергетики. Наиболее перспективным представляется использование СО-водородной смеси для освоения рудных богатств Курской магнитной аномалии.

Глубокий холод жидких водорода и оксида углерода используют для сжижения воздуха с последующим его разделением на кислород и азот 12. Такой подход устраняет традиционный расход электроэнергии на получение соответствующего количества кислорода и азота, и тем самым значительная часть энергии, израсходованная на сжижение газов в районе залегающих углей, будет возвращена в район ее наибольшего дефицита.

Определенную часть водорода расходуют в качестве автомобильного, авиационного и ракетного топлива, топлива для газовых турбин и магнито-гидродинамических (МГД) генераторов. Запас топлива в виде жидкого водорода в 3—4 раза меньше по массе, чем традиционного, что в 2,5 раза увеличивает полезную грузоподъемность или соответственно дальность полета самолета 18.

Низкопотенциальный холод газов используют в холодильной промышленности для интенсификации теплообменных процессов и создания новых безводных процессов охлаждения на производствах 13.

Азот, получаемый при разделении воздуха, вместе с водородом и оксидом углерода может быть направлен на синтез аммиака, карбамида и других соединений связанного азота. В результате будет высвобожден расходуемый для этого природный газ.

Водород с оксидом углерода в соотношении по объему 2 : 1 может быть направлен на получение метанола с производством на его базе разнообразных химических продуктов.

Водород используют для превращения тяжелых остатков от перегонки нефти (мазотов) в светлое моторное топливо, а также для обессеривания (гидроочистки) моторного топлива 14. Часть водорода применима в коммунально-бытовом газоснабжении 17.

Кислород может использоваться для традиционной интенсификации процессов в доменном, конверторном и других производствах черной и цветной металлургии 15.

Водород и оксид углерода как идеальные газы-восстановители могут заменить в доменном производстве и цветной металлургии дуваемый в доменные печи природный газ 15, возможно также их применение для прямого восстановления руд 16.

Крупнотоннажное производство аммиака в районе КАТЭК и наличие огромных количеств отходов углеобогащения или рядового угля позволяет осуществить массовое производство для сельского хозяйства страны дешевых стимуляторов роста растений, органоминеральных удобрений и биологических азотсодержащих кормовых добавок для животноводства. Гуминовые кислоты углей могут использоваться для улучшения структуры почв, а зола углей, содержащая до 60% CaO, — в качестве мелиоранта почв, наполнителя полимеров и сырья для производства строительных материалов.

Изложенная общая схема энергогазохимического использования промышленного потенциала углей Сибири иллюстрирует программу-максимум, практической реализации которой должен предшествовать большой объем научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по созданию новой техники и технологии, на что потребуются значительное время и средства. Поэтому предусмотрена поэтапная реализация программы, подчиненная общей конечной задаче. В начале используется упрощенная технологическая схема, которая совершенствуется по мере разработки новых более эффективных процессов и техники.

Для всех этапов реализации указанной программы общей конечной задачей является использование фиксированного углерода канско-ачинского угля (в виде полукокса) как бездымного топлива для производства электроэнергии, а летучего органического вещества угля как исходного сырья, способного заменить природный газ и нефть в различных производствах.

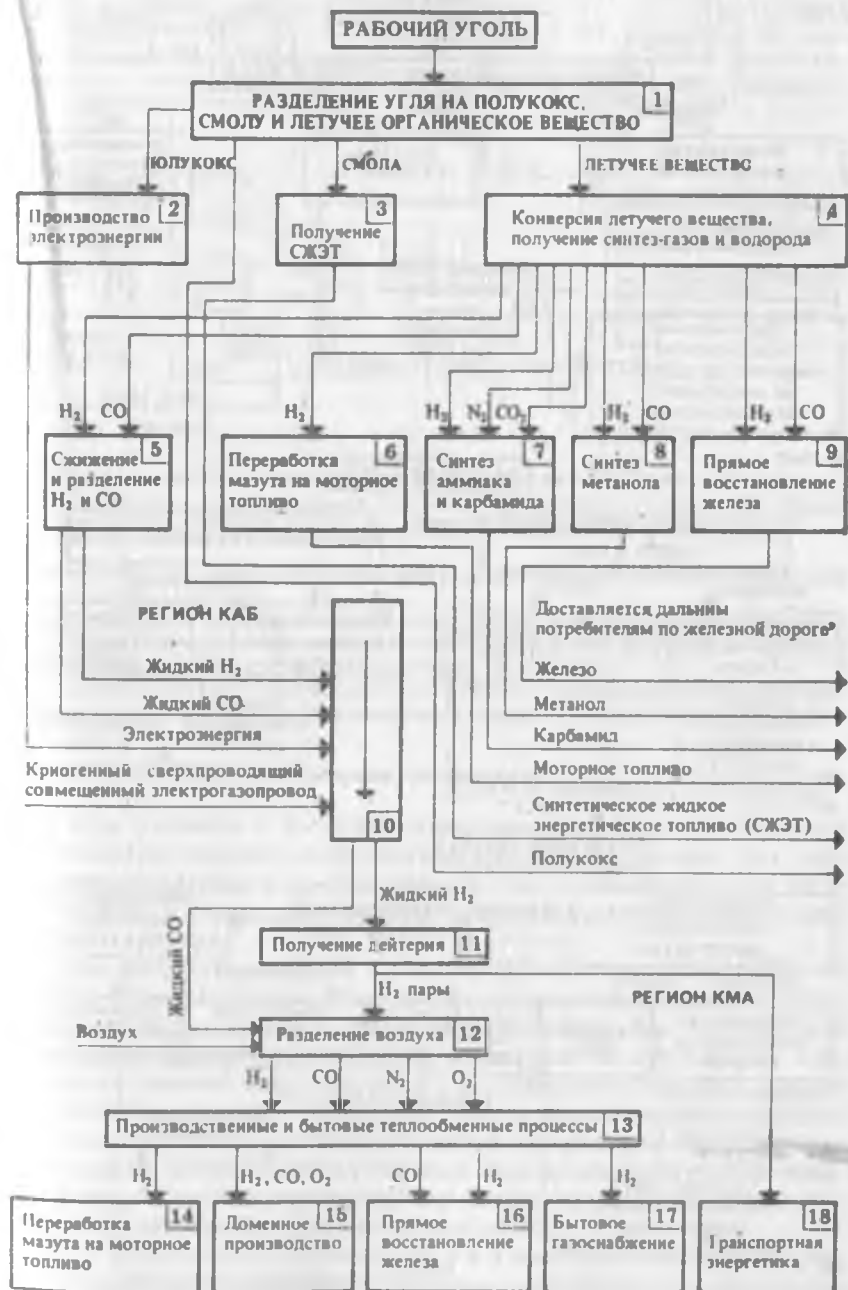
Энергохимическая переработка угля на базе МГД-электростанции

Схема энергохимической переработки угля на базе магнетогидродинамической электростанции основана на использовании разработанного Красноярским университетом и Институтом теоретической и прикладной механики Сибирского отделения АН СССР МГД-генератора. В этом МГД-генераторе применен новый физический эффект, позволяющий работать на продуктах сгорания топлива без использования легкоионизирующейся добавки. Схема предусматривает одновременное производство электроэнергии и ценных химических продуктов, в частности метанола и моторного топлива.

Принципиальная схема представлена на рис. 11.10. Рабочим телом МГД-генератора служит продукт сгорания оксида углерода в подогретом воздухе — диоксид углерода. Выходящая из МГД-канала плазма диоксида углерода делится на два потока, каждый из которых поступает в циклонный газификатор. В первом потоке происходит восстановление диоксида углерода на полукоксе до оксида углерода и отделение жидкого шлака. Далее поток оксида углерода через системы очистки, теплообменники и компрессор поступает в камеру сгорания. При этом некоторая часть потока оксида углерода используется в качестве источника теплоты для подогрева в кауперах воздуха и основного потока топлива.

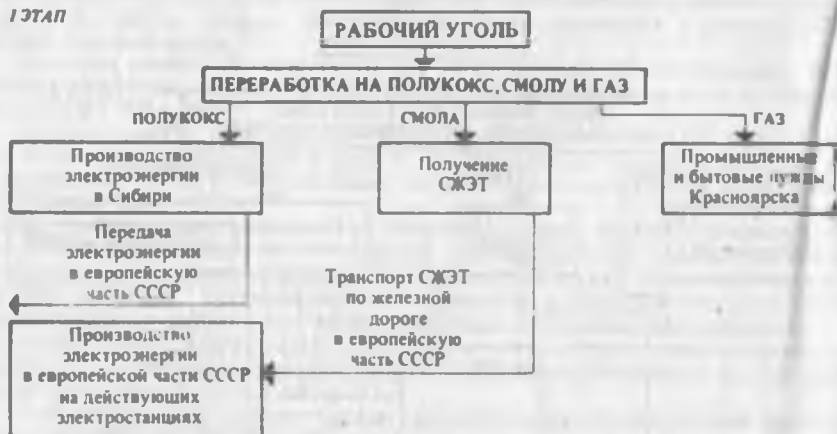
Во втором циклонном газификаторе поток отработанного газа взаимодействует с подсушенным углем и водяным паром, в результате чего получается СО

**Принципиальная технологическая схема
энергогазохимического комплекса**

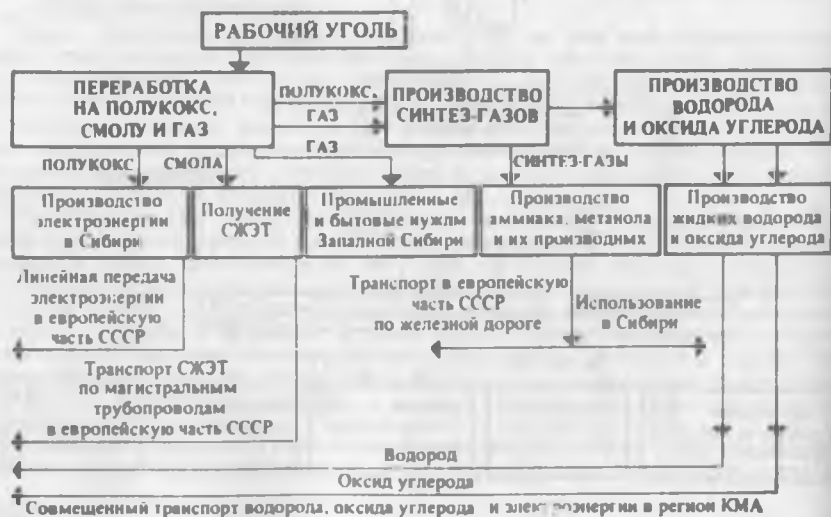


Этапы реализации программы «Энергия»

I ЭТАП



II ЭТАП



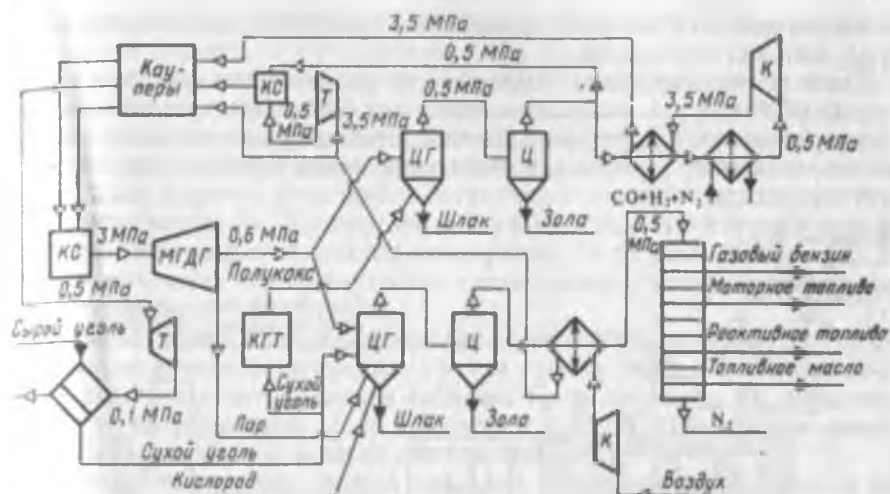


Рис. 11.10 Схема энергохимического комплекса на базе МГД-электростанции:
 МГДГ — МГД-генератор; ЦГ — циклонный генератор; КС — камера сгорания; Ц — циклон;
 КГТ — каталитический генератор теплоты; К — компрессор; Т — газовая турбина

водородная смесь (с некоторой долей азота), служащая исходным сырьем для химического производства.

Предварительная подготовка угля заключается в его осушении уходящими газами: в цикле производства электроэнергии добавляется пиролиз в каталитическом генераторе теплоты с целью получения полукокса.

В схеме отсутствуют паросиловые установки по производству электроэнергии. Избыточное давление отработанных газов утилизируется в газовых турбинах.

Атомные энерготехнологические установки

В СССР и за рубежом в последние годы уделяется большое внимание разработке схем атомных энерготехнологических установок для ряда энергоемких производств на базе теплоты высокотемпературных ядерных реакторов, а также схем атомных станций дальнего теплоснабжения.

На базе ядерного реактора с температурой гелия 1223—1273 К могут быть созданы атомные энерготехнологические установки по производству водорода, аммиака, синтез-газа, метанола и др., а также для комплексного теплоснабжения предприятий химической промышленности, черной металлургии и т.п. суммарной тепловой мощностью в десятки тепловых гигаватт. Перспектива создания атомных станций дальнего теплоснабжения и атомных маневренных установок с регенерацией энергоносителя на базе высокотемпературного ядерного реактора с гелиевым охлаждением также существенно увеличивает возможные масштабы этого энергоносителя.

В химической промышленности наибольший интерес представляет использование теплоты высокотемпературных ядер-

ных реакторов с гелиевым охлаждением в крупнотоннажных производствах аммиака и метанола.

Технологическая схема совмещенного производства аммиака мощностью 3000 т/сут и метанола мощностью 1020 т/сут, разработанная Государственным институтом азотной промышленности, представлена на рис. 11.11. Природный газ подвергается паровой каталитиче-

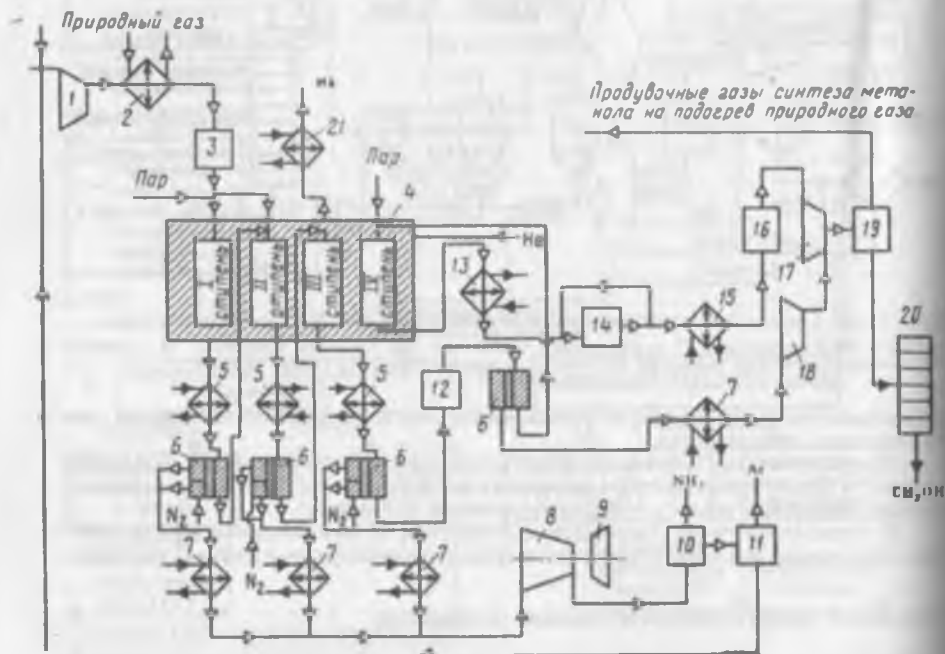


Рис. 11.11. Интегральная схема установки производства аммиака и метанола с диффузионным выделением водорода на стадии конверсии метана:

1 — компрессор природного газа; 2 — подогреватель; 3 — сероочистка; 4 — трубчатая печь; 5, 7, 13, 15, 21 — котлы-утилизаторы; 6 — диффузионные аппараты; 8 — турбокомпрессор; 9 — турбина; 10 — синтез аммиака; 11 — разделение продувочных газов; 12, 14 — конверсия CO; 16 — пропиленкарбонатная очистка; 17, 18 — компрессоры; 19 — агрегат синтеза метанола; 20 — колонна для укрепления метанола

ской конверсии под давлением по каскадной схеме в трубчатой печи 4 с выводом водорода из конвертированного газа через металлические водородопроницаемые мембраны между ступенями конверсии. Водород высокой чистоты после смешения его с азотом из хвостовых газов производства азотной кислоты используется как сырье для производства аммиака.

Азотоводородная смесь сжимается до 32,0 МПа в турбокомпрессоре 8 с приводом от паровой турбины 9. Непродиффундировавшие газы после 3-го диффузионного аппарата используются как сырье для производства метанола. В реакторе 12 эти газы подвергаются среднетем-

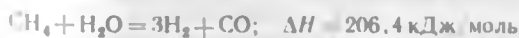
пературной конверсии оксида углерода, после чего из газовой смеси выделяют водород в 4-м диффузионном аппарате.

Непродиффундировавшие газы после 4-го диффузионного аппарата подвергаются конверсии оставшегося метана в 4-й ступени трубчатой печи. Удаление водорода и дозировка пара перед конверсией метана способствуют более глубокому течению реакции и уменьшению концентрации инертов, в частности остаточного метана в свежем газе производства метанола. Конвертированный газ после 4-й ступени трубчатой печи охлаждается в котле-утилизаторе 13 до температуры 723 К, после чего часть его подвергается среднетемпературной конверсии оксида углерода.

Газовая смесь проходит затем пропиленкарбонатную очистку до содержания диоксида углерода в свежем газе не более 6 %. Водород из 4-го диффузионного аппарата сжимается компрессором 18, а газовая смесь — компрессором 17 до давления 5,0—10,0 МПа и после смешения направляются в агрегат синтеза метанола.

Продувочные газы синтеза метанола используются частично в качестве топлива в подогревателе природного газа, а частично возвращаются в трубчатую печь конверсии метана. Метанол-сырец укрепляется в ректификационной колонне 20. Метанол-ректификат используется в качестве продукта.

Необходимый для проведения технологических процессов энергетический пар с давлением 10,4 МПа получают в системе котлов-утилизаторов технологических газов, в блоке теплоиспользующей аппаратуры трубчатой печи, а также в дополнительном котле. Газовые компрессоры аммиачного и метанольного производства приводятся в действие от паровых конденсационных турбин. Маслонасосы и питательные насосы паровых котлов работают от электродвигателей. Для покрытия эндотермического теплового эффекта конверсии метана



а также затрат теплоты на энергетические нужды используется тепло высокотемпературного гелиевого ядерного реактора.

Эксергетический анализ данного процесса показал, что при температурном уровне гелиевого теплоносителя 2083 К суммарный эксергетический КПД процесса $\eta_{\text{экс}} = 0,757$, при температуре 1473 К $\eta_{\text{экс}} = 0,823$, а при 1223 К $\eta_{\text{экс}} = 0,863$, что более чем в 1,5 раза выше по сравнению с традиционными замкнутыми схемами производства аммиака и метанола.

В нефтехимической промышленности энергия высокотемпературного ядерного реактора может быть эффективно использована для проведения таких энергоемких процессов, как крекинг, пиролиз, гидроочистка, конверсия. Так, например, в атомном нефтеперерабатывающем комплексе (рис. 11.12) под действием высокопотенциальной теплоты в реакторе В при 1073 К происходит паровая конверсия тяжелых нефтяных остатков, а в технологических аппаратах Б в интервале температур до 825 К — процессы первичной и вторич-

ной переработки нефти с образованием моторных топлив, тяжелых нефтяных остатков и сырья для нефтехимии.

Эта схема позволяет эффективно реализовать ряд технологических процессов с одновременным получением электроэнергии, топлива, водорода и других ценных продуктов, в результате чего будет рационально использоваться как сама нефть, так и тепловая энергия ядерного реактора.

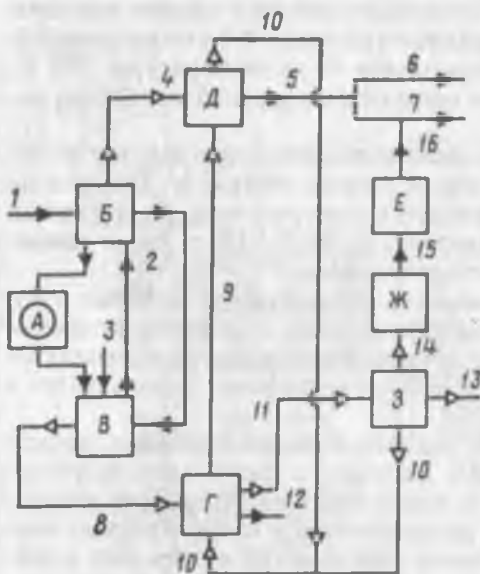


Рис. 11.12. Принципиальная схема атомно-нефтеперерабатывающего комплекса (сырье — сернистая нефть):

А — ядерный реактор; Б — технологические аппараты первичной и вторичной переработки нефти; В — реактор паровой конверсии; Г — установка гидроочистки; Е — реактор конверсии метанола в бензин; Ж — реактор синтеза метанола; З — установка разделения синтез-газа; потоки: 1 — сырая нефть; 2 — тяжелые нефтяные остатки; 3 — вода; 4 — светлые нефтепродукты; 5 — очищенные от серы нефтепродукты; 6 — нефтепродукты на нефтехимию; 7 — моторное топливо; 8 — влажный синтез-газ; 9 — водород; 10 — сероводород; 11 — синтез-газ; 12 — серная кислота; 13 — $\text{CH}_4 + \text{CO}$; 14 — $\text{CO} + \text{H}_2$; 15 — метанол; 16 — бензин

Высокотемпературные ядерные реакторы с гелиевым охлаждением могут широко использоваться для проведения радиационно-термических процессов в нефтехимии. Уникальные возможности в этом отношении представляют высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы с шаровыми твэлами (тепловыделяющими элементами). В таких установках можно проводить радиационно-термический пиролиз с целью получения этилена.

При переработке углей высокотемпературные реакторы с гелиевым теплоносителем удобны для получения жидких и газообразных синтетических топлив.

Газификация угля на базе теплоты атомного реактора позволит снизить затраты на производство синтетических жидких топлив на 5—10 % и будет важным фактором улучшения экономических и экологических показателей работы углеперерабатывающих заводов.

Создание ядерных энерготехнологических комплексов, предназначенных для выработки электроэнергии и газификации угля с целью получения вторичных энергоресурсов (водород, метан и др.), позволяет также решить проблему комплексного энерго- и теплоснабжения крупных промышленных центров.

Принципиальная схема такого комплекса представлена на рис. 11.13. Теплота, полученная в ядерном реакторе 1, подводится че-

рез промежуточный контур с теплообменником 11 к газификатору 2 и парогенератору 10 турбины 9. Газифицируют уголь водяным паром, подаваемым из отбора турбины. Предварительный подогрев угля и водяного пара происходит в генераторе 3. После охлаждения и очистки продуктов газификации в системе 5 горючие газы (H_2 , CO , CH_4) направляются компрессором 4 в район потребления, где установлен метанатор 6. Метанирование может осуществляться при температурах, целесообразных для обеспечения нужд бытовых и технологических теп-

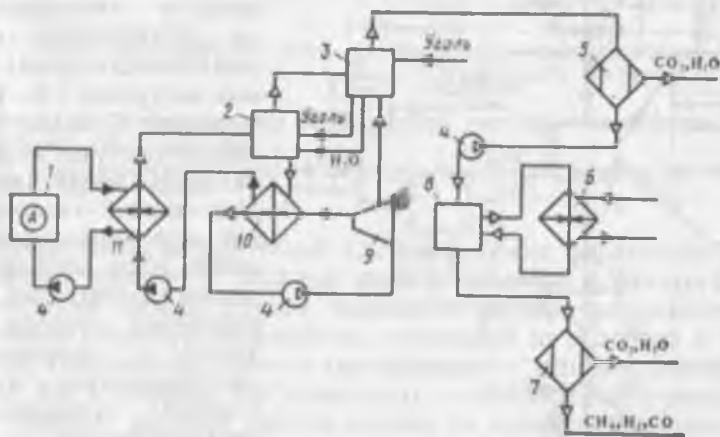
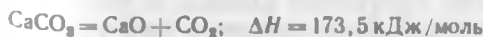


Рис. 11.13. Принциальная схема ядерного комплекса, предназначенного для выработки электроэнергии и теплогазоснабжения:

1 — ядерный реактор; 2 — газификатор; 3, 8 — генераторы; 4 — компрессор; 5, 7 — системы очистки газов; 6 — реактор-метанатор; 9 — турбина; 10 — парогенератор; 11 — теплообменник промежуточного контура

ловых потребителей. Подогревают исходные продукты за счет теплоты реакции образования метана в генераторе 8. Метан после охлаждения и очистки в системе 7 направляется к потребителям.

В промышленности строительных материалов в теплота атомного реактора может быть использована для проведения эндотермического процесса диссоциации карбонатов при температуре 1173 К в соответствии с реакцией



На рис. 11.14 приведена принципиальная схема низкотемпературной диссоциации карбонатов в специальных средах (H_2 , H_2O) с использованием теплоты высокотемпературного ядерного реактора с гелиевым охлаждением (ВТГР).

В черной металлургии возможно использование высокотемпературной теплоты ядерных реакторов для получения железа

ществления процесса конверсии; предварительный подогрев газовой и парогазовой смеси, поступающей на конверсию; охлаждение газа и конденсацию избытка пара.

Смесь, содержащая около 95 % CH_4 , 1 % CO_2 и 4 % H_2 , предварительно подогревается в теплообменнике 5 до температуры 573 К за счет утилизации теплоты конвертированного газа и смешивается в необходимом соотношении с перегретым паром. Парогазовая смесь догревается в теплообменнике 4 до температуры начала реакции (~ 875 К) и поступает в конвертор 2. Необходимый для осуществления конверсии технологический пар генерируется частично за счет

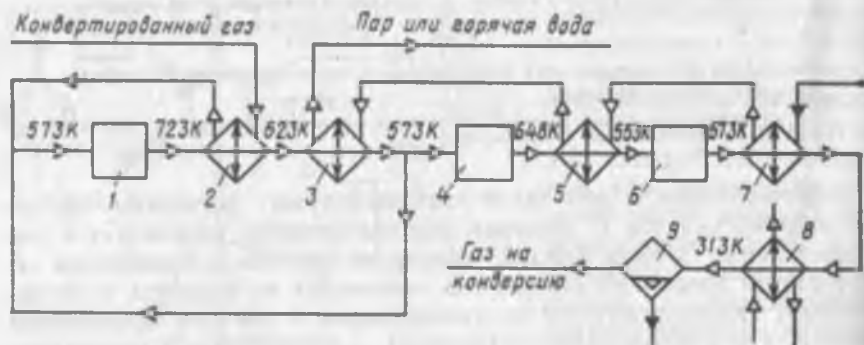


Рис. 11.17. Принципиальная схема тепловыделяющей и теплоиспользующей частей АСДТ:

1, 4, 6 — метанаторы; 2, 3, 5, 7 — теплообменники; 8 — воздушный конденсатор; 9 — сепаратор

утилизации теплоты конвертированного газа в теплообменниках 3 и 7, частично за счет подвода в теплообменник 10 теплоты от ядерного реактора 1.

Принципиальная технологическая схема установки метанирования, выделения и использования теплоты (тепловыделяющей и теплоиспользующей частей атомной станции дальнего теплоснабжения) представлена на рис. 11.17.

В зависимости от способа организации процесса метанирования (количества ступеней метанирования и объема рециркулируемого газа) верхний температурный уровень теплоты, производимой в метанаторах 1, 4 и 6, может изменяться от 675 до 875—975 К, что позволяет осуществлять как нагрев в теплообменниках 3, 5 и 7 сетевой воды или производство технологического пара, так и генерацию энергетического пара необходимых параметров.

Достоинства транспортировки теплоты в химически связанном состоянии по сравнению с транспортировкой в виде горячей воды проявляются: 1) в снижении металлоемкости теплопередающей системы на единицу передаваемой теплоты; 2) в отсутствии потерь при транс-

портировке и необходимости теплоизоляции трубопроводов. Это позволяет увеличить дальность передачи теплоты.

Применение атомных станций дальнего теплоснабжения позволит существенно расширить области использования атомных источников теплоснабжения в сфере промышленного и коммунально-бытового теплоснабжения и вытеснить из топливно-энергетического баланса значительный объем дефицитного газамазутного топлива.

Атомная энергетика не связана с наличием или отсутствием запасов полезных ископаемых, поэтому в прогнозах на будущее ей отводится определенное место. Однако ее развитие немыслимо без существенного улучшения радиационной защиты, повышения надежности и кардинального решения задач охраны окружающей среды при эксплуатации атомных установок.

Вопросы для повторения и самостоятельной проработки

1. По каким признакам классифицируют сырье химической промышленности?
2. Что такое вторичные материальные ресурсы?
3. С какой целью проводится комплексная переработка сырья?
4. Что такое обогащение сырья и зачем его применяют?
5. Для каких целей используются в химической технологии вода и воздух?
6. Что такое кругооборот воды в природе и каковы его основные элементы?
7. По каким признакам классифицируют природные воды?
8. По каким показателям определяют качество воды?
9. Составьте схему очистки природной воды.
10. Какова роль топлива и энергии в проведении технологических процессов?
11. Каковы основные виды энергетических ресурсов? Какие из них являются наиболее перспективными?
12. Перечислите возобновляемые и невозобновляемые энергетические ресурсы.
13. Что такое вторичные энергетические ресурсы? Как их классифицируют по виду энергии? Какова роль вторичных энергетических ресурсов в экономии топлива и энергии?
14. Какие способы применяют для эффективного использования вторичных энергетических ресурсов, в том числе и для получения холода?
15. Перечислите альтернативные способы получения энергии после исчерпания горючих ископаемых.
16. В чем состоит сущность энерготехнологии?
17. Составьте энерготехнологические схемы использования твердых, жидких и газообразных видов топлива.
18. Приведите примеры использования в энерготехнологических схемах теплоты химических реакций.
19. Приведите примеры использования в энерготехнологических схемах теплоты ядерных реакторов.
20. В чем заключается хемотермический метод передачи энергии на дальние расстояния?
21. Сформулируйте основные направления повышения эффективности использования сырьевых и топливно-энергетических ресурсов.

Химическая технология и охрана окружающей среды

Охрана окружающей среды есть комплексная система мероприятий, направленных на сохранение, рациональное использование и воспроизводство природных ресурсов, в том числе на сбережение видового многообразия (генофонда) флоры и фауны Земли, ее недр, водных ресурсов, атмосферного воздуха и, следовательно, на сохранение природных условий развития человеческого общества.

С середины XX в. воздействие человека на природу (антропогенный пресс), включая загрязнение таких жизненно важных для человека природных ресурсов, как атмосферный воздух, пресная вода и плодородная почва, запасы которых на планете ограничены, приобрело глобальный характер. Ежегодно из недр Земли извлекается более 100 млрд. т различных пород, топлива и выбрасываются в атмосферу сотни миллионов тонн оксидов углерода и азота, диоксида углерода и SO_2 , более 400 млн. т твердых частиц золы, сажи и пыли; сбрасывается в гидросферу около 600 млрд. т промышленных и бытовых стоков, около 10 млн. т нефти и нефтепродуктов; на разбавление сточных вод расходуется 40 % объема мировых ресурсов устойчивого речного стока; вносится в почву около 100 млн. т минеральных удобрений. В биосферу поступает до 50 % извлеченных из недр металлов, 30 % химического сырья, 67 % теплоты, вырабатываемой электростанциями. Ежегодно создаются сотни тысяч тонн не встречавшихся ранее в биосфере химических соединений, многие из которых не поддаются биологическому и физическому разрушению.

В настоящее время фактически происходят значительные спонтанные изменения в атмосфере, почве, воде, растительном и животном мире, а также во взаимосвязях между ними. Загрязнение биосферы разрушительно действует на ход биогеоценотического и генетического процессов даже вдали от очагов непосредственного загрязнения. Масштабы загрязнения биосферы столь велики, что естественные процессы метаболизма и разбавляющая способность атмосферы и гидросферы в ряде районов мира не в состоянии нейтрализовать вредное влияние хозяйственной деятельности человека. Вследствие загрязнения биосферы нарушаются сложившиеся в ходе длительной эволюции природные системы и связи в биосфере, подрывается способность природных комплексов к саморегуляции. Экологические нарушения проявляются в сокращении численности и видового разнообразия растений и животных, в снижении продуктивности рек, озер и морей, лесов и сельскохозяйственных угодий, деградации экосистем.

Охрана природы и рациональное использование природных ресурсов в условиях быстрого развития промышленности, транспорта, сельского хозяйства являются одними из важнейших государственных задач. Правовое регулирование общественных отношений по охране при-

роды осуществляется на основании Конституции СССР и законов «Основы земельного законодательства Союза ССР и союзных республик» (1968), «Основы законодательства Союза ССР и союзных республик о здравоохранении» (1969), «Основы водного законодательства Союза ССР и союзных республик» (1970), «Основы законодательства Союза ССР и союзных республик о недрах» (1975), «Основы лесного законодательства Союза ССР и союзных республик» (1977), «Об охране атмосферного воздуха» (1980) и «Об охране и использовании животного мира», (1980), а также постановлений ЦК КПСС и Совета Министров СССР «Об усилении охраны природы и улучшении использования природных ресурсов» (1972) и «О дополнительных мерах по усилению охраны природы и улучшению использования природных ресурсов» (1978), «О коренной перестройке дела охраны природы в стране» (1988).

В числе главных задач охраны природы и рационального использования природных ресурсов можно отметить:

- осуществление комплексного управления природоохранной деятельностью в стране, разработка и проведение единой научно-технической политики в охране природы и рациональном использовании природных ресурсов,

- государственный контроль за использованием и охраной земель, поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха, растительного (в том числе лесов) и животного мира (в том числе рыбных запасов), морской среды и природных ресурсов территориальных вод СССР, континентального шельфа и экономической зоны СССР, а также общераспространенных полезных ископаемых.

В указанных законах и постановлениях ЦК КПСС и Совета Министров СССР обращается особое внимание на необходимость разработки и внедрения процессов, обеспечивающих резкое сокращение потерь полезных ископаемых при их добыче и переработке, создания технологических схем и оборудования, снижающих вредные выбросы, оснащения всех источников вредных выбросов очистным оборудованием, сокращения как минимум до установленных предельных норм выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, водные объекты и почву.

Значительное место в реализации защитных мероприятий по охране окружающей среды принадлежит современной технологии очистки и утилизации всех выбросов и отходов.

В последние годы разрабатываются замкнутые системы водопотребления, малоотходные технологические процессы и безотходные производства, системы водо-, пыле- и газоочистки, процессы использования твердых, жидких и газообразных отходов в качестве вторичного сырья. Методы химической технологии широко применяют для охраны биосферы в черной и цветной металлургии, ядерной энергетике, нефтехимической, электронной и других отраслях народного хозяйства.

Существенным является также производство продукции, предназначенной для охраны окружающей среды. Это, в первую очередь, активные угли и другие адсорбенты, коагулянты, флокулянты, флотореаген-

ты, катализаторы, ионообменные смолы, различные фильтры, термо- и химически стойкие материалы и ткани, нейтрализующие добавки (щелочи, кислоты, известь и известковое молоко, кальцинированная сода) и иные реагенты и материалы, необходимые для очистки промышленных выбросов и стоков, добычи и обогащения полезных ископаемых, в гидрометаллургии и других технологических процессах. Например, насадки фильтрующих устройств для очистки отходящих газов изготовляют из полиэтилена, пропилена, пенополиуретанов и т.п. При температуре отходящих газов до 393 К применяется лавсан, до 473 К — полиамидные волокна (оксалон, финилон), до 573 К — стекловолокна. В агрессивных средах с повышенной кислотностью или щелочностью используются материалы на основе фторсодержащих волокон (тефлон, полифен). Одним из перспективных направлений работы по очистке сточных вод и газовых выбросов является широкое внедрение мембранных методов.

Вопросы охраны природы — важное направление международного сотрудничества. В 1948 г. создан Международный союз охраны природы и природных ресурсов. В 1972 г. Стокгольмская конференция ООН наметила общие принципы в области охраны природы; 28-я сессия Генеральной Ассамблеи ООН учредила «Программу ООН по окружающей среде» (ЮНЕП). С 1971 г. ЮНЕСКО осуществляет программу «Человек и биосфера». В 1979 г. МСОП (Международный Союз охраны природы и природных ресурсов) совместно с ЮНЕП и Всемирным фондом дикой природы выработал «Всемирную стратегию охраны природы». В 1981 г. Генеральная Ассамблея ООН по инициативе СССР приняла резолюцию «Об исторической ответственности государств за сохранение природы Земли для нынешних и будущих поколений».

Вопросы международного сотрудничества в области охраны окружающей среды нашли отражение в Заключительном акте Совещания по безопасности и сотрудничеству в Европе. СССР заключил соглашения об охране окружающей среды со всеми странами — членами СЭВ, а также с США, Францией, Швецией, Канадой, ФРГ, Англией, Ираком, Италией и др.

§ 1. Классификация промышленных загрязнений биосферы

Загрязнение биосферы — комплекс разнообразных воздействий человеческого общества на биосферу, приводящих к увеличению уровня содержания вредных веществ в биосфере, появлению новых химических соединений, частиц и чужеродных предметов, чрезмерному повышению температуры, шума, радиоактивности и т.п.

Источники загрязнения современного предприятия в зависимости от ситуации возникновения делят на эксплуатационные и аварийные. Эксплуатационные источники загрязнения в свою очередь включают три большие группы.

Первая группа объединяет источники загрязнений, возникающие в результате несовершенства технологии. Так, на нефтеперерабатыва-

ющем предприятии первая группа источников загрязнения воздуха связана с процессами каталитического крекинга (выжигание кокса), производства элементарной серы (дожиг остаточного сероводорода), производства битума (дожиг абгазов кубов окислителей), производства синтетических жирных кислот (дожиг газов омыления). Основными источниками загрязнения воды технологическими отходами являются: электрообессоливание нефти (вода с высоким содержанием солей и нефти); процессы щелочной сернокислотной очистки нефтепродуктов — сернисто-щелочные стоки; перегонка с водяным паром (стоки с содержанием нефтепродуктов); процессы алкилирования (кислые стоки); селективная очистка масел и др.

Вторую группу источников загрязнения составляет оборудование основных технологических цехов и вспомогательных производств. Загрязняющее действие оборудования не зависит от технологии процесса, а является результатом недостатков конструкции и специфики функционирования оборудования. В состав второй группы источников загрязнения входят: печи технологических установок, барометрические конденсаторы, резервуары хранения нефти и нефтепродуктов, градирни, нефтеловушки, пруды-отстойники, шламонакопители, насосы и компрессоры, оборудование факелов, сливноналивные эстакады, сушильные печи катализаторных фабрик, система циркуляции катализатора на установках каталитического крекинга. Группа оборудования — источников загрязнения — является самой многочисленной как по количеству точек-источников, так и по объему выделяемых загрязнений.

Третья группа источников загрязнения окружающей среды — результат низкой культуры эксплуатации оборудования. Загрязнения этой группы проявляются как в аварийных ситуациях, так и в условиях нормальной эксплуатации при низкой ответственности и квалификации кадров или недостатках организационного порядка. Причинами появления этой группы источников являются, например, утечки нефти и нефтепродуктов при отборе проб, переливы при заполнении резервуаров, переливы при наполнении цистерн на сливноналивных эстакадах, разгерметизация аппаратуры и арматуры из-за ее неисправности, спуск нефтепродуктов и реагентов в канализацию при аварийных ситуациях и при подготовке аппаратуры к ремонту.

Таким образом, вредные выбросы подразделяют на три группы:

- 1) технологические отходы, источниками которых служат процессы-загрязнители;

- 2) потери продуктов в результате несовершенства оборудования и низкой культуры его эксплуатации;

- 3) дымовые газы, образующиеся при сжигании топлива в печах технологических установок, при сжигании газов на факеле и др.

Удельный вес каждой группы загрязнителей в общем балансе вредных выбросов колеблется на разных предприятиях.

Промышленные загрязнения биосферы, как видно из приведенной ниже схемы их классификации, подразделяют на две основные группы:

материальные (т. е. вещества), включающие механические, химические и биологические загрязнения, и энергетические (физические) загрязнения.

К механическим загрязнениям относятся аэрозоли, твердые тела и частицы в воде и почве. Химические загрязнения — разнообразные газовые, жидкие и твердые химические соединения, вступающие во взаимодействие с биосферой. Биологические загрязнения — микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности — это качественно новый вид загрязнений, возникший в результате применения процессов микробиологического синтеза различных видов микроорганизмов (дрожжевых, актиномицетов, бактерий, плесневых грибов и др.).

К энергетическим загрязнениям относятся все виды энергии — тепловой, механической (вибрации, шум, ультразвук), световой (видимое, инфракрасное и ультрафиолетовое излучение), электромагнитные поля, ионизирующие излучения (альфа-, бета-, гамма-, рентгеновское и нейтронное) — как отходы разнообразных производств. Некоторые виды загрязнений, например радиоактивные отходы и выбросы, образующиеся при взрывах ядерных зарядов и авариях на атомных электростанциях и предприятиях, являются одновременно материальными и энергетическими.

Классификация промышленных загрязнений биосферы



Для снижения уровня энергетических загрязнений применяют, в основном, экранирование источников шума, электромагнитных полей и ионизирующих излучений, поглощение шума, демпфирование и динамическое гашение вибраций.

Источники загрязнения биосферы подразделяют на сосредоточенные (точечные) и рассредоточенные, а также непрерывного и периоди-

ческого действия. Загрязнения разделяют также на стойкие (неразрушаемые) и разрушаемые под действием природных химико-биологических процессов.

§ 2. Источники загрязнения атмосферы

Загрязнение воздушного бассейна происходит как естественным, так и искусственным путем. Загрязнение естественным путем — это пыльные бури, вулканическая деятельность, лесные пожары, унос капельной влаги с поверхности морей и океанов и т.д. В атмосферу при этом попадают как твердые, так и газообразные вещества.

Пыль, поднимаемая с поверхности земли, состоит из мелких частиц горных пород, почвы, остатков растительности и живых организмов.

При извержении вулканов в атмосферу вместе с газообразными продуктами, содержащими хлороводород, фтороводород, аммиак, хлор, оксид и диоксид углерода, диоксид серы, сероводород, водяные пары, выбрасывается пепел, частицы которого состоят в основном из кремнезема.

Капельный унос с поверхностей морей и океанов приводит к загрязнению атмосферы растворенными в воде солями кальция, магния, натрия, калия в виде микроскопических кристаллов.

В атмосфере помимо частиц неорганического происхождения содержатся в разных количествах мельчайшие микроорганизмы, грибки, бактерии, споры.

Естественное загрязнение атмосферы учитывается при определении общего уровня загрязнения воздушного бассейна.

Основными источниками искусственного загрязнения являются мощные тепловые электростанции, работающие на твердом, жидком или газообразном топливе, автотранспорт, а также предприятия черной и цветной металлургии.

Наиболее характерными выбросами предприятий черной и цветной металлургии являются пыль, диоксид серы, оксиды азота, оксид углерода, углеводороды.

Предприятия химической промышленности выбрасывают в атмосферу значительно меньше вредных веществ, но многообразие химических производств и их близкое расположение к населенным пунктам часто делают эти выбросы наиболее опасными, так как среди них имеется ряд особо вредных химических соединений, отличающихся высокой токсичностью, на которые установлены предельно допустимые концентрации (ПДК).

Все примеси, содержащиеся в газообразных отходах, по агрегатному состоянию подразделяют на взвешенные частицы (аэрозоли) твердых веществ — пыль, дым; жидкостей — туман и газо- и парообразные соединения.

Наиболее массовыми загрязнителями атмосферы являются диоксид серы, оксид углерода, оксиды азота, различные углеводороды и пыль. На их долю приходится до 85 % от общего количества вредных

веществ, выбрасываемых в воздушный бассейн. Так, при сжигании органического топлива из воздуха забирается большое количество кислорода, а выделяются диоксид углерода, водяной пар, вредные азотные, сернистые и другие соединения и зола. По имеющимся расчетам расход кислорода на сжигание всех видов топлива составлял в 1860 г. 1,3 млрд. т, в 1960 г. — 12 млрд. т, а к 2000 г. он может подняться до 57 млрд. т. В настоящее время за один год в мире сжигается до 1 млрд. т условного топлива и с продуктами сгорания выбрасывается в атмосферу более 400 млн. т твердых веществ (зола, сажи и пыли), около 150 млн. т диоксида серы, 300 млн. т оксида углерода, 50 млн. т оксидов азота, до 5 млн. т сероводорода и других вредных газов.

Токсичными выбросами в атмосферу предприятий химической промышленности являются органические растворители, амины, альдегиды, хлор и его производные, оксиды азота, синильная кислота, соединения фтора, диоксид серы, фосфор, ртуть, сероводород, сероуглерод, металлоорганические соединения и др. Значительные количества вредных веществ выбрасываются в атмосферу при производстве кислот, щелочей, удобрений, цемента, соды, аммиака, искусственных волокон, красителей, ядохимикатов, резиновых изделий, органических растворителей и т.п.

Диоксид серы окисляется кислородом воздуха до триоксида серы, который взаимодействует с парами воды и аммиаком, а образующиеся при этом серная кислота и сульфат аммония возвращаются на поверхность Земли вместе с атмосферными осадками. Использование двигателей внутреннего сгорания приводит к значительному загрязнению атмосферы оксидами азота, углеводородами и соединениями свинца.

Особый вид загрязнений воздушного бассейна представляют радиоактивные вещества, выделение которых возможно главным образом при испытаниях атомного и водородного оружия, а также авариях на атомных электростанциях.

§ 3. Состав, свойства и классификация сточных вод

Применение и получение в различных технологических процессах разнообразных химических продуктов (исходных, промежуточных и конечных) обуславливает образование сточных вод, загрязненных всевозможными органическими и неорганическими соединениями. Ниже приведены характерные загрязнения и их источники.

Источники загрязнения

Заводы по производству минеральных и неорганических солей

Заводы основного органического и нефтехимического синтеза

Заводы по производству синтетических смол, полимеров, синтетических волокон и т. п.

Состав загрязнения

Неорганические кислоты, щелочи, соли (фториды, сульфаты, фосфаты и др.)

Жирные кислоты, ароматические соединения, спирты, альдегиды и др.

Высокомолекулярные вещества, мономеры, частицы полимеров и др.

Нефтеперерабатывающие заводы, предприятия по термической переработке топлива

Нефтепродукты, масла и смолы, поверхностно-активные вещества и др.

Сточные воды — это чрезвычайно сложные многокомпонентные растворы, содержащие растворимые и нерастворимые вещества, агрессивные, токсичные, пожаро- и взрывоопасные. В сточных водах нередко содержатся вещества, обладающие резким неприятным запахом (сульфиды, дисульфиды, сероводород, меркаптаны и др.). Наличие в сточных водах взвешенных, способных к полимеризации и накипеобразованию веществ может приводить к засорению трубопроводов и коллекторов, а поверхностно-активных веществ — к интенсивному пенообразованию.

Согласно классификации, разработанной Л. А. Кульским, загрязняющие примеси по отношению к дисперсионной среде составляют четыре группы с общей для каждой из них физико-химической характеристикой.

К первой группе загрязнений относятся взвеси в воде нерастворимых веществ, степень раздробленности которых находится в пределах от тонких взвесей до крупных частиц (10^{-5} — 10^{-4} см и более).

Примеси второй группы представляют собой разные типы гидрофильных и гидрофобных коллоидных систем, высокомолекулярные вещества и детергенты с величиной частиц 10^{-5} — 10^{-6} см, способные в зависимости от условий менять свою агрегативность.

Загрязнения третьей группы — это молекулярные растворы в воде газов и органических веществ с величиной частиц 10^{-6} — 10^{-7} см.

Загрязнения четвертой группы — это ионные растворы электролитов, диссоциирующих в воде и имеющих величину частиц менее 10^{-7} см.

Для каждой группы подобран определенный комплекс методов очистки сточных вод. Как фазово-дисперсное состояние сточных вод, так и их температура колеблются в широких пределах. Весьма различны также режимы образования и сброса сточных вод. Многие технологические процессы характеризуются периодическим образованием и залповыми сбросами сточных вод.

Сточные воды, образующиеся в технологических процессах, классифицируют по происхождению и свойствам.

Реакционные воды характерны для реакций, протекающих с образованием воды; они загрязнены как исходными веществами, так и продуктами реакции. Очистка этих вод обычно является серьезной проблемой.

Во многих видах сырья (например, в угле, нефти, сланцах) содержится свободная или связанная вода. В процессе технологической переработки она загрязняется различными веществами. Так, угли Канско-Ачинского бассейна содержат до 40 % влаги, которая в результате термической переработки углей загрязняется фенолами и другими органическими веществами.

При использовании воды в технологических процессах для промывания сырья и продуктов образуются промывные воды. Качество получаемых продуктов часто определяется тщательностью промывания.

Маточные водные растворы образуются в процессах получения или переработки продуктов в водных средах. Так, в результате суспензионной полимеризации стирола в водной среде образуются сточные воды, загрязненные стиролом, частицами полимеров, стабилизатором суспензии и т.п. В процессе кристаллизации из раствора образуются сточные воды, загрязненные минеральными веществами и др.

При использовании воды в качестве экстрагента или абсорбента образуются водные экстракты и абсорбционные жидкости, содержащие значительные концентрации химических веществ. Особенно в больших количествах абсорбционные жидкости образуются при мокрой очистке газов (в скрубберах, пенных и других абсорбционных аппаратах и устройствах).

Охлаждающие воды используют на химических предприятиях для охлаждения продуктов и аппаратов. Воды, не соприкасающиеся с технологическими продуктами, используются в системах оборотного водоснабжения.

Другие виды сточных вод образуются при работе вакуум-насосов, барометрических конденсаторов смешения, при гидрозолоудалении, конденсации паров воды, а также после мытья оборудования, тары, помещений и др.

Атмосферные осадки на территории, прилегающей к химическим предприятиям, также могут быть загрязнены химическими веществами.

Все сточные воды выводятся с территории химических предприятий по канализационной сети закрытых трубопроводов и каналов. При этом во избежание смешения сточных вод разных составов, как правило, применяется полная раздельная система их канализации.

Обычно в самостоятельные потоки выделяются следующие виды сточных вод: незагрязняющиеся в процессе производства (после охлаждения аппаратуры, некоторые конденсаты и т.п.); коррозионно-активные (кислые и щелочные); высокоминерализованные; загрязненные органическими веществами; содержащие ценные компоненты, извлечение которых экономически целесообразно; содержащие нефтепродукты и масла; содержащие дурнопахнущие, особо токсичные, пожаро- или взрывоопасные примеси; дождевые воды; бытовые воды и др.

Значительные объемы воды потребляются не только в процессах химической технологии, но и в химическом машиностроении, так же как и в других отраслях машиностроительного комплекса, где при изготовлении машин и аппаратов вода участвует во многих вспомогательных операциях (отмывка, обезвоживание, травление, нанесение химических, гальванических и лакокрасочных покрытий, охлаждение

с помощью эмульсий, смазка при прокатке и прессовании и т.д.). Сточные воды машиностроительных заводов характеризуются содержанием слаборазлагающихся поверхностно-активных веществ, фосфатов, органических веществ (бензина, трихлорэтана, тетрахлорида углерода и др.), солей тяжелых металлов и других соединений.

Для сокращения водопотребления и уменьшения загрязнения водоемов на машиностроительных заводах также применяют замкнутые водооборотные циклы. Такие циклы создают с помощью локальных водоочистных систем, основанных на электрохимических, ионообменных и других современных методах очистки вод и на утилизации их компонентов.

§ 4. Очистка промышленных выбросов

Выбор методов очистки промышленных выбросов и аппаратное оформление этих методов зависят от состава, свойств, концентрации загрязняющих веществ и требуемой степени очистки.

Степень очистки газа или жидкости (в %) определяется по формуле

$$\eta = \frac{c_1 - c_2}{c_1} 100,$$

где c_1 и c_2 — концентрация загрязняющего вещества до и после очистки.

Образующиеся промышленные выбросы представляют собой гетерогенные и гомогенные системы, содержащие твердые, жидкие или газообразные органические и неорганические вещества. К гетерогенным относятся системы газ — твердое, газ — жидкость, жидкость — твердое, малорастворимые друг в друге жидкость — жидкость. К гомогенным относятся системы: газ — газ и взаиморастворимые жидкость — жидкость.

В химической технологии широко применяют механические, химические (реагентные), физико-химические, физические, биохимические и термические методы очистки.

Механические методы очистки основаны на использовании различия плотностей дисперсионной и дисперсной фаз (осаждение) или выделения твердой или жидкой фазы на пористой перегородке (фильтрование). Эти методы используют для очистки сточных вод от взвешенных веществ и отходящих газов от аэрозолей.

К важнейшим способам осаждения относятся:

осаждение под действием силы тяжести, или отстаивание, которое применяется для разделения пылей, суспензий и эмульсий. Однако этот процесс характеризуется малой скоростью осаждения и не обеспечивает извлечения тонкодисперсных частиц. Он используется преимущественно для частичного разделения неоднородных смесей;

осаждение под действием центробежной силы, являющееся наиболее эффективным способом разделения пылей, суспензий и эмульсий, а также паро(газо)-жидкостных систем. Центробежная сила может быть

создана вращающимся потоком неоднородной смеси в неподвижном аппарате (циклоны и гидроциклоны) или путем вращения рабочего органа аппарата с находящейся в нем неоднородной смесью (отстойные центрифуги).

Фильтрация обеспечивает почти полное освобождение жидкостей или газов от взвешенных частиц, которые отлагаются в виде осадка на фильтре или в самом фильтре и постепенно забивают его поры. Соответственно различают фильтрацию с отложением осадка и фильтрацию с забивкой пор фильтра. Движущей силой процесса фильтрации является разность давлений перед фильтром и после него. Она может создаваться путем подачи разделяемой смеси под давлением (фильтры давления), создания разрежения за фильтровальной перегородкой (вакуум-фильтры) или за счет центробежной силы (фильтрующие центрифуги). В качестве фильтрующих материалов используют хлопчатобумажные, шерстяные, стеклянные и синтетические ткани, проволочные сетки, пористые металлы, керамику и металлокерамику, а также сыпучие материалы (уголь, песок, гравий, диатомит и др.). Для улавливания субмикронных частиц из газовзвесей применяют волоконные фильтры, наполненные термостойкой стеклянной бумагой.

Химическими (реагентными) методами очистки являются нейтрализация кислот и щелочей, перевод ионов в малорастворимые соединения, соосаждение неорганических веществ, окисление, восстановление, электролиз, гидролиз и каталитическое окисление. Эти методы применяют главным образом для обезвреживания и удаления примесей неорганических соединений.

Физико-химические методы включают флотационные, экстракционные, электрохимические и сорбционные методы, дистилляцию и ректификацию, обратный осмос и др. К числу сорбционных методов относятся абсорбция, адсорбция и ионный обмен. Перечисленные физико-химические методы, кроме абсорбции, применяют для очистки сточных вод от мелкодисперсных, коллоидных и растворенных веществ.

Абсорбцию, а также адсорбцию широко используют для очистки газов от паро- и газообразных вредных веществ.

Физические методы включают осаждение в электрическом и магнитном полях, акустическую коагуляцию, выпаривание сточных вод и др. Электрическое поле широко применяют в электрофильтрах для осаждения твердых и жидких частиц из газов. Магнитное поле используют для селективного извлечения из суспензий частиц, обладающих магнитными свойствами (ферромагнитные частицы, железосодержащие шламы и др.). Акустическая коагуляция происходит при облучении ультразвуком газов, содержащих пыли, дымы и туманы. Возникающее при этом агрегирование частиц интенсифицирует процесс их осаждения.

Биохимические методы применяют для очистки сточных вод. Они основаны на биохимическом окислении органических и некоторых неорганических веществ в результате жизнедеятельности

микроорганизмов. В технике очистки используют **аэробный метод** — при непрерывном притоке кислорода воздуха и **анаэробный** — в отсутствие кислорода. При этом аэробный способ более универсален и распространен. Он позволяет достигнуть максимальной скорости биологического окисления и максимальной эффективности обезвреживания примесей.

Термические методы очистки твердых, жидких и газообразных примесей заключаются в окислении содержащихся в них токсичных органических веществ кислородом воздуха при высокой температуре до нетоксичных соединений. Термическое обезвреживание отходов производства осуществляется чаще всего путем их сжигания при температуре 1123—1253 К.

§ 5. Очистка отходящих газов химических производств

Методы очистки газов обуславливаются физико-химическими свойствами примесей, их агрегатным состоянием, дисперсностью, химическим составом и концентрацией.

Снижение выброса вредных веществ в атмосферу возможно при внедрении новых прогрессивных технологических процессов, лучшей герметизации технологического оборудования, увеличении единичной мощности агрегатов, разработке новых видов катализаторов, абсорбентов, конструировании более эффективных типов массообменных устройств, аппаратов пыле- и газоочистки.

Очистка от аэрозолей. Для очистки отходящих газов от аэрозолей используют, в основном, механические и физические методы.

Механические методы очистки делят на сухие и мокрые. К сухим относят: гравитационное, инерционное и центробежное осаждение пыли в различного типа осадительных камерах, жалюзийных пылеосадителях и циклонах, фильтрацию через тканевые и волоконные фильтры.

Мокрые методы являются универсальными для очистки газа от частиц пыли, дыма и тумана. Они основаны на промывании газа жидкостью (водой) в аппаратах мокрой очистки: башнях с насадкой, орошаемых циклонах, пенных аппаратах, скрубберах Вентури и др. Высокой эффективностью улавливания частиц отличаются пленочные аппараты (пыле- и золоулавливание пленками жидкости, сепарация брызг в тарельчатых и ректификационных аппаратах с двумя зонами контакта фаз).

На рис. 12.1 представлены схемы основных способов мокрого пылеулавливания. В зависимости от формы контактирования фаз способы мокрой пылеочистки можно условно разделить на три вида: улавливание в объеме (слое) жидкости (рис. 12.1, а), улавливание пленками жидкости (рис. 12.1, б), улавливание распыленной жидкостью в объеме газа (рис. 12.1, в).

При объемно-жидкостном способе поток запыленного газа пропускают через определенный объем жидкости. Для этой цели исполь-

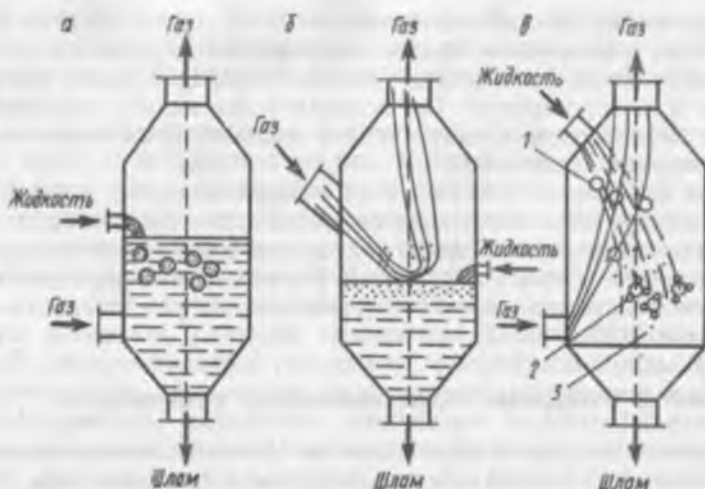


Рис. 12.1. Схема основных способов мокрого пылеулавливания:
а — в объеме жидкости; б — пленками жидкости; в — распыленной жидкостью; 1 — пузырьки газа; 2 — капли жидкости; 3 — твердые частицы

зуют пенные пылеуловители с провальными тарелками (тарельчатые скрубберы, эффективность которых может достигать 90—95 % при улавливании частиц размером 2 мкм и более. На рис. 12.2 представлен тарельчатый скруббер.

При улавливании пыли пленками жидкости контакт газа и жидкости происходит на границе двух сред без перемешивания. Особую роль в захватывании твердых частиц играют тонкие пленки жидкости, образующиеся на поверхностях конструктивных элементов. К этой группе устройств относятся скрубберы с насадкой, мокрые циклоны, ротоклоны и т.п. На рис. 12.3 показана схема пылеуловителя вентиляционного мокрого (ПВМ). Аппарат состоит из корпуса 1, в нижней части которого налита вода, двух неподвижных перегородок 2 и 4, одна из которых частично опущена в воду, а другая расположена над ее поверхностью, водоотбойника 3, каплеуловителя 5 и вентилятора 6. Аппарат снабжен устройствами для регулирования уровня воды, а также для взмучивания накапливающегося шлама.

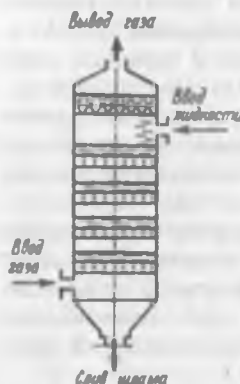


Рис. 12.2. Тарельчатый скруббер

Улавливание пыли распыленной жидкостью основано на том, что орошающая жидкость вводится в запыленный объем (поток) газа в распыленном или дисперсном виде. Распыление орошающей жидкости может про-

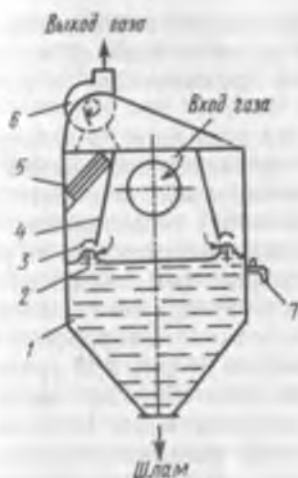


Рис. 12.3. Пылеуловитель ПВМ:

1 — корпус; 2, 4 — перегородки; 3 — водоотбойник; 5 — пылеуловитель; 6 — вентилятор; 7 — устройство для регулирования уровня воды

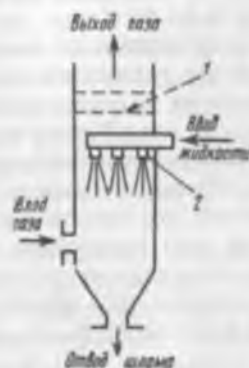


Рис. 12.4. Полный форсуночный скруббер:

1 — каплеуловитель; 2 — форсунка

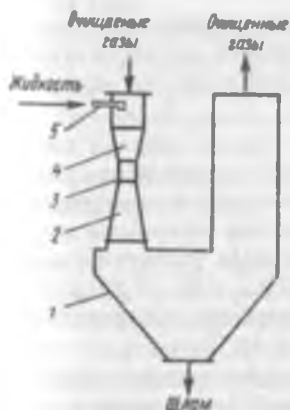


Рис. 12.5. Скруббер Вентури:

1 — каплеуловитель; 2 — диффузор; 3 — горловина; 4 — кппфузор; 5 — устройство для подачи воды

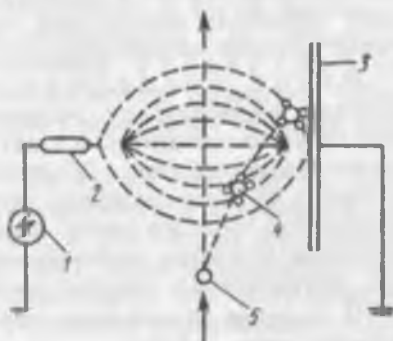


Рис. 12.6. Схема электрического осаждения пыли:

1 — источник электропитания; 2 — коронирующий электрод; 3 — осадительный электрод; 4 — ион газа; 5 — частицы пыли

изводиться с помощью форсунок под давлением либо за счет энергии самого потока газа. Первый способ распыления используется в полых скрубберах, второй — в турбулентных промывателях и скрубберах Вентури (рис. 12.4 и 12.5).

Физические методы — это осаждение в электрическом поле и акустическая коагуляция. Метод электростатической очистки основан на зарядении взвешенных частиц аэрозоля в поле высокого напряжения и осаждения их на заземленных осадительных электродах. Схема электрического осаждения пыли представлена на рис. 12.6. Установки электроочистки газов (электрофилтры) являются наиболее эффективными и универсальными из всех аппаратов газоочистки. Их основными достоинствами являются: возможность обработки больших объемов газа (миллионы кубических метров в час) при сравнительно малых гидравлических сопротивлениях (60—250 Па); высокая степень очистки (90—99,95 %); малые энергетические затраты (0,06—0,12 кВт·ч на 1000 м³ очищаемого газа); возможность полной автоматизации.

Электрофилтры широко используют для осаждения твердых и жидких частиц из газов в широком диапазоне размеров аэрозолей. Они применяются при температурах 253—773 К в условиях воздействия различных коррозионных сред и работают как под разрежением, так и под давлением очищаемых газов.

Процесс очистки газов от мелкодисперсной пыли или тумана можно интенсифицировать методом акустической коагуляции. Метод основан на агрегировании мелких аэрозольных частиц (сажи, тумана серной кислоты, дыма) при воздействии на очищаемый газ звуковым или ультразвуковым облучением.

Очистка от парообразных и газообразных соединений. Очистка газов от парообразных и газообразных соединений осуществляется методами абсорбции жидкостями, адсорбции твердыми поглотителями, а также методом каталитического окисления.

Метод абсорбции жидкостью основан на избирательной растворимости вредных примесей (физическая абсорбция) или на их взаимодействии с активными компонентами жидкого поглотителя (хемосорбция). Абсорбция жидкостями применяется для извлечения из газов диоксида серы, сероводорода и других сернистых соединений, оксидов азота, паров кислот (HCl, HF, H₂SO₄), оксида и диоксида углерода, разнообразных органических соединений (фенолы, формальдегид, летучие растворители и др.).

В качестве абсорбентов, используемых для очистки газов, применяются вода, растворы аммиака, щелочей, суспензии гидроксидов кальция, оксидов марганца и магния, сульфата магния, этаноламины, масла и др. Абсорбционная очистка является циклическим процессом. При физической абсорбции регенерацию абсорбента осуществляют нагреванием и снижением давления, приводящим к десорбции и концентрированию примесей. Большинство хемосорбционных процес-

ов обратимо, что также позволяет изменением температуры и давления регенерировать абсорбент.

Абсорбционная очистная аппаратура аналогична рассмотренной выше аппаратуре для мокрого улавливания аэрозолей.

Адсорбция твердыми поглотителями основана на избирательном поглощении определенных компонентов из парогазовой смеси с помощью адсорбентов, представляющих собой твердые зернистые материалы с большой удельной поверхностью. В процессах адсорбционной очистки может протекать как физическая адсорбция, так и хемосорбция. В качестве сорбентов применяют активированный уголь, силикагель, алюмогель, природные и синтетические цеолиты (молекулярные сита).

Основные требования к промышленным сорбентам — высокая поглотительная способность, избирательность (селективность), термическая устойчивость, длительная служба без изменения структуры и свойств поверхности, возможность легкой регенерации. Адсорбционными методами извлекают в основном органические соединения, в первую очередь токсичные, а также пары ртути.

Адсорбционная очистка газов осуществляется в полочных реакторах периодического действия. Наиболее перспективными являются процессы адсорбции в кипящем слое сорбента. Регенерацию сорбента проводят нагреванием (выжиганием органических веществ), пропуская через перегретого пара, воздуха, инертного газа (азота).

Каталитические методы очистки газов основаны на реакциях в присутствии твердых катализаторов. В результате каталитических реакций примеси, содержащиеся в газе, превращаются либо в экологически безвредные соединения, либо в соединения, легко удаляемые из газа.

Каталитический метод применяют для окисления при низких температурах токсичных органических соединений, а также оксида углерода, оксидов азота, диоксида серы, сероводорода и др. Очистку газов на адсорбентах-катализаторах называют адсорбционной каталитической. Каталитические методы позволяют утилизировать реакционную теплоту, что делает возможным создание энерготехнологических схем.

Термические методы используют для очистки газов, содержащих спирты, эфиры, кетоны, алифатические и ароматические углеводороды, органические кислоты и т. п. Эти методы обезвреживания газовых выбросов применяют в случаях, когда возвращение органических соединений в производство невозможно или нецелесообразно. Обезвреживание производится в установках термического сжигания при температуре 923—1173 К и времени пребывания газа в реакционной зоне 0,5—0,7 с. Производительность установок по очищаемому газовому потоку составляет 2—25 тыс. м³/ч, степень очистки достигает 95 %.

Если концентрация горючих органических примесей близка к нижнему пределу воспламенения, применяют факельное сжигание. Если

же концентрация примесей меньше нижнего предела воспламенения, необходимое количество теплоты обеспечивается подводом горючего газа и его сжиганием в очищаемом газе. Горючие газы проходят затем через систему утилизации теплоты, что позволяет значительно уменьшить расход топлива.

В ряде случаев используют установки термokatалитического сжигания. Они работают при температурах 533—813 К. Степень обезвреживания токсичных веществ в этих установках составляет более 95 %.

§ 6. Основные направления научно-технического прогресса в области охраны воздушного бассейна

Научно-технический прогресс выдвигает ряд новых задач в области охраны воздушного бассейна.

Важным направлением является совершенствование систем полной очистки отходящих газов и воздуха от твердых частиц повышенной летучести и различного физико-химического состава с последующей утилизацией осажденных веществ, а также систем конденсации и улавливания органических веществ с их селективным выделением и возвращением в производственный цикл или превращением в товарную продукцию. Необходимо улучшить работу установок по обезвреживанию и нейтрализации токсичных компонентов в отходящих газах с получением теплоты или товарной продукции.

В широких масштабах ведется разработка технологических процессов и оборудования, позволяющих уменьшить до минимума объем образующихся газообразных, парообразных и пылевидных продуктов, пригодных для последующей утилизации. Проводится проектирование технологических процессов конденсации, улавливания и превращения вредных веществ с низкой концентрацией, содержащихся в отходящих газах химических производств, при наличии пыли и других соединений в относительно больших количествах. Разрабатываются новые процессы очистки отходящих газов от примесей с применением жидкостных абсорбентов, позволяющих снизить энергозатраты, расход абсорбента и обеспечить выделение извлекаемых соединений с последующим получением товарной продукции.

Много внимания уделяется конструированию высокоэффективного оборудования, позволяющего обеспечить максимально возможное улавливание аэрозолей и очистку газов от примесей, оборудования по использованию теплоты отходящих газов для производственных и коммунальных целей. Решение задач охраны воздушного бассейна связано также с созданием систем автоматизированного управления процессами, позволяющих обеспечить оптимальный расход воздуха и газообразного сырья и оптимальный режим эксплуатации пылегазоочистных устройств. Снизить расход энергии, материалов и сырья на предприятиях позволяют замкнутые воздухо- и газооборотные системы.

Применение новых видов материалов (катализаторов, сорбентов, фильтровальных тканей и т.п.) обеспечивает более высокую степень очистки отходящих газов и улавливание ценных компонентов (при наличии технологических процессов регенерации или переработки указанных материалов в товарную продукцию после окончания срока эксплуатации или выхода из строя).

Изучаются возможности применения для очистки отходящих газов и воздуха новых физико-химических процессов, основанных на достижениях фундаментальных научных исследований. Очень важной задачей является изучение и применение абсорбентов, образующих нестойкие химические соединения с основными загрязнителями атмосферы. Целесообразны исследования гибридных методов, сочетающих преимущества физической абсорбции с хемосорбцией в одной стадии очистки, с тем чтобы сделать очистку эффективной при максимально широком интервале концентраций кислых газов. Особые перспективы заключены в поиске катализаторов, открывающих возможность одновременной очистки выбросов и от диоксида серы, и от оксидов азота.

§ 7. Очистка сточных вод химических производств

К жидким отходам относятся загрязненные растворители, различные фильтраты, скрубберные жидкости, кубовые остатки, отработанные кислоты, масла и органические теплоносители, сточные воды и т.п.

Жидкие отходы представляют собой гомогенные (растворы) или гетерогенные (эмульсии и суспензии) системы. Собственно растворы в свою очередь можно разделить на две группы, в какой-то мере предопределяющие методы их переработки: органические жидкости с растворенными в них веществами и водные растворы.

Очистку сточных вод химических производств осуществляют механическими, физико-химическими, биохимическими и термическими методами. Сущность этих методов описана в § 4. Ниже приведена классификация основных методов очистки сточных вод по фазодисперсной характеристике и химическому составу примесей.

Выбор схемы очистки сточных вод зависит от многих факторов. Она должна обеспечивать минимальный сброс сточных вод в водоем, максимальное использование очищенных сточных вод в технологических процессах и схемах оборотного водоснабжения, более полное извлечение ценных примесей.

Для очистки сточных вод применяют три основных типа очистных сооружений: локальные (цеховые), общие (заводские) и районные или городские. На химических предприятиях применяют в основном локальные и общие очистные сооружения. Районные или городские очистные сооружения предназначены для очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод района.

Классификация основных методов очистки сточных вод

СТОЧНАЯ ВОДА

ОЧИСТКА ОТ СУШЕДИМЫХ И ЭМУЛЬГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЕЙ

Механическая очистка от грубодисперсных примесей

- Отстаивание
- Фильтрация
- Фильтрование
- Осаждение в вязком слое осадка
- Центрифугальные методы

Очистка от мелкодисперсных и коллоидных примесей

- Коагуляция
- Флокуляция
- Электрические методы

Очистка от минеральных примесей

- Дистилляция
- Ионный обмен
- Обратный осмос, ультрафильтрация
- Электрические методы
- Замораживание
- Реагентные методы

Очистка от органических примесей

- Регенеративные методы
 - Экстракция
 - Ректификация
 - Абсорбция
 - Ионная флотация
- Деструктивные методы
 - Биологическое окисление
 - Жидкофазное окисление
 - Парофазное окисление
 - Озонирование
 - Хлорирование
 - Радиационное окисление
 - Электрохимическое окисление

Очистка от газов

- Отдувка
- Нагрев
- Реагентные методы

ОЧИСТКА ОТ РАСТВОРЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ

УСТРАНЕНИЕ ИЛИ УНИЧТОЖЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ

- Устранение
 - Закачка в скважины
 - Захоронение
 - Закачка в глубинную морю
 - Термическое уничтожение

Механические методы очистки включают в основном отстаивание, осветление и фильтрование. Они используются для удаления крупнодисперсных взвесей.

Физико-химические методы применяют для очистки сточных вод от мелкодисперсных, коллоидных и растворенных веществ. К числу этих методов относятся: флотация, дистилляция, ректификация, абсорбция, ионный обмен, обратный осмос и др.

Флотация широко применяется для осветления сточных вод, загрязненных легкими и высокодисперсными взвесями. Принцип флотации заключается в том, что диспергированные в суспензии пузырьки воздуха прилипают к частицам взвеси и всплывают вместе с ними на поверхность жидкости, образуя над ней пену. При этом в пенный слой помимо твердых взвесей переходят многие эмульсии, а также растворенные в сточных водах поверхностно-активные вещества разных классов.

Мелкодисперсные и коллоидные частицы, а также низкоконцентрированные эмульсии удаляют из сточных вод с помощью коагулянтов и флокулянтов. В качестве коагулянтов используют чаще всего $Al_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$, как раздельно, так и в смеси. В последнем случае процесс коагуляции протекает в более широком интервале pH и температур. Повышение эффекта коагуляции достигается при добавлении флокулянтов (полиакриламида, активной кремниевой кислоты и др.). Добавление флокулянтов ускоряет образование хлопьев, улучшает их структуру и повышает эффективность осветления воды.

Растворимые неорганические соединения удаляют из сточных вод с использованием различных ионных процессов: перевод в малодиссоциированные соединения (нейтрализация, комплексообразование), фиксация на твердой фазе ионитов (H- и Na-катионирование, OH-анионирование), сепарация изменением фазового состояния воды с переводом ее в парообразное состояние (дистилляция) или в твердую фазу (вымораживание, гидратообразование), перераспределение ионов в жидкой фазе (экстракция, обратный осмос), разделение ионов в электрическом поле и т.п. Чаще всего установками для осуществления этих процессов дополняют основные очистные сооружения.

Растворенные в сточных водах газы и молекулярно-растворимые органические вещества удаляются с помощью активного угля, применение которого основано на том, что растворенные в воде примеси вступают в молекулярное взаимодействие с высокоразвитой поверхностью угля и более или менее прочно на ней закрепляются. На углях хорошо сорбируются малорастворимые в воде соединения.

Биохимические методы очистки сточных вод применяют для обработки стоков, содержащих органические вещества в растворенном или тонкодисперсном виде. Некоторые микроорганизмы способны перерабатывать и неорганические соединения углерода, азота, фосфора, калия и других элементов.

Биохимическая очистка производится в аэробных и анаэробных условиях. В основном используют аэробные условия, а анаэробные применяют преимущественно для сбраживания осадков и в ряде случаев для денитрификации сточных вод.

В процессе биохимической очистки сточных вод часть окисляемых микроорганизмами веществ используется в процессе биосинтеза (образование биомассы — активного ила или биопленки), а другая часть превращается в безвредные продукты окисления: воду, CO_2 , N_2 и др.

Биоочистные сооружения разделяют на две группы: сооружения, очистка в которых протекает в условиях, близких к естественным (поля орошения и фильтрации, биологические пруды), и сооружения, очистка в которых происходит в искусственно созданных условиях (биофильтры, аэротенки, аэрофильтры, метатенки).

Недостатками биохимических методов являются: высокие капитальные затраты; малая скорость окислительных процессов, для завершения которых необходимы большие объемы очистных сооружений; высокая чувствительность к изменению температуры и концентрации примесей; токсичное действие на микроорганизмы ряда органических и неорганических соединений. Так, фенол, формальдегид, эфиры и кетоны вызывают денатурацию белков протоплазмы или разрушают оболочку клеток. Особенно токсичны соли тяжелых металлов (Hg , Sb , Pb , Cr , Cd , Co , Ni , Zn , Cu , Fe) и некоторые неорганические соли, присутствующие в сточных водах в больших количествах.

Ряд характерных для химических производств соединений (нитробензол, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, хлорбензол, триглицевые алкилбензолсульфонаты, диэтиловый эфир, циклогексан, гидрехинон и др.) практически не разрушаются микроорганизмами.

Растворенные органические соединения удаляют из воды регенерационными (перегонка, экстракция, адсорбция, ректификация, ионный обмен, обратный осмос и ультрафильтрация, флотация и др.) и деструктивными (огневое обезвреживание, жидкофазное окисление, термokatалитическое окисление в паровой фазе, озонирование) методами.

Регенерационные методы позволяют не только обезвреживать сточные воды, но и извлекать из них ценные примеси. Создание химических комплексных безотходных производств повышает значение и перспективы использования этих методов очистки сточных вод.

Деструктивные методы применяют в случае невозможности или экономической нецелесообразности извлечения примесей из сточных вод.

Для ликвидации бактериального загрязнения сточных вод применяют их обеззараживание (дезинфекцию).

§ 8. Создание водооборотных циклов

Водооборотные циклы технологических систем отдельных производств, цехов предприятий и целых промышленных комплексов являются одним из главных направлений охраны и рационального использования

ния водных ресурсов. В этих циклах осуществляется многократное использование воды без выбросов загрязненных стоков в водоемы, а расходование свежей воды и восполнение ее связаны только с необходимыми технологическими превращениями и естественной убылью (испарение, брызгоунос и т.п.).

В настоящее время применяют три основные схемы водооборотных циклов (рис. 12.7). При этом вся вода в процессе производства может только нагреваться либо только загрязняться или нагреваться и загрязняться одновременно. В первом случае ее охлаждают в градирне или другом аппарате (рис. 12.7, а), во втором — подвергают очистке (рис. 12.7, б), а в третьем — очищают и охлаждают (рис. 12.7, в), после чего она вновь поступает в производство.

В процессе многократной циркуляции вода оборотных систем нагревается, охлаждается, частично упаривается, аэрируется, минерализуется, может становиться менее стабильной, более коррозионно-активной, способной к отложениям минеральных солей и бактериологическим образованиям.

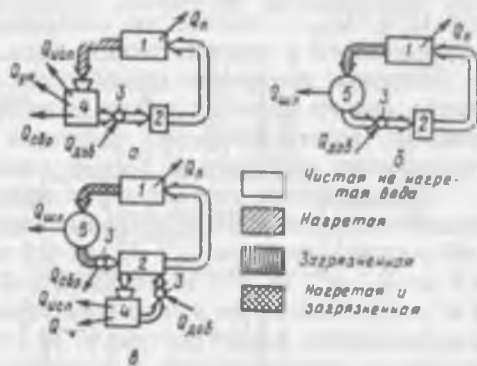


Рис. 12.7. Схема оборотного водоснабжения:

а — с охлаждением оборотной воды; б — с очисткой и охлаждением оборотной воды; в — с очисткой и охлаждением оборотной воды; 1 — предприятие; 2 — на согреваемая; 3 — камера; 4 — градирня; 5 — очистные сооружения; потери воды: Q_{исп} — производственные; Q_{ун} — на испарение при охлаждении; Q_{ун} — на унос из охладителя; Q_{сб} — на сброс из системы для освежения последней (продукта); Q_{сб} — на сброс со шламом; Q_{доб} — количество воды, добавляемой в систему

Основными ионами, которые могут приводить к отложениям минеральных солей в системах циркуляционного водоснабжения, являются анионы HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , а также катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} . Наиболее часто встречающийся компонент солевых отложений — CaCO_3 . Предотвратить отложение карбонатов можно подкислением воды H_2SO_4 или HCl , ее рекарбонизацией, действием полифосфатов (NaPO_3)₆ и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, органических фосфатов и др. Для предотвращения (уменьшения) коррозии труб и теплообменного оборудования в воду добавляют ингибиторы коррозии полифосфаты, ингибиторы на основе хромато-цинковых смесей и др. Для предупреждения обрастания оборудования бактериями воду в основном хлорируют (содержание Cl_2 до 5 мг/л), а иногда озонируют.

Требования к качеству воды в системах водооборотных циклов устанавливаются для каждого технологического процесса. Чаще всего водооборотные циклы используют для охлаждения. Специальные водооборотные системы, использующие очищенную воду в том же или другом технологическом процессе, применяют пока реже. Например, та-

кие системы применяются в производстве ацетилена, при получении аммиака, в нефтехимической промышленности, при газификации сланцев и бурого угля и др.

Критерием эффективности водооборотного цикла на предприятии является коэффициент использования воды:

$$K = \frac{Q_3 - Q_{сб}}{Q_3}.$$

где Q_3 и $Q_{сб}$ — количества забираемой из источника свежей воды и сбрасываемой в водоем сточной воды.

Широкое внедрение водооборота в химико-технологические процессы, замена водяного охлаждения воздушным, а также совершенствование технологических процессов — основные мероприятия для сокращения потребления воды в химической промышленности.

Осуществление этих мероприятий позволило значительно сократить водопотребление в ряде основных производств, например на 1 т слабой азотной кислоты — с 10 до 0,3 м³, на 1 т серной кислоты — с 5,3 до 3,1 м³, на 1 т экстракционной фосфорной кислоты — с 77 до 3 м³ и т. д. Повторное использование воды в промышленном бессточном водоснабжении может достичь 97 %, что позволит резко сократить потребление свежей речной и артезианской воды.

Существенно повышает кратность циркуляции оборотных вод их комплексная подготовка — очистка от взвесей, реагентная обработка для уменьшения коррозии аппаратуры и подавления деятельности бактерий. В производство возвращаются и очищенные сточные воды. В производственном объединении «Киришинефтеоргсинтез», например, в водооборот возвращаются все стоки, а на уфимском и лисинчанском нефтеперерабатывающих заводах — все нейтральные стоки.

На рис. 12.8 приведена схема водоснабжения и канализации нефтеперерабатывающего завода топливного профиля, работающего без сброса сточных вод.

На этом заводе используют аппараты воздушного охлаждения. Очистка от сернистых соединений осуществляется регенерируемыми реагентами, исключая очистку авиакеросина, которая производится щелочью. Сточные воды подаются на очистку I и II систем. Для очистки сточных вод электрообессоливающей и обезжелезивающей установки (ЭЛОУ) используют термическое обессоливание. Сернисто-щелочные сточные воды после обезвреживания на установке карбонизации направляют вместе со стоками ЭЛОУ также на термическое обессоливание. Полученный обессоленный конденсат направляется на биологические очистные сооружения, а остаток после выпаривания поступает на переработку с целью выделения хлорида натрия. Пополнение систем оборотного водоснабжения осуществляется очищенными сточными водами. Постоянный солевой состав воды поддерживается за счет вывода части воды на установку термического обессоливания и возврата в систему оборотного водоснабжения обессоленного конденсата.

На основании анализа показателей работы отдельных нефтеперерабатывающих заводов и соответствующих расчетов выработаны мероприятия, осуществление которых на всех нефтеперерабатывающих заводах может сделать переработку нефти малоотходной и безотходной технологией. К таким мероприятиям прежде всего следует отнести: значительное сокращение сброса сточных вод, в перспективе полное; максимальное оснащение резервуаров плавающими крышами; замена барометрических конденсаторов смешения; оптимизацию фи-

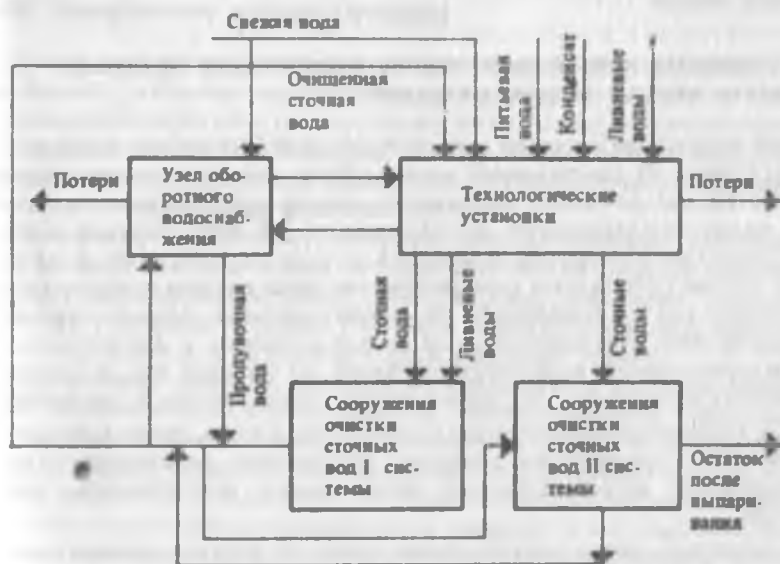


Рис. 12.8. Схема использования воды на нефтеперерабатывающем заводе без сброса сточных вод в водоем

кельного хозяйства с полным улавливанием сбрасываемых на факел нефтепродуктов; оборудование трубчатых печей рекуператорами воздуха и котлами-утилизаторами; оптимизацию сжигания топлива в трубчатых печах; оснащение заводов аппаратами воздушного охлаждения; замену сальников насосов торцовыми уплотнителями; оборудование мембранами предохранительных клапанов, установленных в технологических агрегатах; максимальное использование в качестве заводского топлива заводского и природного газов; замену наливных эстакад галерейного типа на станциях смешения герметичным наливом; оптимизацию процессов ректификации нефтепродуктов и компаудирования бензиновых компонентов в товарном хозяйстве завода и др.

Решать эти задачи необходимо не только за счет строительства новых заводов и установок, но и в значительной степени модернизируя и реконструируя действующие предприятия, а также объекты общезаводского хозяйства.

В целом по стране потребление воды из природных источников составляет в среднем более 320 км³ в год, или 6 % возобновляемых ресурсов, а объем оборотной и повторно используемой воды в 1987 г. составил 264,2 км³, или 71 % от общего водопотребления на производственные нужды. Сброс загрязненных сточных вод в водоемы составил в 1987 г. 20,6 км³ *. В настоящее время в СССР ежегодная экономия забора свежей воды из природных источников за счет применения оборотного и последовательного водоснабжения превышает среднегодовой сток Волги.

§ 9. Основные направления научно-технического прогресса в области охраны водных ресурсов

Охрана водных ресурсов от загрязнений приобретает все большее значение. Одним из направлений этой работы является совершенствование систем селективного выделения ценных компонентов из сточных вод с целью последующего использования их для получения товарной продукции и возврата очищенной воды в производство. В качестве таких систем используют сорбционно-экстракционные процессы очистки сточных вод с применением различных методов физико-химического воздействия. Разрабатываются новые сорбенты и экстрагенты для систем селективного выделения примесей из сточных вод, а также технологические процессы их производства, регенерации и переработки.

Для выделения компонентов сточных вод в виде, пригодном для последующего производства товарной продукции, используют процессы осаждения, кристаллизации, выпаривания, ректификации, сжигания и др.

Совершенствуются системы биологической очистки сточных вод химических предприятий, расширяется номенклатура веществ, разрушаемых до нейтрального состояния биоорганизмами, и все более полно используется шлам с получением товарной продукции и энергии.

Экономия воды в химической промышленности достигается созданием оптимальных структур водооборотных циклов с учетом особенностей производств и при минимизации затрат на их создание и эксплуатацию, а также разработкой таких технологических процессов переработки сырья и полуфабрикатов, при которых или снижается расход воды, или она заменяется другим растворителем (при наличии эффективной системы рекуперации), или от нее полностью отказываются. Наряду с технологическими процессами разрабатывается оборудование, позволяющее сократить до минимума расход воды. К сокращению потерь воды приводит применение некоторых новых материалов в известных видах оборудования.

Разрабатываются локальные очистные сооружения, позволяющие выделить ценные компоненты из сточных вод. Создаются комбиниро-

* См.: Народное хозяйство СССР в 1987 г. Статистический ежегодник. С. 568.

ванные замкнутые системы использования водных ресурсов в химической промышленности.

Использование теплоты сбросных и сточных вод для нужд народного хозяйства позволяет экономить топливно-энергетические ресурсы. Автоматизированные системы управления технологическими процессами дают возможность строго дозировать воду в объемах, необходимых для обеспечения нормального режима работы агрегатов и цехов.

§ 10. Переработка твердых отходов

К твердым отходам относятся остатки непрореагировавшего твердого сырья, побочные продукты, смолы, кубовые остатки от перегонки, различные осадки и шламы, адсорбенты, не подлежащие регенерации, отработанные катализаторы, фильтровальные материалы, непригодные для повторного использования, ветошь, пропитанная химическими веществами, общезаводской мусор.

При выборе метода переработки твердых отходов существенную роль играют их состав и количество. Количество твердых отходов составляет огромную величину. Так, в США ежегодно образуется 3,5 млрд. т твердых отходов. При этом значительная доля приходится на отходы добычи и разработки месторождений сырья.

Переработка твердых отходов осуществляется по трем направлениям: извлечение полезных веществ, обезвреживание, уничтожение.

Для извлечения полезных компонентов наиболее распространенными методами являются экстрагирование и кристаллизация.

Экстрагирование (выщелачивание) — извлечение одного или нескольких компонентов из твердых тел с помощью избирательных растворителей — экстрагентов. Экстрагирование используется для извлечения соединений редких металлов из твердых отходов, активных дорогостоящих компонентов из отработанных катализаторов, для выделения органических соединений. Для экстрагирования применяют специальные аппараты — экстракторы различного типа: колонные, шнековые, ковшовые, ротационные и др.

Кристаллизация может быть использована для разделения твердых отходов, содержащих два или более компонентов. В этом случае отходы растворяют в растворителе при нагревании или расплавляют. При последующем охлаждении раствора или расплава выпадают кристаллы менее растворимого компонента, которые затем отфильтровывают. В большинстве случаев выделенный кристаллический продукт утилизируют, а фильтрат подвергают дальнейшей переработке.

Распространенными методами переработки твердых отходов являются термические, позволяющие использовать топливный потенциал отходов, а при комплексной переработке твердых смесей извлекать из продуктов термической обработки различные вещества, применяемые в промышленности (черные и цветные металлы, стекло). Процесс осуществляют в печах различных конструкций (шахтные, циклонные, с псевдоожиженным слоем). Существенным недостатком метода сжигания яв-

ляется образование токсичных газообразных веществ, поэтому возникает проблема дополнительной очистки отходящих газов.

В ряде случаев при термической переработке твердых отходов органические соединения подвергают пиролизу с получением продуктов, используемых как топливо (жидкое и газообразное).

Для обезвреживания твердых отходов применяют различные технические приемы, в частности метод капсулирования отходов, заключающийся в обволакивании токсичного отхода инертной пленкой, метод остекловывания.

Химические методы позволяют получать из твердых отходов новые продукты. Например, твердые органические отходы гидрированием превращают в жидкое и газообразное топливо.

Твердые отходы, которые трудно обезвредить и очень дорого переработать, затапливают в морях. Широкое распространение получила так называемая санитарная земляная засыпка отходов. Санитарную засыпку можно осуществлять как в специальные канавы и подготовленные ямы, так и наземным складированием — формированием буртов высотой от 2,5 до 14 м. Основным условием для подобных свалок является уплотнение отходов и их ежедневная засыпка слоем земли.

К сожалению до сих пор существует наземное складирование твердых отходов — потенциального сырья химической и других отраслей промышленности: галитовых отвалов (~ 500 млн. т), фосфогипса (120 млн. т), огарка (28 млн. т), различных шлаков (~ 500 млн. т). К настоящему времени уже найдены рациональные способы переработки некоторых наземных отходов. Примером может служить производство технической поваренной соли из галитовых отвалов, организованное в производственном объединении «Уралкалий».

На современном этапе развития народного хозяйства нашей страны непрерывно растет потребность в полимерных материалах. Рост производства пластических масс, расширение областей их применения ведет к увеличению образования отходов. Использование отходов производств полимерных материалов является важным фактором пополнения сырьевых ресурсов и снижения потребности в первичном сырье. Решение проблемы утилизации полимерных отходов чрезвычайно важно и для предотвращения загрязнения окружающей среды, так как в атмосферных условиях полимеры не разлагаются, а их накопление приводит к засорению и загрязнению почв.

В настоящее время переработку отходов пластмасс осуществляют по двум основным направлениям: уничтожение и использование отходов.

Уничтожение отходов не решает ни проблемы защиты окружающей среды, ни расширения сырьевой базы полимерных материалов и применяется в тех случаях, когда отходы нельзя использовать по другим направлениям. Наиболее распространены следующие методы уничтожения полимерных отходов: непосредственное сжигание, фото- и биодеструкция, захоронение.

В настоящее время сжигание пластмассовых отходов является основным методом уничтожения, хотя оно сопровождается рядом трудностей. Большинство пластмасс имеет более высокую скорость горения, чем другие твердые отходы, и требует в 4—5 раз больше воздуха. Из-за большой теплотворной способности полимеров развивается высокая температура, которая затрудняет работу печей. Забивание их продуктами сгорания (отложение углеродистых, фосфорных, кальциевых и других твердых соединений) вызывает трудоемкий ремонт печей. Кроме того, процесс сжигания нередко сопровождается образованием токсичных веществ, что ведет к вторичному загрязнению окружающей среды и требует дополнительных устройств для очистки и обработки отходящих газов. Особенно это относится к поливинилхлориду и огнестойким типам пластмасс, содержащим галогенидные соединения.

Для сжигания разработаны и используются следующие типы печей: подовые, ротационные, поворотные для сжигания в воздушном потоке, печи с нижним пламенем, с псевдоожиженным слоем.

Сжигание является неэкономичным и малоэффективным способом утилизации полимерных отходов. Для снижения стоимости переработки разрабатываются способы сжигания с последующей регенерацией продуктов сгорания и использованием выделяющейся теплоты.

В последние годы исследованы и нашли практическое применение методы фотодеструкции (саморазложения) полимерных отходов. Представляет интерес работа по применению фоторазрушаемой полиэтиленовой пленки в сельском хозяйстве и получению изделий из фоторазрушаемого полистирола. Использование вторичной фоторазрушаемой пленки в сельском хозяйстве для мульчирования почвы при выращивании картофеля и овощей позволяет не только улучшить гидротермические свойства почвы, подавить рост сорняков и сократить затраты по уходу за растениями, но и увеличить производительность труда в растениеводстве.

Захоронение полимерных отходов не является перспективным методом, так как оно связано со значительным загрязнением окружающей среды, с отведением под отходы больших площадей земли, которые длительное время не могут быть использованы для нужд народного хозяйства.

Возможны различные пути использования полимерных отходов. Одним из важнейших способов утилизации, получившим большое распространение в последние годы, является регенерация пластмасс.

При регенерации термопластичных смол отходы в виде бракованных изделий, литников собирают, дробят и добавляют в количестве 5—10 % к первичному сырью. При регенерации термореактивных пластмасс отходы измельчают до порошкообразного состояния и применяют в качестве инертных наполнителей, стоимость которых в 2 раза ниже стоимости исходных смол. Введение в исходные компоненты до 20 % отходов не требует изменения технологии литья под давлением.

Разработан способ регенерации многоатомных спиртов из отходов жестких пенополиуретанов и пенополиизоциануратов. Измельченный отход нагревают в реакторе, заполненном растворителем, содержащим 90—95 % алифатического гликоля и 5—10 % диалканоламина. Гидролиз вязкой жидкости ведут в течение 20 ч в атмосфере азота до образования гомогенной смеси. Регенерированный продукт без очистки можно направлять в производство пенополиуретанов.

Перспективным методом утилизации пластмассовых отходов является их термическое разложение — пиролиз. Пиролиз осуществляют при температуре 973—1273 К в бескислородной атмосфере или при недостатке кислорода, что препятствует возгоранию полимеров. Количество и состав продуктов пиролиза зависят от исходных полимеров и технологического режима. Так, из полиэтилена при пиролизе в псевдоожигненном слое при 1013 К получают до 25 % этилена, 16 % метана, 12 % бензола и 10 % пропилена.

Предложен процесс непрерывного пиролиза в экструдере-пиролизере для превращения полимерных отходов в полезные продукты (воски, смазки) или в продукты, легко разлагаемые с помощью микроорганизмов.

Проведены исследования с целью возможного использования отходов производства пластмасс в строительстве. Наилучшие результаты получены при использовании отходов вспененного полистирола в качестве среднего слоя слоистых ограждающих конструкций, выполняющего теплоизоляционные и конструкционные функции. Положительные результаты получены по применению отходов полистирола в качестве наполнителя в производстве легковесных полимербетонов, при этом полимербетон приобретает повышенную огнеупорную стойкость, устойчивость к агрессивным средам, хорошие теплоизоляционные свойства. Внедрен процесс получения асфальтобитумных дорожных покрытий с включением отходов полистирольных пластинок, что дает возможность повысить срок службы дорожных покрытий.

§ 11. Экологические аспекты при проектировании новых, расширении и реконструкции действующих производств

В основу критериев, ограничивающих вредное воздействие производств на окружающую среду, положены существующие санитарно-гигиенические нормативы — предельно допустимые концентрации (ПДК). На их основе рассчитываются научно-технические нормативы воздействия производств на окружающую среду с учетом совокупности факторов и возможных последствий, в первую очередь предельно допустимые выбросы (ПДВ) в атмосферу и предельно допустимые сбросы (ПДС) загрязняющих веществ в водоемы.

В СССР осуществляются государственная экологическая экспертиза генеральных схем развития и размещения производительных сил страны и отраслей народного хозяйства, контроль за соблюдением экологических норм при разработке новой техники, технологии, ма-

гериялов и веществ, а также проектов на строительство (реконструкцию) предприятий и других объектов, оказывающих воздействие на состояние окружающей среды и природных ресурсов. Для предотвращения вредного воздействия на состояние природной среды машин и оборудования при их эксплуатации предусмотрена экологическая экспертиза выпускаемой продукции предприятиями машиностроительной промышленности.

При проектировании новых, расширении и реконструкции действующих химических производств обязательна исчерпывающая разработка всех процессов и очистных сооружений, обеспечивающих полное улавливание и обезвреживание выбросов и отходов производства, которые могут нанести ущерб окружающей среде. Вопросы строительства новых, расширения и реконструкции действующих производств рассматриваются специалистами ведомств здравоохранения, водного хозяйства, рыбного хозяйства, гидрометеорологии, Советами народных депутатов.

Основное внимание при проектировании систем очистных сооружений и аппаратов, входящих в их состав, должно быть направлено на использование новейших достижений научно-технического прогресса. При этом в первую очередь должны внедряться наиболее экономичные и прогрессивные решения.

В целях коренного улучшения использования сырьевых, топливно-энергетических и других материальных ресурсов и охраны окружающей среды в СССР установлен порядок, обязывающий организацию (предприятие, производственные и научно-производственные объединения, территориально-производственный комплекс), ответственную за разработку новых видов, материалов или продукции, одновременно разрабатывать технологию повторного использования и переработки их после истечения срока службы или эксплуатации, предусматривая при этом создание соответствующих мощностей одновременно с созданием мощностей по производству материалов или продукции.

§ 12. Создание безотходных технологических процессов

Очистка отходящих газов и сточных вод является вынужденным мероприятием, обусловленным несовершенством применяемых на производстве технологических схем. Водо- и газоочистные установки и сооружения способствуют, с одной стороны, предотвращению поступления вредных веществ в биосферу, а с другой — получению этих веществ в виде твердых концентрированных отходов, образующихся на различных технологических стадиях. Однако твердые отходы, не прошедшие применения и идущие в отвал, также являются фактором загрязнения окружающей среды.

Существенно сократить объем таких отходов, снизить их воздействие на окружающую среду или перевести в соединения, легко поддающиеся вторичной переработке, можно путем организации безотходных производств.

Создание безотходных технологических процессов и основанных на них производств является одной из актуальнейших проблем химической технологии. Эта проблема имеет большое социально-экономическое значение как для повышения экономического уровня и промышленного потенциала страны, так и для обеспечения связанного с этим оптимального экологического взаимодействия производства с окружающей средой.

При безотходном производстве * предполагается создание оптимальных технологических схем с замкнутыми материальными и энергетическими потоками. В идеальном случае такое производство не имеет сточных вод, вредных выбросов в атмосферу и твердых отходов.

Создание безотходных технологических производств ведется в нескольких направлениях. Разрабатываются технологические процессы с минимальным удельным водопотреблением, заменой исходного сырья на нетоксичное; при этом стремятся к исключению из технологического процесса летучих растворителей. Свести к минимуму отходы позволяет укрупнение агрегатов, внедрение энерготехнологических схем; широкое применение высокоэффективных методов очистки сточных вод и газовых выбросов. В безотходных производствах достигается максимально полное использование сырья и энергии, возможное при повышении селективности процессов, улавливания и утилизации побочных продуктов и отходов, совершенствовании технологического оборудования и методов локальной очистки материальных потоков с целью возврата их в производство или утилизации. Ликвидировать отходы в ряде случаев можно путем максимального использования водооборотных циклов и организации бессточных производств. Интенсивно ведется разработка комплексных схем по переработке природных сырьевых ресурсов с максимально полным извлечением полезных продуктов.

В химической, нефтехимической и других отраслях народного хозяйства, использующих методы химической технологии, осуществляется широкий комплекс мероприятий по совершенствованию технологических процессов, внедрению водооборотных циклов и воздушного охлаждения, реконструкции устаревших производств и цехов, дальнейшему расширению использования отходов, созданию безотходных технологических процессов.

Так, применение воздушного охлаждения в новых крупных агрегатах аммиака позволило в 10 раз уменьшить расход оборотной воды.

В настоящее время из безотходных процессов в СССР и за рубежом получили распространение процессы производства минеральных удобрений. В СССР примером безотходной технологии является получение

* Термин «безотходное производство» в некоторой степени условный, так как в реальных условиях нельзя полностью избавиться как от отходов, так и от влияния производства на окружающую среду. Точнее, это «малоотходное производство», дающее такие минимальные выбросы, при которых самоочищающая способность природы в достаточной степени препятствует возникновению необратимых экологических изменений.

аммофоса по схеме БГС (барабанный гранулятор-сушилка) с разделением потока экстракционной фосфорной кислоты. Часть кислоты концентрацией 39—45 % P_2O_5 нейтрализуют аммиаком до молярного соотношения $NH_3 : P_2O_5 = 1,2$. Перед грануляцией в полученную пульпу вводят остальную часть кислоты с концентрацией 50—53 % P_2O_5 . Грануляцию и сушку смеси ведут в аппарате БГС при соотношении $NH_3 : P_2O_5 = 0,98 \div 1,05$. Количество аммиака, выделяющегося при сушке с отходящими газами в систему абсорбции, сокращается в 2—3 раза. Процесс внедрен на Воскресенском производственном объединении «Минудобрения» и на Череповецком производственном объединении «Аммофос». К числу малотходных технологий относятся также производства жидких комплексных удобрений и кормового преципитата.

За рубежом получила распространение безотходная технология производства нитрофосфатов методом фирмы «Норск Гидро» (Норвегия). По этому методу фосфатное сырье разлагают 58—60 %-ной азотной кислотой при 323—328 К в течение 2—2,5 ч, норма азотной кислоты — 113 % от стехиометрии на CaO в сырье. Нитрат кальция удаляют путем охлаждения реакционной массы до 268 К и кристаллизации в кристаллизаторах, охлаждаемых аммиаком. Для фильтрации нитрата кальция применяют каскадные барабанные фильтры. После удаления нитрата кальция раствор нейтрализуют аммиаком, упаривают и плав гранулируют вместе с мелким ретуром готового продукта и калийными солями. Нитрат кальция переводят в нитрат аммония и карбонат кальция. Вследствие превращения нитрата кальция в карбонат кальция в процессе отсутствует твердый отход — фосфогипс. При этом можно использовать фосфатное сырье различных месторождений.

Фирмой «Борден» (США) разработан процесс получения трикальцийфосфата с содержанием $P_2O_5 \sim 38$ %. Обжиг сырья осуществляют во вращающихся печах при 1623—1773 К, после чего продукт охлаждают и размалывают. Перед обжигом в фосфат вводят фосфорную кислоту и кальцинированную соду. Отходящие соединения фтора перерабатывают во фторидные соли. Мощность действующей установки составляет 120—190 т P_2O_5 в сутки.

Достигнуты определенные успехи в производстве экстракционной фосфорной кислоты. В Японии разработаны процессы без промежуточной фильтрации полугидрата сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$. По этому методу тонкоизмельченный фосфорит разлагают серной и фосфорной кислотами в смесителе и в последовательно установленных реакторах. Пульпу охлаждают, отстоявшийся осадок полугидрата перекристаллизовывают в дигидрат, отфильтровывают и промывают. Процесс является безотходным, при этом полученный фосфогипс содержит 0,2—0,4 % P_2O_5 и может быть без предварительной подготовки использован в промышленности строительных материалов.

В США разработан и внедрен изотермический процесс «Свенсон». При этом разложение фосфатного сырья проводят в одном реакторе, совмещающем функции экстрактора, кристаллизатора фосфогипса и

вакуум-холодильника. Фосфат до подачи в реактор смешивают с рециркуляционной фосфорной кислотой. Неразбавленная 93%-ная серная кислота разбрызгивается под поверхность пульпы. Скорость циркуляции пульпы очень высокая, что позволяет исключить локальное пересыщение и получать однородные кристаллы гипса.

При производстве экстракционной фосфорной кислоты на 1 т P_2O_5 получают 4,5 т фосфогипса. По сравнению с масштабами выработки потребление его невелико из-за присутствия в нем нежелательных примесей. Во всех высокоразвитых странах разрабатываются процессы для решения проблемы утилизации фосфогипса.

В СССР фосфогипс применяют в сельском хозяйстве в качестве минерализатора для гипсования солончаковых почв и в промышленности строительных материалов. В Воскресенском производственном объединении «Минудобрения» создан комплекс по переработке фосфогипса в различные строительные материалы (плиты, перегородки, подвесные потолки и т. д.). На Гомельском химическом заводе эксплуатируются установки по переработке фосфогипса в гипсовое вяжущее. Разрабатываются новые пути утилизации фосфогипса: производство сульфидизатора для шахтной плавки окисленных никелевых руд, синтез низкотемпературного белита на основе фосфогипса, получаемого при переработке фосфоритов Каратау, изготовление серной кислоты и извести, а также бесхлорных калийных удобрений. Расширение сфер использования фосфогипса позволит снять обострение в связи с его очень большим накоплением и сделать безотходным производство фосфорной кислоты.

В области развития безотходного сернокислотного производства необходимо отметить получение серной кислоты по схеме ДКДА — двойное контактирование — двойная абсорбция.

Использование в производстве серной кислоты метода двойного контактирования и двойной абсорбции привело к повышению с 97,5 до 99,5 % степени конверсии диоксида серы и уменьшению более чем в 6 раз (с 0,2 до 0,03—0,05 %) выбросов его в атмосферу. Такие сернокислотные схемы внедрены на Череповецком азотно-туковом заводе, в Сумском производственном объединении «Химпром», на Актюбинском химическом заводе им. С. М. Кирова и Самаркандском суперфосфатном заводе.

Одним из примеров практической реализации основных принципов безотходного производства является разработка замкнутой системы промышленного водоснабжения и переработки отходов Первомайского производственного объединения «Химпром». С 1980 г. это объединение полностью прекратило сброс всех видов производственных сточных вод в открытые водоемы; для производственных нужд используются только очищенные промышленные и городские сточные воды. При этом водоочистные установки выполняют производственную программу по получению воды нужного качества и выработке продукции из отходов производства. Комплексная схема и баланс водопотребления химкомбината приведены на рис. 12.9.

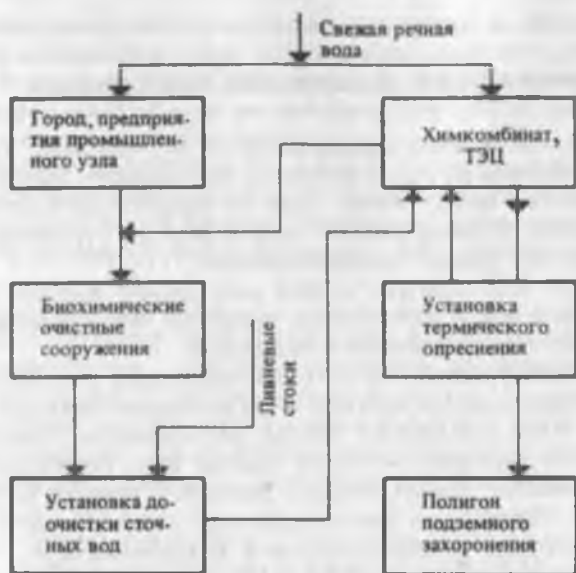


Рис. 12.9. Комплексная схема и баланс водопотребления Первомайского химического комбината

В гл. 11 приведены примеры малоотходных технологических процессов и безотходных производств на базе энерготехнологических процессов.

В СССР разрабатываются и внедряются проекты нескольких крупных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих заводов и комбинатов, предусматривающих экологически оптимальные технологические системы, исключающие вредные выбросы в окружающую среду.

Вопросы для повторения и самостоятельной проработки

1. По каким признакам классифицируют промышленные загрязнения биосферы?
2. Какие причины приводят к загрязнению биосферы?
3. Перечислите основные методы очистки промышленных выбросов, применяемых в химической технологии.
4. Какова роль химической технологии в защите биосферы?
5. Что такое безотходная технология? Можно ли полностью исключить отходы при организации технологических процессов?
6. С какой целью применяют водно-оборотные циклы?
7. Перечислите основные направления научно-технического прогресса в области охраны воздушного бассейна.
8. Перечислите основные направления научно-технического прогресса в области охраны водных ресурсов.
9. Какие законы СССР направлены на дальнейшее улучшение охраны природы и рационального использования природных ресурсов?
10. В чем заключаются биохимические и физико-химические методы очистки сточных вод?

Основы разработки химических производств *

Современное химическое предприятие — это сложная химико-технологическая система (ХТС), состоящая из большого числа аппаратов и связей (потоков) между ними. Для ее эффективного функционирования необходимо решить многие задачи еще до строительства нового предприятия, на стадии проектирования.

Разработка ХТС требует знания как общего подхода к проблеме, так и большого числа конкретных вопросов, непосредственно связанных с химико-технологическим процессом.

Современный уровень, на который поднялась химическая технология, определяется двумя чертами — ее основным научным методом исследования и ее аппаратом. Метод исследования — математическое моделирование, аппарат — теория систем и ее прикладная часть — системный анализ (совокупность методов и средств изучения сложных систем). Именно эти два положения, определяющие лицо современной технологии, являются основой разработки ХТС.

Поскольку все этапы создания ХТС осуществляются на основе математических моделей, инженер-механик должен быть знаком с основными видами моделей ХТС, — знать этапы разработки ХТС (к ним относятся синтез, анализ, оптимизация ХТС), характеристику и задачи каждого этапа, последовательность выполнения и взаимосвязь между этапами, основные приемы реализации каждого этапа. Чтобы общая схема разработки приняла законченный вид, ее необходимо заполнить конкретным содержанием — сведениями, учитывающими закономерности химико-технологических процессов, основные положения теории реакторов, технологические принципы создания ХТС и т.д.

§ 1. Постановка общей задачи разработки и создания химико-технологических систем

Конечная цель разработки химико-технологической системы — создание высокоэффективного химического производства, т.е. такого объекта химической промышленности, который позволит получать необходимую продукцию не только в заданном объеме и требуемого качества, но и экономически целесообразным путем. Для этого надо так управлять работой технологического оборудования, чтобы при высокой средней производительности и низких капитальных затратах обеспечить получение продукта с высоким выходом и наилучшего качества.

Проект ХТС должен содержать следующие решения:

1. Определение технологической топологии системы. Технологической топологией системы называют харак

* Гл. 13 написана канд. техн. наук, доц. В. Н. Зайцевым.

тер и порядок соединения отдельных аппаратов в технологической схеме. Выбор аппаратов схемы, определение характера связей между аппаратами и установление оптимального порядка соединения отдельных аппаратов системы в технологическую линию влияют на эффективность работы системы в целом.

2. Определение значения входных переменных, которыми являются физические параметры входных потоков сырья, а также параметры различных физико-химических воздействий окружающей среды на процесс функционирования ХТС (температура, давление и т.п.).

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

4. Определение конструктивных параметров ХТС (геометрических характеристик аппаратного оформления — объема химического реактора, основного сечения аппарата, высоты слоя насадки и т.п.).

5. Выбор параметров технологического режима в аппаратах (элементах) ХТС — совокупности основных факторов (температуры, давления, активности применяемого катализатора, условий гидродинамического перемещения потоков компонентов), которые влияют на скорость технологического процесса, выход и качество получаемого продукта.

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

Кроме перечисленных задач приходится решать и ряд других, не менее важных. Это разработка принципов автоматического управления отдельными технологическими процессами и производством в целом, подбор конструкционных материалов, разработка методов аналитического контроля, соблюдение санитарно-гигиенических условий труда и т.п. В настоящее время большое значение придается охране окружающей среды. Поэтому вопросы экологии также учитываются при создании новых производств. И, конечно, нельзя создать эффективно работающее предприятие без учета современных прогрессивных направлений в развитии химической технологии. К ним относятся проблемы рационального использования сырья, энергии, создания энерготехнологических схем, увеличения единичной мощности аппаратов и т.п.

Решение поставленных задач позволит создать эффективно функционирующую систему, обеспечивающую требуемые значения выходных переменных ХТС, которыми являются физические параметры материальных и энергетических потоков на выходе из системы (массовый расход, концентрация химических компонентов, температура, давление, вязкость, плотность и т.д.). Именно набор выходных переменных определяет состояние ХТС.

Оценку качества (эффективности) работы системы осуществляют с помощью показателя (критерия) эффективности функционирования ХТС. В качестве такого показателя могут использоваться как технологические, так и экономические характеристики химического производства. Важно так выбрать показатель эффективности, чтобы он достаточно полно характеризовал качество функционирования ХТС, а для этого он должен учитывать все основные особенности и свойства системы, условия ее работы и взаимодействия с внешней средой.

§ 2. Использование методов и принципов системного исследования при разработке ХТС

В связи со сложностью поставленной задачи важной становится проблема научно обоснованного подхода к разработке и проектированию химических производств. Предпосылки для ее решения, для перехода на новые методы проектирования и анализа промышленных процессов есть — это разработка теоретических основ процессов химической технологии, широкое применение вычислительной техники, а также внедрение в арсенал познавательных средств современной науки принципов и методов системного исследования.

В настоящее время нельзя больше смотреть на производство как на сумму разработанных и спроектированных в отдельности технологических операций и процессов. Признание факта взаимного влияния агрегатов привело к рассмотрению технологического процесса в целом и выдвинуло новую концепцию проектирования и эксплуатации химических производств, совмещающую последние достижения инженерно-технической науки с возможностями электронных вычислительных машин, — системный метод исследования.

При освоении системного метода приходится сталкиваться с рядом трудностей.

Во-первых, в литературе по системным исследованиям нет единства определений, встречается противоречивость некоторых формулировок.

Во-вторых, системный подход связан с использованием довольно сложного математического аппарата. Обилие математических зависимостей, преобразований, выкладок, использование математического аппарата матриц и теории графов, не всегда понятных неподготовленному читателю, затрудняет освоение и применение самой идеи системного подхода.

Не совсем просто сразу представить всю задачу создания ХТС в целом, трудно выделить отдельные этапы в решении этой общей задачи, установить взаимосвязь между ними, последовательность их выполнения. Только этими обстоятельствами, а не несостоятельностью самого метода можно объяснить тот факт, что в литературе мало сведений о реальных химических производствах, созданных на основе системного подхода.

Ниже дана лишь общая картина решения поставленной задачи. Техника применения математического аппарата не рассматривается. На первом этапе знакомства с системным методом исследования полезнее освоить не технику, а принципы использования математического аппарата, знать, что и на каком этапе создания ХТС может применяться. Это, возможно, в некоторой степени облегчит задачу тем исследователям, которым придется подробно знакомиться с математическим аппаратом, описанным в литературе по системотехнике.

§ 3. Основные понятия и принципы системного подхода

Системный подход начинается с того, что химическое производство рассматривается как система.

Система — объект, взаимодействующий с внешней средой и обладающий сложным внутренним строением, большим числом составных частей и элементов (аппаратов), взаимосвязанных технологическими потоками (связями) и действующих как единое целое.

Элемент — самостоятельная и условно неделимая единица. В химической технологии — это чаще всего аппарат, в котором протекает какой-либо типовой процесс (химический, диффузионный, тепловой и т.п.).

Подсистема — группа элементов (агрегат), обладающая определенной целостностью и целенаправленностью. Это самостоятельная функционирующая часть системы. Как между элементами, так и между подсистемами существуют различные виды связей — материальная, энергетическая, тепловая, информационная.

Связь между элементами осуществляется с помощью потоков и отражает перенос потоком вещества, теплоты, энергии от элемента к элементу. Преобразование же потока происходит в самом элементе.

Совокупность элементов и связей образует структуру системы.

Основополагающие принципы системного подхода сводятся к двум положениям: 1) представлению объекта как системы; 2) исследованию его именно в том аспекте, в котором он представлен как система. Это означает, что стратегия исследования должна заключаться в направлении от целого — к части, от системообразующих отношений и свойств, от структуры — к элементам (а не наоборот, что имеет место при эмпирическом подходе). При исследовании ХТС анализируются не внутренние свойства и структура элемента, а такие существенные свойства элемента, которые определяют его взаимодействие с другими элементами ХТС или влияют на свойства системы в целом.

Элементы ХТС находятся в бесчисленном множестве связей и отношений между собой. Степень интенсивности связи или отношения зависит от их существенности. Задача исследования заключается в том, чтобы определить, какие связи существенные, определяющие систему, а какие — нет.

Описанные два этапа — это лишь начало системного исследования, а собственно системное исследование начинается с момента, когда определяют, какими общесистемными свойствами (так называемыми системными параметрами) характеризуется образованная система, к какому типу она принадлежит, какие общесистемные закономерности действуют в рамках данного типа систем.

Использование общесистемных закономерностей, связь системного подхода с общей теорией систем — важнейшая черта и одно из преимуществ системного исследования. Такой подход позволяет установить и

использовать глубокие структурные и функциональные аналогии между системами, принадлежащими различным уровням материи, изучаемым в различных областях науки.

§ 4. Химическое предприятие как сложная система

Любое химическое производство представляет последовательность трех основных стадий: подготовка сырья, собственно химическое превращение и выделение целевых продуктов. Эти три операции реализуются в виде единой сложной ХТС.

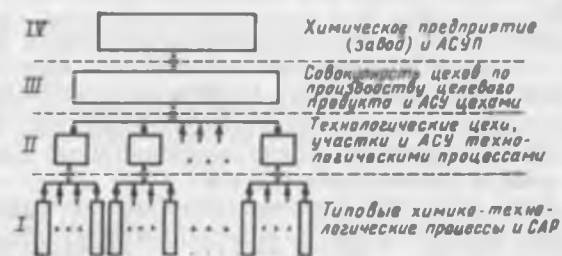
Химико-технологические системы, соответствующие химическим производствам (или отдельным их цехам), обладают характерными признаками:

- 1) существование общей цели функционирования — выпуск продукции;
- 2) большие размеры системы — велико число элементов, входящих в систему, число связей между ними;
- 3) большое число параметров, характеризующих работу системы;
- 4) сложность поведения системы — изменение режима в одном аппарате может влиять на работу всего производства;
- 5) высокая степень автоматизации процессов управления производством;
- 6) необходимость создания потоков осведомительной и управляющей информации между элементами ХТС и управляющими устройствами.

Наличие этих признаков позволяет рассматривать химическое производство как сложную систему.

Представление химического предприятия в виде системы предполагает подразделение его на взаимосвязанные подсистемы. Между подсистемами существует соподчинение, которое характеризуется иерархической структурой, состоящей из трех-четырех уровней или ступеней иерархии.

Иерархическая структура химического производства



Первую, низшую ступень иерархической структуры составляют типовые химико-технологические процессы (химические, тепловые, гидродинамические, диффузионные, механические), а также локальные системы управления ими, в основном системы автоматического регулирования (САР). Типовые технологические процессы осуществляются в аппаратах, где происходит физико-химическое воздействие на проходящие технологические потоки.

Вторая ступень иерархии — это агрегаты и комплексы, представляющие взаимосвязанную совокупность типовых технологических процессов и аппаратов, осуществляющих определенную операцию. Чаще всего это цехи или их отдельные участки.

На второй ступени используются системы автоматизированного управления для решения задачи оптимальной координации работы аппаратов и оптимального распределения технологических потоков между ними (АСУТП).

Третья ступень иерархии включает химические производства, состоящие из нескольких цехов, где получают целевые продукты, а также АСУ технологического и организационного функционирования производств.

Четвертая ступень — химическое предприятие в целом и автоматизированная система управления предприятием (АСУП).

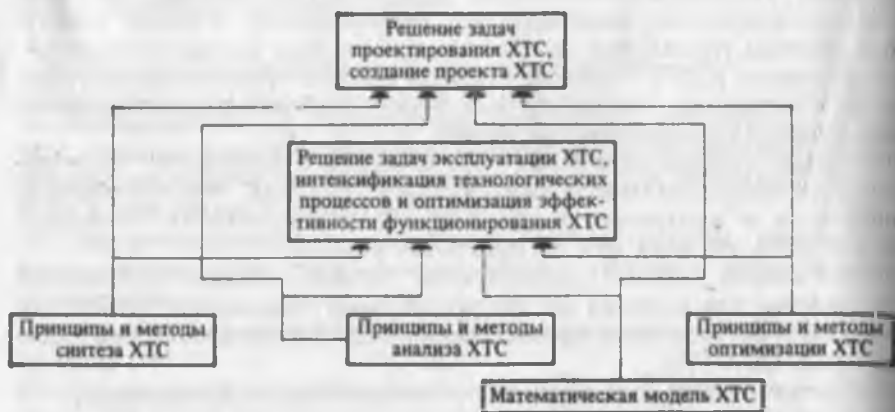
Отличительной особенностью иерархической структуры химического предприятия является не только наличие отношений соподчиненности между уровнями (подсистемами) иерархии, но и существование взаимосвязи между подсистемами одного и того же уровня.

§ 5. Общая стратегия системного исследования. Основные этапы создания ХТС

На практике деятельность инженера-механика сводится к решению двух основных задач: проектирование и создание новых высокоэффективных технологических процессов либо эксплуатация уже существующих производств, их интенсификация и повышение эффективности их функционирования. Эти задачи решаются в несколько этапов (стадий), совершающихся либо одновременно, либо последовательно. Для того чтобы представить общий объем работы, отдельные этапы ее выполнения, связь между этими этапами и последовательность их выполнения, удобно задачу создания и эксплуатации ХТС рассматривать как многоуровневую с различными по сложности уровнями.

Первым уровнем этой общей задачи является построение (создание) математических моделей отдельных элементов и на их основе полной математической модели ХТС.

Математическая модель должна отражать сущность функционирования ХТС как единого целого. Для этого в модели должны быть описаны в виде количественных зависимостей важнейшие стороны химического производства. Прежде всего в математической модели от-



ражаются сущность химико-технологических процессов, протекающих в элементах системы, а также технологические связи между элементами, динамика взаимодействия элементов и подсистем сложной ХТС. Наряду с этим уже на стадии создания математической модели необходимо выбрать показатель эффективности функционирования ХТС, установить его функциональную зависимость от различных факторов, позволяющую определять его числовые значения при различных условиях работы ХТС.

Математически задача построения модели сводится к нахождению вида зависимости выходных параметров системы от параметров, оказывающих влияние на работу системы; к таковым относятся:

- 1) входные переменные (количество сырья, его состав и т. п.); обозначим эти факторы $X_1, X_2, \dots, X_n$, а весь набор этих факторов X назовем вектором входных переменных;
- 2) внешнее воздействие (окружающей среды); вектор параметров окружающей среды (температура, давление и т. п.) V ;
- 3) технологические параметры элементов системы; вектор этих параметров D ;
- 4) конструкционные параметры; их вектор K .

При составлении математической модели отдельного элемента учитывается перечисленный выше перечень факторов. Тогда математическая модель единичного элемента, выражающая зависимость выходных параметров (количество готового продукта, его состав и т. п.) от параметров, влияющих на систему, выглядит следующим образом:

$$Y = f(X, V, D, K), \quad (13.1)$$

где Y — вектор выходных параметров.

Если в системе N элементов (аппаратов), то для всех составляются подобные зависимости (i — номер любого элемента системы от 1 до N):

$$Y_i = F_i (X_i, V_i, D_i, K_i), \quad (13.2)$$

Естественно, что для каждого элемента системы эта функциональная зависимость принимает конкретный вид. Это отражено в уравнении (13.2) тем, что вместо символа функции f , как в уравнении (13.1), стоит символ F_i , обозначающий вектор-функцию от вектора переменных, т. е. набор различных функций для разных аппаратов.

Построив математические модели для всех элементов системы, переходят к построению математической модели ХТС в целом.

Нельзя судить о работе всей системы (всего производства) по анализу работы отдельных элементов (аппаратов), проводимому порознь. Оптимальное поведение системы не является аддитивной функцией оптимально построенных отдельных элементов, составляющих ее. Поэтому и математическая модель ХТС не может быть простым набором математических моделей элементов. При ее составлении кроме отмеченных выше четырех факторов учитываются дополнительно еще два:

1) в системе аппараты могут быть связаны различными способами (различающиеся последовательность, характер связей), т. е. система может иметь различную технологическую топологию (ее варианты будем обозначать символом G). Технологическая топология оказывает влияние на работу всей ХТС и должна учитываться в математической модели ХТС;

2) возникающие при соединении элементов в систему внутренние связи (потоки) характеризуются определенными параметрами. От их значений зависит работа производства в целом и поэтому они также входят в математическую модель ХТС (L — вектор параметров внутренних потоков).

Тогда модель ХТС изображается зависимостью следующего вида:

$$Y_i = F_i (X_i, V_i, D_i, K_i, L_i, G), \quad (13.3)$$

Кроме расчета выходных переменных систем Y_i в процессе создания ХТС приходится постоянно определять значения показателя эффективности функционирования системы E для различных ее вариантов. Поэтому математическая модель ХТС должна содержать наряду с зависимостями вида (13.3) и функциональное соотношение для расчета E :

$$E = \Psi (Y_i, V, D, K, L, G). \quad (13.4)$$

Чтобы полученной математической моделью можно было пользоваться в дальнейшем, необходимо создать алгоритм для ее расчета на ЭВМ, а также экспериментально проверить соответствие ее изучаемому объекту.

Первый уровень разработки ХТС заканчивается составлением математических моделей элементов и подсистем ХТС. Создав их, переходят к решению задач анализа, синтеза и оптимизации ХТС, что составляет второй уровень в создании ХТС.

Анализ ХТС состоит в изучении свойств и эффективности функционирования ХТС в целом на основе ее математической модели. Свойства системы зависят как от параметров и характеристик состояния элементов (подсистем), так и от структуры технологических связей между элементами.

В ходе анализа ХТС необходимо оценить степень влияния этих факторов на значения выходных переменных ХТС, характеризующих состояние системы.

На первом уровне разработки ХТС были получены математические модели отдельных элементов или подсистем. Говорить о математической модели для процесса в целом на этом этапе еще рано, так как она зависит от структуры ХТС, которая пока не была выбрана.

На стадии анализа ХТС как раз и проводится расчет полной математической модели ХТС при определенной ее топологии. В результате расчета количественно связываются характеристики состояния всей системы в целом (выходные переменные) с параметрами и характеристиками отдельных элементов.

Меняя структуру технологических связей между элементами и подсистемами, а также варьируя значения технологических и конструктивных параметров элементов и проводя полный расчет системы, сопоставляют результаты расчета различных вариантов и получают первое представление о их недостатках и достоинствах.

Учитывая все сказанное, можно иными словами сформулировать задачу анализа ХТС: *расчет полной математической модели ХТС на основе математических моделей отдельных элементов и технологической топологии с целью определения параметров выходных технологических потоков при заданных технологических условиях и параметрах входных потоков.*

Естественно, что полная модель может быть рассчитана лишь после того, как составлена (синтезирована) ХТС, т. е. анализ не может проводиться в отрыве от синтеза.

Задача синтеза ХТС заключается в создании химико-технологической системы, работающей с высокой эффективностью. Для этого необходимо прежде всего выбрать оптимальную технологическую топологию G (выбрать число и тип элементов, установить характер связей между ними), а затем определить значения входных переменных химико-технологической системы — X , технологических параметров элементов системы — D и параметров внутренних технологических потоков — L .

Установленное сочетание параметров должно приводить к эффективной работе системы, т. е. обеспечивать оптимальное значение показателя эффективности функционирования системы E . Другими сло-

вами, задача синтеза ХТС сводится к нахождению таких значений следующих параметров:

$$G = G(Y, V, K, E_n^*), \quad (13.5)$$

$$X = f_1(Y, V, K, E_n^*), \quad (13.6)$$

$$D = f_2(Y, V, K, E_n^*), \quad (13.7)$$

$$L = f_3(Y, V, K, E_n^*), \quad (13.8)$$

которые обеспечивают оптимальное значение показателя эффективности функционирования системы E :

$$E^* = \text{opt } \Phi(Y, V, D, K, L, G), \quad (13.9)$$

где E^* — оптимальное значение критерия эффективности E ; E_n^* — предельное значение этого же показателя.

Из изложенного видно, что с синтезом ХТС тесным образом связана задача оптимизации ХТС, которая как раз сводится к нахождению экстремального значения выбранного критерия эффективности функционирования системы E^* . С математической точки зрения решение задачи синтеза сводится, в конечном счете, к решению задачи оптимизации. В качестве критериев эффективности работы ХТС используют, как правило, экономические критерии (средняя прибыль, приведенный доход, приведенные затраты, себестоимость и т. п.). Иногда используют также и технологические критерии эффективности, например выход получаемого продукта.

Функциональная зависимость критерия эффективности E от влияющих на него воздействий устанавливается еще на стадии составления математической модели [см. уравнение (13.4)], алгоритм расчета разрабатывается на стадии анализа ХТС.

Из определения задач анализа, синтеза и оптимизации ХТС видно, что все эти этапы органически связаны друг с другом. Общее у них то, что все они выполняются на основе математической модели ХТС. В то же время для каждого этапа создания ХТС можно сформулировать основную его цель: при создании математической модели — это получение зависимости между параметрами системы — уравнения (13.2); на стадии анализа ХТС — изучение с помощью этой зависимости свойств системы (для этого проводится расчет полной модели ХТС); при синтезе ХТС создаются, рассчитываются и оптимизируются альтернативные варианты ХТС из которых выбирается окончательный вариант системы.

Чтобы конкретней представить, как связаны этапы синтеза, анализа и оптимизации ХТС, можно в самых общих чертах показать, в какой последовательности решаются они на практике. Сначала создается (синтезируется) первоначальный (исходный) вариант ХТС. Далее проводится полный расчет этого варианта ХТС по ее модели (т. е. производится анализ ХТС). При этом наряду с расчетом выходных параметров ХТС определяется и значение критерия эффективности функционирования системы. Синтез и анализ первоначального варианта составляют первый этап разработки ХТС.

Результаты анализа являются основой для принятия решений на втором этапе — при повторном синтезе ХТС, но уже на более высоком уровне. Созданный усовершенствованный вариант ХТС вновь анализируется, принимаются решения о действиях на третьем этапе при создании еще более совершенной схемы и т. д.

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

В сочетании принципов анализа, синтеза и оптимизации ХТС на основе математической модели решаются вопросы наибольшей степени трудности, относящиеся к III и IV уровням общей задачи (см. § 4), — это интенсификация и оптимизация существующих производств, а также создание на основе оптимального проектирования новых объектов химической промышленности.

В настоящее время усиливаются тенденции заменять обычные методы проектирования агрегатов и установок оптимальным проектированием. Принципиальное различие этих двух подходов заключается в том, что при обычном проектировании выбор принятого варианта недостаточно обоснован с точки зрения наилучшего достижения желаемых результатов. Такое проектирование часто сводится к переносу в производство лабораторных конструкций и режимов, которые не всегда являются оптимальными для промышленных предприятий. Как правило, определяются конструкционные и технологические параметры аппаратов и узлов, а взаимосвязь и взаимодействие их не учитывается. Выбор технологической топологии производится без анализа возможных альтернативных вариантов технологической схемы производства. Такой подход не позволяет создать высокоэффективные химические предприятия.

При оптимальном проектировании выбор окончательного варианта производится по специально разработанной стратегии математически обоснованными методами перебора весьма значительного числа (часто многих сотен) вариантов конструктивных схем и режимов агрегатов и установок. Эта задача может быть решена с помощью разрабатываемых в настоящее время автоматизированных систем технологического проектирования.

Такая система состоит из ряда подсистем (блоков). Одни из них содержат сведения о процессе (блоки математических моделей элементов ХТС, информацию о физико-химических константах, свойствах компонентов, участвующих в процессе и т. п.). Другие обеспечивают работу системы (ввод исходной информации, основная исполнительная подпрограмма, вывод результатов).

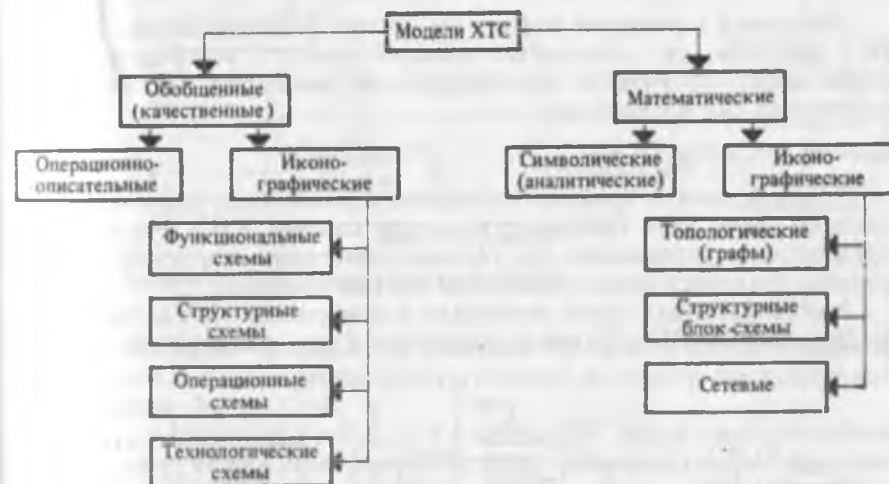
При автоматизированном проектировании математическую модель отдельного элемента ХТС представляют в виде совокупности математических моделей типовых технологических операторов. Модель типового технологического оператора называют модулем.

Один элемент ХТС описывается несколькими модулями. Для моделирования каждого элемента ХТС берется определенный набор модулей. На основе стандартных программ математических моделей типовых технологических операторов по модульному принципу разрабатываются математические модели элементов ХТС.

§ 6. Классификация моделей ХТС

Все модели ХТС можно разделить на два вида: качественные (обобщенные) и математические, которые в свою очередь делятся на ряд разновидностей.

Классификация моделей химико-технологических систем



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

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

Иконографические модели всегда связаны с наглядным графическим изображением, чертежом. Обобщенные иконографические модели дают лишь качественное представление о функционировании системы. Это различные виды схем химико-технологических систем.

ческого процесса, выполненные в виде чертежей. Существует несколько разновидностей таких схем: функциональная (принципиальная), структурная, операционная (операторная), технологическая.

Составление различных видов схем покажем на примере получения аммиака. Сначала приведем химическую схему процесса, т. е. реакции, по которым осуществляется процесс. С целью получения водорода проводят конверсию метана:



Получаемый оксид углерода в дальнейшем конвертируется водяным паром с получением водорода:



Поскольку конверсия ведется не чистым водяным паром, а в смеси с воздухом, то в продуктах реакций наряду с водородом присутствует азот; получается азотоводородная смесь (авс). Далее следует собственно синтез аммиака:



Чтобы показать принцип составления различного вида схем, рассмотрим один узел производства — цех синтеза NH_3 . На рис. 13.1 представлена упрощенная (не указаны некоторые второстепенные аппараты) технологическая схема цеха синтеза аммиака.

Азотоводородная смесь поступает в компрессор 1, где сжимается до давления 30 МПа. Затем в инжекторе 2 она смешивается с непро-

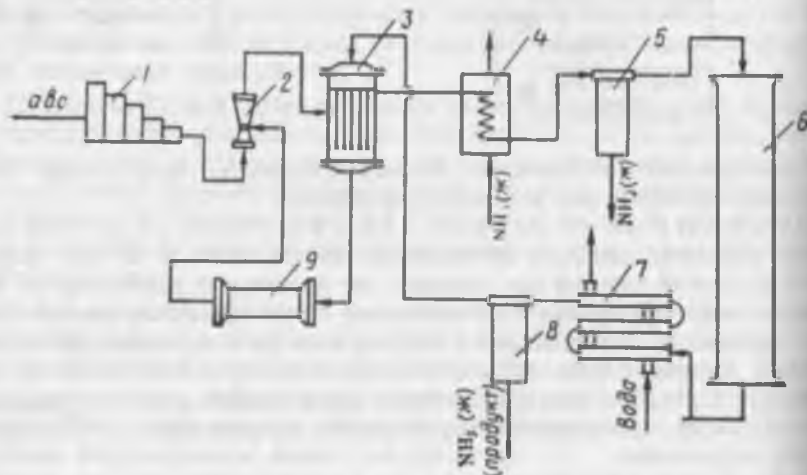


Рис. 13.1. Технологическая схема цеха синтеза аммиака (упрощенный вариант)
1 — компрессор; 2 — инжектор; 3 — теплообменник; 4 — испаритель жидкого аммиака; 5, 8 — сепараторы; 6 — колонна синтеза; 7 — водяной холодильник; 9 — циркуляционный компрессор

реагировавшей азотоводородной смесью, возвращаемой после реакции, и охлаждается сначала в теплообменнике 3, а потом в испарителе жидкого аммиака 4. При охлаждении из азотоводородной смеси конденсируется некоторое количество аммиака, который обычно в ней присутствует. В сепараторе 5 жидкий аммиак отделяют, а азотоводородную смесь подают в колонну синтеза 6, где и осуществляется реакция. Полученный продукт — NH_3 конденсируют при охлаждении в водяном конденсаторе 7 и затем отделяют от непрореагировавшей азотоводородной смеси в сепараторе 8. Оставшуюся смесь, имеющую

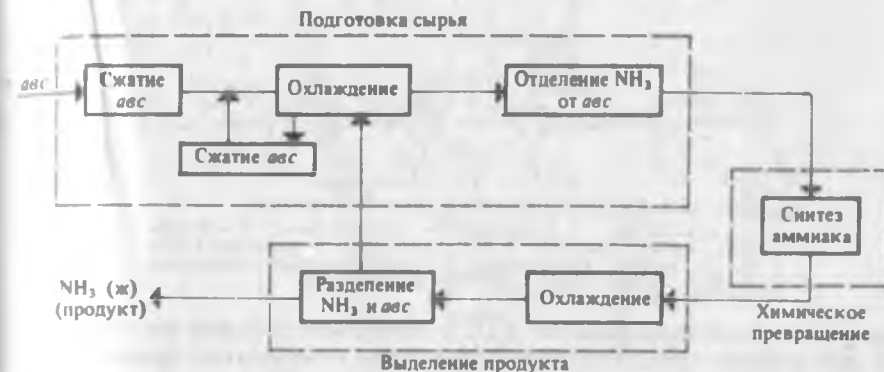


Рис. 13.2. Функциональная схема получения аммиака

давление 28 МПа, сжимают до давления 30 МПа в циркуляционном компрессоре 9 и вновь возвращают в систему на повторное химическое превращение.

Функциональная схема дает общее представление о процессе функционирования ХТС. На схеме выделяются основные узлы (подсистемы), выполняющие определенную технологическую операцию, показаны технологические связи между ними. По схеме можно определить, какие операции совершаются в производстве и в какой последовательности. Сведений о типах отдельных элементов функциональная схема не дает. Функциональная схема производства аммиака показана на рис. 13.2.

Структурная схема ХТС дает изображение всех элементов ХТС в виде блоков, имеющих несколько входов и выходов, показывает технологические связи между блоками. Как и функциональная, структурная схема не содержит информации об отдельных типах элементов, но зато технологические связи в ней указывают направление движения материальных и энергетических потоков системы (рис. 13.3).

Операторная схема в отличие от двух предыдущих дает наглядное представление о физико-химической сущности технологических процессов системы. Для этого каждый элемент ХТС изобра-

жают в виде определенного типового технологического оператора, который качественно или количественно преобразует физические параметры входных материальных и энергетических потоков, т. е. совершает операцию, отображенную соотношением (13.1).

Технологические операторы обычно делят на основные и вспомогательные. Основные технологические операторы (рис. 13.4) обес-

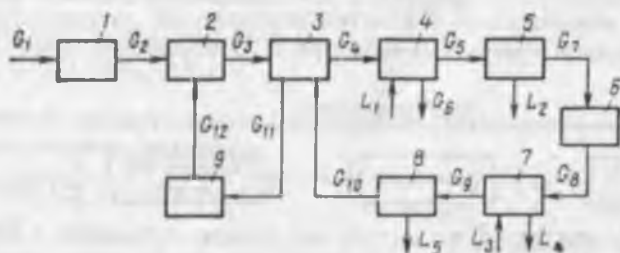


Рис. 13.3 Структурная схема синтеза аммиака:

1 — компрессор; 2 — инжектор; 3 — теплообменник; 4 — испаритель жидкого аммиака; 5, 6 — сепараторы; 6 — колонна синтеза; 7 — водяной холодильник; 8 — циркуляционный компрессор; G_1-G_{11} — потоки газа; L_1-L_4 — потоки жидкости

печивают функционирование ХТС в требуемом целевом направлении. К ним относят технологические операторы химического превращения, межфазного массообмена, смешения и разделения.

Вспомогательные технологические операторы используют для повышения эффективности функционирования системы путем изменения ее энергетического и фазового состояний. К ним относят операторы нагрева и охлаждения, сжатия и расширения, изменения агрегатного состояния (конденсация, испарение, растворение).

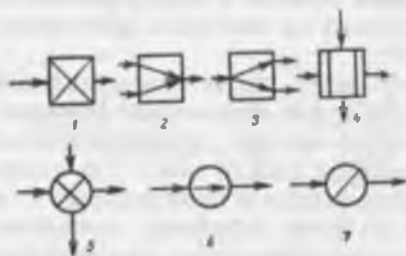


Рис. 13.4. Технологические операторы:

основные: 1 — химического превращения; 2 — смешения; 3 — разделения; 4 — межфазного массообмена; вспомогательные: 5 — нагрева или охлаждения; 6 — сжатия или расширения; 7 — изменения агрегатного состояния вещества

Взаимодействие отдельных технологических операторов осуществляется благодаря технологическим связям (соединениям) между ними. Каждой технологической связи соответствует некоторый материальный или энергетический поток, называемый технологическим потоком.

Операторная схема производства аммиака приведена на рис. 13.5.

Наиболее полное качественное представление о процессе дает технологическая схема. Каждый элемент процесса показан на ней в виде условного общепринятого стандартного изображения, технологические связи показаны направленными линиями со

стрелками. По схеме можно судить о типах и способе соединения элементов (аппаратов и машин), о последовательности отдельных технологических процессов. Иногда на схеме приводят краткие указания о химическом составе и наиболее важных данных, характеризующих качество исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов. В некоторых случаях аппараты изображают с соблюдением масштаба, чтобы получить представление об их габаритах и конструкции.

Технологическую схему можно использовать для изображения ХТС как на стадии эксплуатации, так и на стадии проектирования.

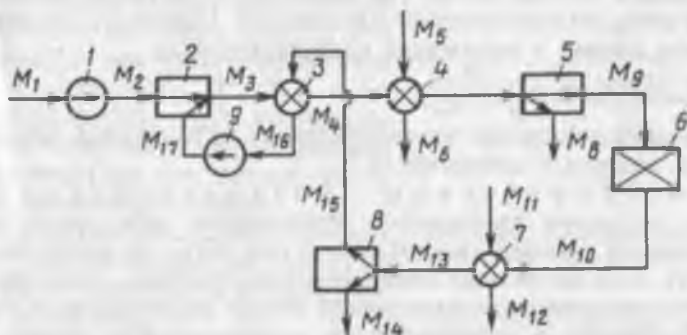


Рис. 13.5. Операторная схема синтеза аммиака:

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

Она — прообраз, позволяющий получить первое представление о создаваемой ХТС. На рис. 13.1 была, например, показана технологическая схема цеха синтеза аммиака.

Рассмотренные модели ХТС относятся к качественным (обобщенным). Другая часть моделей ХТС — математические — дает количественное описание процесса. Они также могут быть представлены в нескольких разновидностях. Все математические модели можно разделить на символические и иконографические (рис. 13.5).

Символическая (аналитическая) модель — это совокупность математических соотношений — формул, уравнений, неравенств. Эти соотношения позволяют определить физические параметры состояния технологических потоков на выходе системы в зависимости от факторов, воздействующих на систему, — параметров входных технологических потоков (X), параметров окружающей среды (V), технологических (D) и конструктивных (K) параметров элементов системы.

Эти соотношения для отдельного элемента ХТС отображаются уже знакомой зависимостью (13.1).

Так как ХТС есть совокупность образующих ее отдельных взаимосвязанных элементов, то и математическая символическая модель системы в целом прежде всего включает совокупность символических моделей элементов. Но она должна быть дополнена уравнениями технологических связей между элементами. Так, например, тот факт, что технологический поток выходит из k -го аппарата и поступает в n -й (k и n — номера элементов, связанных одним технологическим потоком), отражается зависимостью вида

$$Y_k = X_n \quad (13.10)$$

В реальном производстве, как правило, существуют ограничения по каким-либо технологическим параметрам. Поэтому в математическую модель входят и выражения следующего вида:

$$H_i(X_i, Y_i, D_i, K_i) \geq 0 \quad (13.11)$$

где H_i — вектор-функция технологических ограничений параметров состояния потоков и элементов ХТС.

Иконографические математические модели — наглядное графическое отображение либо таких качественных свойств технологической структуры ХТС, по которым можно определить количественные характеристики системы, либо функциональных математических соотношений между параметрами и переменными, входящими в символическую математическую модель ХТС, либо логики функциональных связей между уравнениями и информационными переменными символической математической модели.

Если обобщенные иконографические модели давали только качественную информацию о процессе, то математические иконографические модели связаны с количественными характеристиками системы. Поэтому они незаменимы при решении задачи на уровне анализа, синтеза и оптимизации сложных ХТС.

Математические иконографические модели подразделяют на три группы: топологические модели (графы), структурные блок-схемы и сетевые модели.

Топологические модели представляют в виде графов. Граф — это фигура или конфигурация, образованная совокупностью некоторых точек (вершин или узлов); некоторые из них могут быть соединены отрезками прямых, ломаных или кривых линий. Линии могут иметь направление (тогда они называются дугами) или не иметь его (ребра).

Для химико-технологического процесса часто вершинами графа являются его элементы, а дуги показывают связь между элементами.

Существует несколько типов топологических моделей ХТС, представленных в виде графов. Все зависит от того, для каких элементов системы составляют граф, какие свойства элементов и какие связи между элементами нас интересуют.

Предположим, необходимо построить топологические модели для процесса синтеза аммиака, операторная схема которого представлена

на рис. 13.5. В операторе 1 происходит сжатие подаваемого потока сырья (азотоводородной смеси), в операторе 2 — его смешение с потоком непрореагировавшего сырья, уже побывавшего в реакторе, в операторах 3 и 4 — охлаждение азотоводородной смеси, в операторе 5 — выделение сконденсированного аммиака из азотоводородной смеси; в операторе 6 — химическое превращение, 7 — охлаждение водой, 8 — отделение продукта — NH_3 — от потока непрореагировавшего сырья, 9 — сжатие азотоводородной смеси.

Каждый i -й физический поток системы (для данной системы имеем 17 потоков) характеризуется набором следующих параметров: m_i — общий массовый расход физического потока; m_{ij} — массовый расход j -го компонента (у нас число компонентов равно 3 — это NH_3 , H_2 , N_2) в i -м физическом потоке; c_{ij} — концентрация j -го компонента в i -м потоке; T_i — температура i -го потока; H_i — теплота физического потока.

При составлении топологических моделей рассмотренной на рис. 13.5 схемы могут представить интерес различные ее стороны.

Предположим, что необходимо знать характеристику общих материальных потоков между элементами приведенной системы. Граф, отображающий это, показан на рис. 13.6.

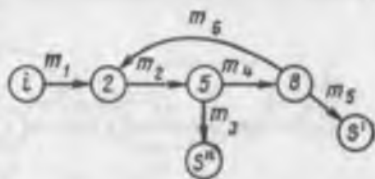


Рис. 13.6. Материальный потоковый граф по общим расходам ХТС:

2, 5, 8 — номера вершин, соответствующих номерам операторов на операторной схеме, изображенной на рис. 13.5; i — источник, соответствующий поступлению сырья с физическим потоком M_1 ; S' и S'' — стоки веществ с потоками M_7 и M_{12} ; m_1 — m_6 — массовые потоки по общему расходу вещества

Поскольку нужно знать изменение общего массового расхода компонентов в системе, для построения графа из операторной схемы берут только те элементы, где меняется величина массового потока. Это и будут вершины графа.

В операторах 1, 3, 4, 6, 7, 9 (см. рис. 13.5) не изменяются общие массовые расходы. (В операторах 1, 9 происходит изменение давления, в операторах 3, 4, 6, 7 — температуры; в операторе 6 идет химическое превращение, меняются состав и температура потока, но общий массовый расход остается неизменным.) Поэтому на графе отсутствуют вершины, соответствующие перечисленным операторам. Но это на нем должны быть отражены факты подачи сырья в систему и вывода продукта. Поэтому граф дополняется вершинами i , соответствующими источникам вещества, и вершинами s , отображающими сток вещества. Источник i соответствует общему количеству сырья, подаваемого в систему с потоком M_1 . Сток s' соответствует количеству продукта, выводимого из системы с потоком M_{14} ; s'' — количеству NH_3 , выводимому с потоком M_8 .

Поскольку изображенный на рис. 13.6 граф составлялся для массовых потоков вещества по общему расходу, он так и называется — массовый потоковый граф по общим расходам.

да м ХТС (сокращенно — МПГО). Вершины МПГО соответствуют элементам ХТС, которые трансформируют общие массовые расходы физических потоков, а также источникам и стокам веществ физических потоков; дуги графа — материальным потокам, отвечающим общему массовому расходу в физических потоках системы.

Для той же системы (см. рис. 13.5) можно составить и другие виды графов, например, не по общему массовому расходу, а по массовому расходу любого отдельного компонента в материальных потоках системы. Тогда такой граф будет соответственно называться м а т е р и а л ь н ы м п о т о к о в ы м г р а ф о м по компоненту (сокращенно МПГ по компоненту).

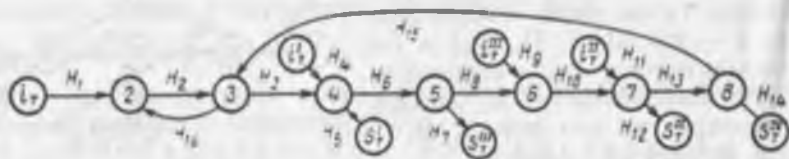


Рис. 13.7. Тепловой потоковый граф ХТС:

2—8 — номера вершин, соответствующие номерам операторов на операторной схеме, изображенной на рис. 13.5; I_T^I , I_T^{II} — источники, соответствующие поступлению теплоты с физическими потоками M_1 , M_6 , M_{12} ; I_T^{III} — источник, соответствующий выделению теплоты при протекании экзотермической реакции; S_T^I , S_T^{II} , S_T^{III} , S_T^{IV} — стоки, соответствующие отводу теплоты с физическими потоками M_1 , M_2 , M_5 , M_{14} ; H_1 , H_2 , H_3 , H_4 , H_5 , H_6 , H_7 , H_8 — тепловые потоки

Если рассматриваемый процесс интересует нас с точки зрения тепловых характеристик потоков, то составляют т е п л о в о й п о т о к о в ы й г р а ф (сокращенно — ТПГ). Вершины ТПГ соответствуют элементам системы, которые изменяют количество теплоты физических потоков, источникам и стокам теплоты ХТС. Дуги отвечают тепловым потокам. На рис. 13.7 приведен тепловой потоковый граф для рассматриваемой нами схемы. Помимо вершин графа, соответствующих операторам схемы, где трансформируются тепловые потоки, в граф введены вершины, соответствующие источникам и стокам теплоты.

Описанные выше материальные и тепловые потоковые графы отражают топологические особенности самих технологических систем. Но можно построить и такие графы, которые учитывают топологические особенности систем уравнений символической математической модели. Это с и г н а л ь н ы е г р а ф ы. Их строят для того, чтобы графически изобразить функциональные связи между информационными перемещениями, входящими в уравнения символической математической модели ХТС. Эти переменные называют с и г н а л а м и, отсюда и название графа. Сигнальный граф соответствует системам уравнений математической модели ХТС и отражает функциональные или причинно-следственные связи между переменными ХТС.

Вершины сигнального графа соответствуют сигналам, т. е. информационным переменным ХТС (параметрам состояния и свойств сис-

темы). Вершины-источники изображают независимые (свободные) переменные, вершины-стоки — зависимые переменные, относительно которых система уравнений разрешается в явном виде.

Дуги графа соответствуют коэффициентам или передаточным функциям, характеризующим связь между информационными переменными.

Помимо описанных существуют и другие разновидности графов. К другим подгруппам иконографических математических моделей относятся структурные блок-схемы и сетевые модели.

Структурная блок-схема — это иконографическая математическая модель, которая соответствует символической математической модели. На структурной блок-схеме каждый технологический оператор изображают в виде блока, подобного показанному на рис. 13.8.

Каждый блок представляет математическую модель технологического оператора (набор коэффициентов передачи и передаточных функций) и связывает вектор параметров, являющихся входными для данного блока, с вектором выходных параметров. Блок-схема всей ХТС представляет тогда совокупность таких отдельных блоков, связь между блоками осуществляется векторами параметров состояния соответствующих технологических потоков системы.

И структурные блок-схемы, и сигнальные графы отражают особенности символической математической модели. Между ними имеется взаимно однозначное соответствие: направленная ветвь блок-схемы отвечает вершине сигнального графа (в обоих случаях — это набор параметров состояния технологических потоков системы), а каждый блок схемы соответствует направленной ветви сигнального графа (в обоих случаях — это набор коэффициентов функциональной связи).

Сетевые модели — это иконографические модели, отображающие организационные процессы проектирования, эксплуатации и управления ХТС.

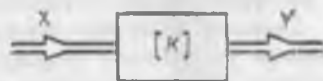


Рис. 13.8. Блок структурной блок-схемы:

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

§ 7. Задачи анализа, синтеза и оптимизации ХТС

Задачи второго уровня разработки химического предприятия — анализ, синтез и оптимизация — тесно связаны друг с другом и на практике решаются комплексно.

При решении задач анализа и синтеза ХТС возникает ряд трудностей как методологического, так и вычислительного характера. Это вызвано многомерностью ХТС как по элементам, описываемым большим числом дифференциальных и конечно-разностных уравнений, так и по выполняемым ими функциям. Осложняется дело и высокой степенью взаимосвязанности и взаимовлияния элементов.

При анализе функционирования ХТС приходится делать полный расчет математической модели ХТС по известным математическим моделям элементов и при определенной технологической топологии. Даже для современных ЭВМ простой однократный расчет полной модели ХТС связан с многочисленными трудностями и занимает много времени. Положение значительно осложняется, если вспомнить, что при синтезе ХТС приходится неоднократно решать задачу анализа и оптимизации функционирования ХТС, т. е. много раз проводить полный расчет модели, перебирая большое число альтернативных вариантов технологической топологии. Если не применять научный подход, то при большом числе элементов ХТС и возможных различных видах связи между ними получается такое число альтернативных вариантов, с которым трудно справиться даже современным ЭВМ.

Поэтому задачами первостепенной важности при создании ХТС являются разработка оптимальных алгоритмов расчета на ЭВМ многомерных систем уравнений математических моделей, оптимальная организация вычислительных процедур, устанавливающая порядок расчета математических моделей элементов системы для нахождения выходных переменных системы в целом. Не менее важен также выбор оптимальной стратегии и на стадии синтеза и оптимизации ХТС.

Значительно облегчает разработку оптимальной стратегии на всех этапах создания сложной ХТС широкое использование различного вида топологических моделей. Много удобств дает и использование математического аппарата матриц при работе как с символическими математическими, так и с топологическими моделями. При анализе ХТС символическую математическую модель каждого элемента представляют в матричной форме. Такой подход позволяет большой объем существенной информации о ХТС представить в компактном и наглядном виде. Кроме того, матричное представление модели удобно при работе на ЭВМ.

Если в символической математической модели (13.1) связи между параметрами входных и выходных потоков описываются линейными функциями, то модель каждого i -го элемента можно представить в следующей матричной форме:

$$[Y_m^i] = [R_{mn}^i] \times [X_n^i], \quad (13.12)$$

где m — число выходных переменных; n — число входных переменных; $[X_n^i]$ — вектор входных переменных; $[Y_m^i]$ — вектор выходных переменных; $[R_{mn}^i]$ — матрица преобразования, или операционная матрица.

Элементы матрицы преобразования отражают связь между входными и выходными параметрами. Матрица преобразования состоит из столбцов, отвечающих каждой входной переменной, и из строк, отвечающих каждой выходной переменной. Каждый элемент матрицы — это коэффициент функциональной связи между соответствующей входной и выходной переменной. Установление вида такой связи, или, дру-

гими словами, определение элементов операционных матриц, проводится на основе экспериментальных данных, полученных в результате специально проведенных исследований на стадии создания математической модели. Получают значения коэффициентов операционной матрицы аналитическим решением уравнений математической модели.

Как это выглядит, можно показать на следующем примере. Предположим, что идет процесс абсорбции (рис. 13.9) некоего компонента А, содержащегося в газовой фазе, активным компонентом В, находящимся в жидкой фазе. Ход процесса определяют следующие параметры входных потоков: G — массовый расход газа; L — массовый расход жидкости; $t_{вх}$ — температура входного потока жидкости; $x_{вх}$ — концентрация активного компонента В во входном жидком потоке; $y_{вх}$ — концентрация компонента А во входном потоке газа. Набор этих величин составит вектор входных параметров.

Вектор выходных параметров, характеризующих работу абсорбера, будет включать следующие показатели: $y_{вых}$ — концентрация компонента А в выходящем потоке газа; $x_{вых}$ — концентрация В в выходящем жидком потоке; $t_{вых}$ — температура выходного жидкого потока.

Предположим, что описанный процесс изучен экспериментально и получена его символическая математическая модель (найлены коэффициенты системы уравнений). Для удобства и наглядности эту модель можно представить в матричном виде. Тогда она будет выглядеть следующим образом:

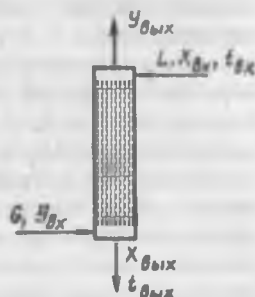


Рис. 13.9. Насадочная абсорбционная колонна

$$\begin{pmatrix} y_{A, \text{вых}} \\ x_{B, \text{вых}} \\ t_{\text{вых}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} & a_{16} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} & a_{26} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} & a_{36} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} G \\ L \\ y_{A, \text{вх}} \\ x_{B, \text{вх}} \\ t_{\text{вх}} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (13.13)$$

Слева — вектор-столбец выходных переменных; справа — вектор-столбец входных переменных (единица добавлена для учета свободных членов в уравнениях модели); в середине — матрица преобразования (некоторые ее элементы могут равняться нулю).

Матричная форма представления модели позволяет непосредственно рассчитывать выходные параметры, если известны входные. Например, концентрацию компонента А в выходящем газовом потоке — $y_{A, \text{вых}}$ можно рассчитывать по уравнению, полученному с использованием матрицы преобразования:

$$y_{A, \text{вых}} = a_{11} G + a_{12} L + a_{13} y_{A, \text{вх}} + a_{14} x_{B, \text{вх}} + a_{15} t_{\text{вх}} + a_{16}. \quad (13.14)$$

При анализе ХТС чрезвычайно полезным является то, что информация, содержащаяся в каком-либо графе, может быть так же, как и для символической модели, представлена в алгебраическом виде — в форме матриц. Эта связь графа и матрицы значительно облегчает практическое применение топологических методов при математическом описании ХТС. С помощью различного типа матриц можно перевести структурные особенности системы на язык чисел, фигурирующих в математических уравнениях. В частности, по матрицам, составленным для графа, можно определить, связана или нет любая вершина графа с другими вершинами, и если связана, то с какими и каково направление дуг между связанными вершинами, а также получить много другой полезной информации о структуре системы, позволяющей не только количественно описывать процесс, но и разрабатывать оптимальную стратегию анализа ХТС.

Разработка оптимальной стратегии важна не только на стадии анализа ХТС при расчете ее полной модели. Для успешного решения задач синтеза и оптимизации ХТС также необходимо использовать оптимальную стратегию. Она должна предписывать как порядок выполнения различных этапов (процедур) при синтезе системы определенной топологии, так и методику и порядок перебора альтернативных вариантов топологии.

Разрабатываемые при этом алгоритмы, отражающие порядок проведения описанных операций, позволяют значительно сократить объем работы при разработке ХТС, быстрее найти такой вариант ХТС, при котором показатель эффективности функционирования системы будет иметь оптимальное значение.

При разработке научных основ создания химического производства используют несколько принципов синтеза ХТС.

Декомпозиционный принцип — это математическая формализация метода функциональной декомпозиции, который интуитивно применялся при проектировании и раньше. Из-за сложности разрабатываемых систем проектировщик вынужден осуществлять последовательную декомпозицию исходной задачи на ряд более простых задач. Сначала все химическое производство делят на ряд функциональных подсистем, а затем каждая такая подсистема разделяется до уровня отдельных аппаратов (элементов).

Вместо общей задачи синтеза ХТС решается ряд подзадач, и для них отыскиваются определенные технологические решения, соответствующие современному уровню аппаратного оформления химико-технологического процесса. Из различных вариантов технологической топологии подсистемы и аппаратного оформления некоторого процесса выбираются такие, которые обеспечивают оптимальное значение критерия эффективности синтезируемой ХТС.

Эвристический принцип — это тоже математическая формализация широко используемого проектировщиками интуитивно-эвристического метода, который позволяет специалистам при технологическом проектировании химических производств интуитивно

выбирать наиболее удачные варианты решения задачи, без полного перебора всех возможных альтернативных вариантов.

При эвристическом методе, базирующемся на интуиции, принятие решения происходит без обоснования его с помощью доказательств. Но это не снижает его ценности, так как он использует интуитивные факторы и правила, обобщающие знания и большой практический опыт высококвалифицированных специалистов — проектировщиков.

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

При эволюционном принципе сначала создается простейший исходный вариант технологической топологии ХТС, являющийся произвольным первоначальным решением поставленной задачи. После этого производится некоторое изменение (модификация) аппаратного оформления и коррекция структуры технологических связей, определяется коэффициент эффективности функционирования вновь полученного варианта. Затем опять идут этапы синтеза, анализа и оптимизации модифицированного варианта и т. д., пока не будет получено оптимальное значение критерия эффективности функционирования ХТС.

При анализе математических моделей ХТС с большим числом варьируемых переменных создание оптимальной стратегии исследования ХТС, эффективность и простота вычислительных процедур зависят также во многом от выбора «удачного набора» оптимизирующих свободных переменных.

В математическую модель входит определенное число m переменных и параметров (информационных переменных) ХТС. Эти информационные переменные связаны независимыми неявными функциями; число таких функций l . Обычно система уравнений математической модели ХТС содержит избыток информационных переменных по сравнению с числом уравнений. Этот избыток показывает число независимых (свободных) переменных и называется степенью свободы химико-технологической системы F :

$$F = m - l.$$

Таким образом, степень свободы — это число свободных переменных, которые необходимы и достаточны для полного представления процесса функционирования ХТС.

Для некоторой части свободных переменных их значения заранее устанавливаются в проектном задании или определяются требованиями технологических условий. Эти переменные называют регламентированными. Часть степеней свободы расходуется на эти переменные. Оставшиеся свободные переменные делят на две категории. К одной относят параметры, которые задают перед началом вычислений как

известные (т. е. фиксированные), тогда другую часть составят свободные переменные, которые принимают за оптимизирующие. Варьированием их числовых значений и проводят оптимизацию процесса функционирования ХТС.

От того, какие из свободных переменных принять за оптимизирующие, зависит степень сложности вычислительных операций при разработке ХТС. Для оптимального выбора оптимизирующих свободных переменных создают алгоритмы, которые часто разрабатываются с использованием различных видов топологических моделей.

§ 8. Типы технологических связей

Уже отмечалось, что на стадиях синтеза и оптимизации ХТС приходится перебирать значительное число альтернативных вариантов, отличающихся технологической топологией. Сократить их помогает наряду с интуицией проектировщика умение предвидеть и хотя бы предварительно оценить эффект, которого можно ожидать при различных типах связей между элементами. Поэтому возникает необходимость рассмотреть наиболее часто встречающиеся типы соединения аппаратов, определить, какова эффективность каждого из них, какое действие на материальную продукцию (на ее количество и качество) оказывает способ соединения элементарных звеньев процесса и в каких условиях на практике целесообразно его применение.

При всей сложности химико-технологических систем представляется возможным выделить некоторые типовые способы соединения простых элементов процесса в схему. Прежде всего любое химическое производство может работать либо в непрерывном режиме, либо в периодическом (иногда полунепрерывном). Основные типы соединений элементов процесса в схему для непрерывного способа производства показаны на рис. 13.10.

При последовательном соединении (рис. 13.10, а) весь технологический поток, выходящий из предыдущего аппарата, поступает полностью в последующий элемент; при этом через каждый элемент схемы поток проходит лишь один раз.

При параллельном соединении (рис. 13.10, б) технологический поток сырья разделяется на несколько более мелких потоков, поступающих в различные элементы системы. Выходящие из этих элементов потоки могут объединяться в один поток, а могут выходить из системы раздельно. Через каждый аппарат поток проходит один раз.

Чтобы решить вопрос, когда выгоднее произвести последовательное, а когда параллельное соединение аппаратов, установим, какой эффект можно получить при последовательном и параллельном соединении реакторов различных моделей.

В каскаде последовательно соединенных реакторов идеального вытеснения получаем такую же степень превращения x_A , как и в единичном реакторе идеального вытеснения, если объем его V и общий

объем каскада $V_{\text{касн}}$ равны. Чтобы показать это, рассчитаем объемы V и $V_{\text{касн}}$, необходимые для достижения одной и той же степени превращения x_A .

Объем единичного реактора вытеснения равен

$$V = v c_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{w_{rA}} \quad (13.15)$$

Объем любого i -го реактора V_i в каскаде рассчитывают по формуле

$$V_i = v c_{A,0} \int_{x_{A,i-1}}^{x_{A,i}} \frac{dx_A}{w_{rA}} \quad (13.16)$$

Всего в каскаде n реакторов. Тогда общий объем каскада $V_{\text{касн}}$ будет:

$$V_{\text{касн}} = \sum_{i=1}^n V_i = v c_{A,0} \left[\int_0^{x_{A,1}} \frac{dx_A}{w_{rA}} + \int_{x_{A,1}}^{x_{A,2}} \frac{dx_A}{w_{rA}} + \dots + \int_{x_{A,i-1}}^{x_{A,i}} \frac{dx_A}{w_{rA}} + \dots + \int_{x_{A,n-1}}^{x_{A,n}} \frac{dx_A}{w_{rA}} \right] \quad (13.17)$$

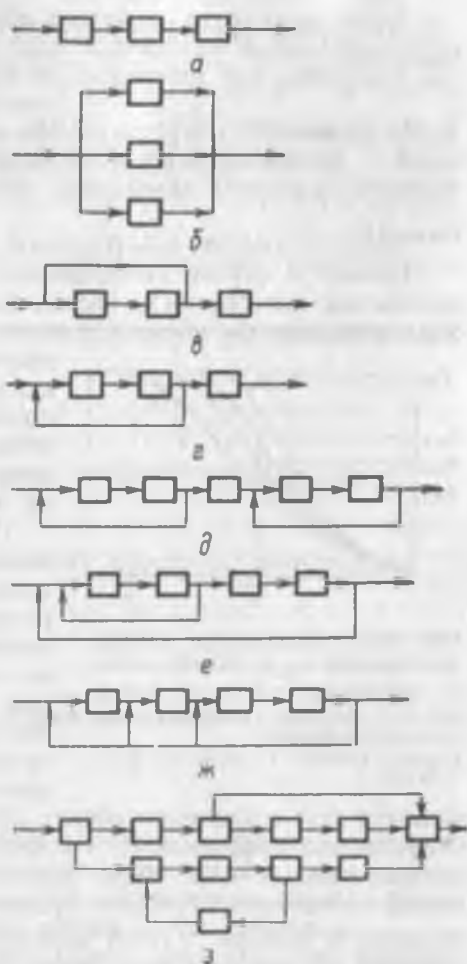


Рис. 13.10. Типы соединений элементов процесса в схему (технологических связей):

а — последовательное; б — параллельное; в — обводное (байпасное); г — рециркуляционное; ж — сложное (комбинированное)

В квадратных скобках выражения (13.17) стоит сумма интегралов. Верхний предел каждого предыдущего интеграла и нижний предел последующего одинаковы. Такую сумму интегралов можно заменить одним интегралом, у которого нижний предел является нижним пределом первого интеграла, а верхний — верхним пределом последнего. Тогда объем каскада реакторов вытеснения

$$V_{\text{каска}} = v \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{w_{rA}}. \quad (13.18)$$

Из уравнений (13.15) и (13.18) видно, что для достижения одинаковой x_A в единичном реакторе вытеснения и в каскаде реакторов вытеснения требуются одинаковые объемы:

$$V_{\text{каска}} = V.$$

Поэтому в случае необходимости можно заменить один реактор идеального вытеснения на каскад реакторов вытеснения с таким же общим объемом без риска снижения степени превращения исходного

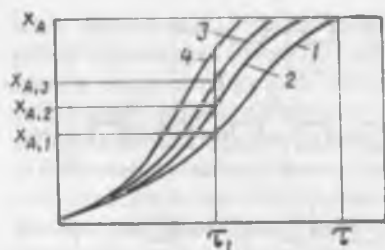


Рис. 13.11. Зависимость степени превращения x_A от общего времени пребывания τ и числа реакторов n в каскаде реакторов идеального смешения:

1 — $n=1$; 2 — $n=2$; 3 — $n=10$; 4 — $n \rightarrow \infty$

реагента, поскольку n реакторов идеального вытеснения, соединенных последовательно и имеющих общий объем V , обеспечивают такую же степень превращения исходного вещества, как и один реактор вытеснения.

Последовательное соединение реакторов идеального смешения — каскад реакторов смешения — уже рассматривалось (см. гл. 7). Замена одного реактора смешения объема V на каскад реакторов смешения с таким же общим объемом дает дополнительный положительный эффект по сравнению с такой же операцией для реакторов вытеснения. Степень превращения при сохранении общего объема каскада постоянным увеличивается по сравнению с единичным реактором смешения и тем больше, чем больше число реакторов в каскаде. На рис. 13.11 показана зависимость степени превращения x_A от общего времени пребывания в каскаде τ (этой величине пропорционален общий объем каскада) для систем с различным числом реакторов n .

Если сравнить несколько каскадов реакторов смешения, у которых общий объем постоянен и определяется величиной τ_1 , то с увеличением числа реакторов растет степень превращения:

Если сравнить несколько каскадов реакторов смешения, у которых общий объем постоянен и определяется величиной τ_1 , то с увеличением числа реакторов растет степень превращения:

$$x_{A,1} < x_{A,2} < x_{A,3} \text{ при } \tau_1 = \text{const.}$$

Это объясняется тем, что замена одного реактора смешения на каскад реакторов смешения приводит к изменению гидродинамической обстановки и распределения концентраций в системе. Они приближаются по мере увеличения числа реакторов к показателям, характерным для реактора вытеснения.

Если последовательное соединение приводит к различным результатам для реакторов смешения и вытеснения, то параллельное соеди-

нение дает одинаковый эффект и для реакторов вытеснения, и для реакторов смешения. Поэтому выводы, полученные ниже, одинаково справедливы в случае параллельного соединения как реакторов вытеснения, так и реакторов смешения.

При параллельном соединении общая нагрузка v распределяется на n реакторов. Нагрузка на каждый i -й реактор составляет

$$v_i = v/n.$$

Объем каждого i -го реактора при общем объеме системы V равен

$$V_i = V/n.$$

Время пребывания в i -м реакторе при описанном распределении нагрузки

$$\bar{\tau}_i = \frac{V_i}{v_i} = \frac{V/n}{v/n} = \frac{V}{v}$$

будет таким же, как в одном реакторе объема V при нагрузке v :

$$\bar{\tau} = V/v.$$

Для системы параллельно соединенных реакторов вытеснения

$$\bar{\tau}_i = \bar{\tau} = c_{A,0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{w_{rA}}. \quad (13.19)$$

При параллельном включении реакторов смешения

$$\bar{\tau}_i = \bar{\tau} = c_{A,0} \frac{x_A}{w_{rA}}. \quad (13.20)$$

Поскольку при разделении общего потока исходных реагентов на ряд параллельных потоков сохраняется постоянным время пребывания, степень превращения на выходе i -го реактора системы будет такой же, как в единичном реакторе объема V при нагрузке v .

Поэтому в случае необходимости можно заменить один реактор идеального вытеснения (смешения) на n параллельно соединенных реакторов вытеснения (смешения) с таким же общим объемом и общей нагрузкой без снижения степени превращения исходного вещества.

Вопросы замены одного реактора системой параллельно или последовательно включенных реакторов возникают при необходимости увеличения общей производительности установки.

Для повышения производительности установки можно использовать, например:

1) увеличение нагрузки по сырью при сохранении неизменной степени превращения;

2) достижение более высокой степени превращения исходного сырья (без изменения скорости его подачи) за счет увеличения времени пребывания реагентов τ в реакторе.

На практике чаще используют обе возможности. И в том, и в другом случае это связано с увеличением объема реактора, так как $V = \frac{L}{u}$.

Для реактора вытеснения при этом может потребоваться слишком большая длина реактора $L = \frac{V}{u}$, где u — линейная скорость потока реагентов. Вот тогда и выгодно заменить такой большой реактор системой последовательно включенных n реакторов. При этом длина каждого i -го реактора вытеснения l в каскаде реакторов вытеснения и объем i -го реактора V_i в каскаде реакторов смешения уменьшаются в n раз:

$$l = L/n; \quad V_{i(\text{смеш})} = V/n.$$

Степень превращения, как было показано выше, для каскада реакторов вытеснения не снизится, а для каскада реакторов смешения даже получается дополнительный эффект ее увеличения.

Если хотя бы повысить производительность установки за счет увеличения количества перерабатываемого сырья, а степень превращения по каким-либо соображениям не повышают (например, при проведении параллельных реакций, когда порядок целевой реакции больше порядка побочной), также необходимо увеличить объем реактора V , и он может оказаться большим (для реактора вытеснения это может выразиться в том, что рассчитанная площадь поперечного сечения F будет слишком велика). В этом случае лучше применить вместо одного реактора несколько параллельно соединенных реакторов. Степень превращения при этом сохраняется прежней, а площадь поперечного сечения каждого i -го реактора вытеснения f и объем каждого i -го реактора смешения уменьшаются в n раз:

$$f = F/n; \quad V_{i(\text{парал})} = V/n.$$

Отметим еще некоторые случаи, когда применяют последовательное и параллельное включение. Последовательное соединение удобно, если нужно провести химическое превращение в несколько стадий, причем на каждой стадии необходимо оптимальным образом выбрать температуру (например, многоступенчатый химический реактор). Последовательное соединение реакторов применяют и для того, чтобы иметь возможность создания оптимальных температурных условий для эндо- и экзотермических реакций. Каждый реактор (ступень) работает в адиабатических условиях, между ступенями происходит промежуточный теплообмен.

При проведении эндотермических реакций подогрев реагентов между ступенями позволяет поддерживать в течение всего процесса высокую скорость.

На рис. 13.12 показано изменение скорости химического превращения при протекании эндотермической реакции в каскаде последовательно соединенных реакторов вытеснения, где проводят промежуточный подогрев реагентов. Это позволяет поддерживать в системе высокую скорость. Для сравнения показано, как изменялась бы ско-

рость реакции, если бы процесс проводился в одном реакторе и промежуточный подогрев нельзя было бы организовать.

При проведении обратимых экзотермических реакций также широко распространено последовательное соединение реакторов (или ступеней реактора) с промежуточным отводом теплоты для поддержания оптимального температурного режима. Многочисленные примеры такого соединения приводились в гл. 8 при рассмотрении практических способов обеспечения оптимального температурного режима. При этом последовательно соединенными могут быть как реакторы в реакторной системе, так и ступени внутри одного реактора.

Можно привести еще примеры последовательного соединения элементов процесса. Это последовательность блоков разделения, когда в каждом блоке необходимо обеспечить оптимальную степень разделения; многоступенчатый компрессор с оптимальным перепадом давлений в каждой степени.

Параллельное соединение кроме описанных ранее случаев применения и тогда, когда необходимо оптимальным образом распределить нагрузку между параллельно работающими блоками, отличающимися по ряду причин (загрязнение поверхности теплообменника, старение катализатора) характеристиками работающих аппаратов, даже если они имеют одинаковую проектную мощность.

При одновременном получении на базе одного исходного вещества двух или нескольких промежуточных продуктов, идущих на производство одного целевого продукта, также удобно параллельное соединение.

Обводное, или байпасное, соединение — это ряд последовательно соединенных аппаратов, через которые проходит лишь одна часть общего технологического потока, поступающего в систему. Другая часть потока обходит один или несколько аппаратов и затем соединяется с основной частью потока (рис. 13.13).

Поступающий в систему поток m_1 называется прямым потоком. Он разветвляется на две части. Одна часть — m_2 поступает в аппараты. Это главный поток, он определяет ход процесса в реакторах. Другая часть — m_3 обходит аппараты и соединяется затем с главным потоком. Это побочный поток. При байпасном соединении направления главного и побочного потоков совпадают. Каждый проходит через какой-либо элемент только один раз.

При обводном соединении из-за уменьшения главного потока (идущего через реактор) увеличивается время пребывания реагентов в реакторе и повышается степень их превращения.



Рис. 13.12. Изменение скорости химического превращения в каскаде реакторов вытеснения:

1 — с промежуточным нагревом реагентов;
2 — без промежуточного нагрева

Обвод широко применяется для создания оптимального температурного режима при проведении обратных экзотермических реакций (см. рис. 8.26). Как известно, для таких реакций необходимо снижать температуру по ходу процесса (от реактора к реактору или от ступени к ступени). Применение байпаса помогает решить эту задачу. Главный поток, проходящий через реактор, нагревается там в результате протекания экзотермической реакции и выходит из реактора с высокой температурой. Перед подачей в следующий реактор (ступень) этот поток должен быть охлажден. Снижения температуры добиваются смешением горячего главного потока с холодным побочным потоком так, чтобы на входе в следующий реактор температура имела оптимальное значение.

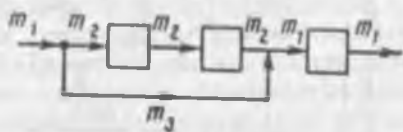


Рис. 13.13. Обводное (байпасное) соединение аппаратов

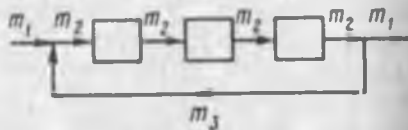


Рис. 13.14. Рециркуляционное включение

Обводное включение оказывает еще одно благоприятное технологическое воздействие на систему. Побочный поток не подвергается химическому превращению и имеет высокую концентрацию исходного вещества. Смешение побочного потока с главным позволяет иметь высокую концентрацию исходного реагента именно при той температуре, которая является оптимальной на входе в последующий реактор.

Рециркуляционное включение (рецикл) характеризуется наличием хотя бы одного обратного технологического потока в системе последовательно соединенных элементов процесса (рис. 13.14). Обратный поток связывает выход одного из последующих с входом одного из предыдущих элементов. Обратный поток может огибать как один элемент, так и несколько.

Последовательное, параллельное и байпасное соединения аппаратов относились к схемам с открытой цепью (разомкнутые системы). Рециркуляционное включение принадлежит к замкнутым системам, так как элемент (или ряд последовательно соединенных элементов), охваченный обратной связью, образует замкнутую подсистему (контур) ХТС.

Поступающий в рециркуляционный контур поток m_1 (рис. 13.14) называют прямым. Поток m_2 , проходящий через аппараты и определяющий режим их работы, называют главным, а поток m_3 , возникающий после разветвления главного потока на выходе из аппарата и возвращающийся на вход в циркуляционную подсистему, — побочным.

Работа схемы с рециклом характеризуется отношением (степенью) рециркуляции R либо коэффициентом рециркуляции r . Отношение ре-

циркуляции R показывает, какая доля главного потока после его разветвления возвращается в процесс:

$$R = \frac{\text{побочный поток}}{\text{главный поток}} = \frac{m_3}{m_2}$$

Коэффициент рециркуляции r показывает, во сколько раз главный поток больше прямого:

$$r = \frac{\text{главный поток}}{\text{прямой поток}} = \frac{m_2}{m_1}$$

С учетом того, что $m_2 = m_1 + m_3$, можно связать степень рециркуляции и коэффициент рециркуляции между собой:

$$R = 1 - \frac{1}{r} \quad (13.21)$$

$$r = \frac{1}{1 - R} \quad (13.22)$$

Применение рецикла позволяет решить ряд важных технологических задач, повышающих эффективность функционирования ХТС. Прежде всего это максимальное использование сырья для реакторов с неполным превращением. Известно, что скорость химического превращения резко уменьшается при приближении к равновесию, и на практике часто приходится прерывать процесс далеко от достижения равновесия, вследствие чего невозможно достичь полного превращения сырья. Положение особенно осложняется, когда само состояние равновесия неблагоприятно, т. е. равновесное содержание получаемого продукта невелико. В этом случае процесс завершается далеко от полного превращения.

Добиться более высокой степени превращения исходных компонентов позволяет применение рециркуляции. Из главного потока реакентов, выходящего после реактора и содержащего небольшое количество целевого продукта, выделяется этот продукт, а непрореагировавшее сырье в виде побочного потока вновь возвращается в реактор на повторное превращение. Этим и достигается высокая суммарная степень превращения сырья.

Важно отметить, что рециркуляция — это единственный способ повышения степени превращения исходных компонентов, когда другие известные способы ее увеличения (изменение температуры, давления, концентраций компонентов и т. п.) уже полностью использованы и не дают желаемого результата. Наглядным примером такого проведения процесса может служить производство аммиака.

Выделение продукта из реакционной смеси в рециркуляционных процессах оказывает еще одно благоприятное технологическое воздействие — предотвращается снижение концентрации реагирующих веществ вследствие разбавления продуктами реакции, что дает возможность поддерживать высокую скорость процесса. Отводя продукт

из реакционной смеси, побывавшей в реакторе, повышают концентрацию исходных реагентов в потоке, возвращаемом в процесс, что обеспечивает большую движущую силу процесса.

Есть процессы, когда по термодинамическим данным можно получить высокую степень превращения, но нежелательно иметь ее такой по каким-то другим соображениям. Такая ситуация часто встречается в органическом синтезе при проведении сложных реакций. В ряде случаев с увеличением степени превращения снижается селективность процесса и его выгоднее проводить, поддерживая относительно высокие концентрации исходных реагентов. Выход из этого положения в применении рециркуляции — в реакторе небольшая степень превращения, а общей высокой степени превращения добиваются рециклом непрореагировавшего сырья. С помощью рециклов можно добиться высокого общего выхода любого продукта сложной химической реакции, что не всегда достижимо за счет традиционных способов управления химической реакцией.

Для многих процессов удобно вести химическое превращение с избытком одного из реагентов. После превращения избыток остается неиспользованным, и для его возврата в процесс также выгодно организовать рецикл.

В основном применение рециркуляции имеет своей главной целью повышение степени использования сырья. При этом повышается и эффективность использования заводской аппаратуры. Но рециркуляция позволяет использовать наилучшим образом и энергетические ресурсы системы (сводя к минимуму разность между количеством теплоты, подводимым к системе и отводимым от нее с продуктами), а также создавать наиболее благоприятные технологические условия функционирования ХТС — обеспечивать необходимые температуру, концентрацию реагирующих веществ, время пребывания в реакторе.

С применением рециркуляции проводят регенерацию многочисленных вспомогательных веществ, употребляемых при проведении процесса — растворителей, адсорбентов, катализаторов и т. п.

На рис. 13.14 изображен простейший случай рециркуляционного включения. В промышленной практике можно встретиться и со многими другими разновидностями циркуляционных схем (см. рис. 13.10): система может иметь несколько циркуляционных контуров; обратный поток может возвращаться не в один аппарат, а в разные, иногда эти аппараты могут принадлежать даже различным производствам; в один и тот же аппарат могут подаваться потоки, возвращаемые из разных аппаратов (так называемые сопряженные, распределенные и более сложные, комбинированные виды рециркуляционных включений).

Рециркуляция широко применяется во многих современных химических производствах — при получении аммиака, соды, метанола, этанола, поскольку она позволяет осуществлять исчерпывающее полное превращение сырья, сводить к минимуму выход побочных продуктов, проводить реакции с большой скоростью и тем добиваться максимального использования единицы объема реактора.

5 9. Технологические принципы создания ХТС

Задачи всех уровней создания ХТС — анализ, синтез, оптимизация ХТС, создание новых высокоэффективных химических предприятий, интенсификация и оптимизация функционирования существующих производств — должны решаться на основе четко сформулированного критерия эффективности функционирования системы.

Как подбор критерия эффективности, так и обеспечение условий, при которых он принимает оптимальное значение, должны осуществляться с учетом прогрессивных направлений и технологических принципов создания сложных ХТС. К таким принципам относятся вопросы рационального использования сырья, энергии, минимизации отходов производства, увеличения единичной мощности аппаратов, защиты окружающей среды от вредных выбросов химических предприятий, создания малоотходных и безотходных производств и др. Соблюдение таких технологических принципов дает возможность создать производство, работающее оптимально и с технической, и с экономической точек зрения.

Практическим воплощением этих принципов являются конкретные мероприятия и приемы, направленные на выполнение поставленных задач. Такие приемы выше рассматривались в различных разделах курса, так что фактически мы с ними уже знакомы. Остается только обобщить уже известное.

Принцип наилучшего использования сырья проводится в направлении: 1) увеличения полноты переработки сырья; 2) комплексного использования сырья, 3) минимизации отходов производства. На практике для этого используют следующие приемы: выбор схемы процесса, применение избытка реагента, противоточного контакта фаз, введение рецикла, регенерацию реагентов и др.

Принцип рационального использования энергии реализуется с помощью ряда приемов, таких, как регенерация теплоты, организация оптимального способа теплообмена в реакторах, создание энерготехнологических производств. Различные способы регенерации энергии, применяющиеся в настоящее время при разработке ХТС, позволяют свести к минимуму энергетические и тепловые затраты и создать для многих производств энерготехнологические схемы, в которых максимально используется энергетический потенциал сырья.

Одно из наиболее прогрессивных направлений в современной химической технологии — *увеличение единичной мощности агрегатов*.

Создание высокоэффективной ХТС немислимо на современном этапе без учета важнейшей проблемы современности — *защиты от загрязнения различного рода выбросами*, в том числе и отходами химических предприятий. Решение этой проблемы идет в двух направлениях:

1) разработка методов обезвреживания и утилизации отходов и выбросов действующих химических предприятий;

2) совершенствование самих технологических процессов, приводящее к уменьшению количества промышленных отходов, и создание малоотходных и безотходных производств, основанных на полном комплексном использовании сырья и работающих по замкнутому циклу.

§ 10. Проблемы, возникающие при разработке и эксплуатации агрегатов большой единичной мощности

За последние десятилетия произошло значительное укрупнение единичной мощности многих агрегатов и технологических линий, особенно в производстве минеральных удобрений, средств защиты растений, химических волокон и пластических масс. Наиболее наглядно тенденция увеличения единичной мощности агрегатов видна на примере производства аммиака. Так, если в 1959—1965 гг. мощность агрегатов составляла 25—30 тыс. т аммиака в год, то в 1966—1970 гг. она увеличилась до 50—100 тыс. т в год, а в настоящее время достигла 450 тыс. т в год.

Единичная мощность агрегатов достигла (в тыс. т/год): по выпуску аммиачной селитры—450; серной кислоты—500; фосфорной кислоты—300; аммофоса—131; нитрофоски—112; нитроаммофоски—136 в пересчете на P_2O_5 .

Существенно увеличены единичные мощности по производству этилена и пропилена, бензола и толуола, ксилолов, бутадиена, парафинов, необходимых для выпуска всех основных синтетических материалов—пластических масс, синтетических каучуков, химических волокон, пленкообразующих материалов, поверхностно-активных, моющих и других веществ.

Предусматривается дальнейшее ускорение создания высокопроизводительных комплексов оборудования, технологических линий, установок и агрегатов большой единичной мощности. При этом особое внимание уделяется оснащению таким оборудованием и агрегатами предприятий агропромышленного и топливно-энергетического комплексов.

Укрупнение единичной мощности агрегатов—одно из важнейших направлений, обеспечивающих снижение капитальных вложений и эксплуатационных затрат, трудоемкости и себестоимости продукции, а также упрощение управления производством.

Увеличение прибыли для производств большой единичной мощности вызвано тем, что:

- 1) расход сырья на единицу продукции не зависит от мощности;
- 2) энергетические затраты на компенсацию теплотерь пропорциональны не отношению мощностей, а $\sqrt{M_2/M_1}$ (M_1 —мощность исходного, M_2 —мощность укрупненного производства); это значит, что удельные энергетические затраты с увеличением мощности снижаются;
- 3) уменьшаются удельные капитальные затраты (K_1 —удельные капитальные затраты исходного и K_2 —укрупненного производства).

При удвоении мощности удельные капитальные затраты снижаются на 15—20%;

4) суммарная стоимость оборудования растет, но не пропорционально увеличению мощности, а в меньшей степени ($z = 0,6 \div 1$):

$$\frac{K_2 M_2}{K_1 M_1} = \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^z; \quad (13.23)$$

5) перечисленные выше факторы приводят к уменьшению себестоимости продукта с увеличением мощности агрегата:

$$\frac{S_2}{S_1} = \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^n. \quad (13.24)$$

где S_1 —себестоимость продукта в исходном; S_2 —в укрупненном производстве; $n = 0,2 \div 0,3$. При удвоении мощности себестоимость снижается на 13—15%.

Однако рост единичных мощностей имеет определенные технические и экономические границы. С технической стороны эти границы обусловлены сложностью конструктивных решений, монтажа и эксплуатации, а также возможностью обеспечения высокой степени надежности работы высокопроизводительных агрегатов. С экономической стороны границы мощностей определяют потери продукции при остановке агрегатов из-за аварий и отказов в работе оборудования. Остановка хотя бы на короткое время аппарата большой единичной мощности серьезно отражается на выполнении отраслевого плана выпуска продукции и сказывается на сбалансированности всего народного хозяйства.

Даже кратковременные перебои в работе агрегатов приводят к глубоким и длительным нарушениям технологического процесса. На восстановление его нормального режима требуется дополнительный расход сырья, топлива и энергии, а часть продукции попадает в брак. По данным Новополоцкого производственного объединения «Полимир» ущерб от остановки агрегатов, вызванных кратковременным отключением электропитания дважды в год, составлял 500 тыс. руб.; кроме того, на факеле сжигалось 900 т бензина. На разогрев и пуск аппаратов и машин после каждой аварийной остановки затрачивалось 5 ТДж (1200 Гкал) тепловой и 700 кВт·ч электрической энергии.

Следует отметить также, что при периодических продувках аппаратов большой единичной мощности залповые выбросы могут оказать более значительное отрицательное экологическое воздействие, чем выбросы из аппаратов меньшей мощности.

Оптимальная единичная мощность агрегата определяется уровнем развития науки и техники и потребностью в производимой продукции. Укрупнение агрегатов осуществляется увеличением габаритов при сохранении технологических принципов переработки сырья или удельной производительности за счет использования новых технологических

ких принципов переработки сырья и увеличения времени работы в течение года за счет повышения надежности агрегатов.

Увеличение габаритов агрегатов вызывает определенные технические затруднения при изготовлении более крупных деталей, их транспортировке, монтаже, ремонте. Наиболее правильный путь — создание мощных агрегатов и технологических линий на основе принципиально новых технических решений. Так, при получении серной кислоты под давлением 0,5—0,6 МПа площадь завода уменьшается по сравнению с процессом, протекающим под атмосферным давлением, в 4 раза, металлоемкость агрегата — в 3 раза.

В многоассортиментных производствах, близких по составу и функциональному назначению химических продуктов, спрос на которые быстро изменяется, таких, как особо чистые вещества, кинофотоматериалы, химические средства защиты растений, синтетические моющие средства, красители, волокна, лакокрасочные материалы и др., применение агрегатов большой единичной мощности нецелесообразно. Увеличение объема производства таких продуктов осуществляется путем создания гибких производственных систем (ГПС) с автоматизированными участками, способных синтезировать широкую номенклатуру химических продуктов. Предприятие с ГПС представляет собой набор блоков — смесителей, реакторов, холодильников, емкостей, дозаторов, насосов и т. д., которые могут быть переключены в любой последовательности в зависимости от особенностей осуществляемого синтеза.

Создание принципиально новых видов высокоэффективного оборудования, агрегатов и технологических линий, обеспечивающих рациональное расходование сырьевых, топливно-энергетических, материальных и трудовых ресурсов и охрану окружающей среды, возможно только на основе глубокого изучения и использования современных достижений науки и техники и особенно в области теоретических основ химической технологии, физико-химии гетерогенных систем, физико-технических проблем энергетики, проблем механики, машиностроения, экономики, вычислительной техники, управления и кибернетики.

Вопросы для повторения и самостоятельной проработки

1. Что такое химико-технологическая система? Какие данные необходимо получить в процессе ее разработки?

2. В чем суть системного анализа при изучении и разработке химико-технологических систем. Сформулируйте понятие системы, раскройте ее структуру. Наличие каких признаков позволяет рассматривать химическое производство как сложную систему?

3. Приведите классификацию моделей химико-технологических систем.

4. Какую роль выполняет анализ химико-технологической системы в общей задаче разработки химических производств? Как формулируется задача анализа ХТС, как анализ связан с другими этапами создания ХТС?

5. Охарактеризуйте роль и задачи синтеза в разработке химических производств, связь его с другими этапами разработки ХТС. Назовите наиболее распространенные в химической технологии методы синтеза химико-технологических систем.

6. Приведите примеры химической и функциональной (принципиальной) схем химико-технологической системы для различных производств (производство аммиака, азотной кислоты, серной кислоты).

7. Как изображаются структурная и операторная схемы химико-технологической системы?

8. Какие виды математических моделей химико-технологических систем вам известны?

9. Какие типы технологических связей существуют между элементами химико-технологической системы?

10. Какой эффект дает последовательное соединение реакторов вытеснения; реакторов смешения? В каких случаях в химических производствах целесообразно применять последовательное соединение аппаратов?

11. Что дает параллельное соединение реакторов вытеснения; смешения? Когда его применяют?

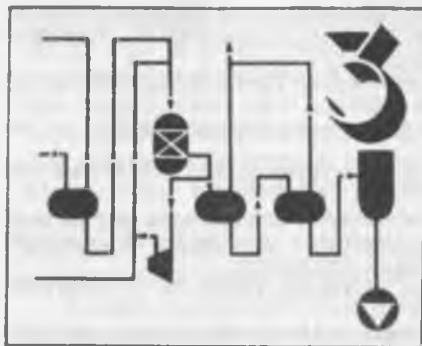
12. В каких случаях целесообразно в химических производствах использовать схемы с рециклом? Какой эффект дает применение рециклов?

13. Какая связь существует между степенью рециркуляции и коэффициентом рециркуляции?

13. В каких случаях в химической технологии целесообразно применение схем с байпасами?

15. Сформулируйте основные технологические принципы, которые реализуются при создании химико-технологических систем.

16. В чем состоит суть проблем, возникающих при разработке и эксплуатации агрегатов большой единичной мощности?



Примеры инженерного оформления химико-технологических процессов

Глава 14

Технология связанного азота

Газообразный азот представляет собой одно из самых устойчивых химических веществ. Энергия связи в молекуле азота составляет 945 кДж/моль; он обладает одной из самых высоких энтропий в расчете на атом, в результате чего элементный азот неакционноспособен. В атмосфере азот находится в свободном состоянии в огромных количествах. Подсчитано, что над 1 га поверхности Земли имеется около 80 тыс. т азота. Элементный азот в клубеньках некоторых растений вступает в реакции с образованием аминокислот и белков. Эти реакции катализируют ферменты, а необходимую энергию обеспечивает фотосинтез.

Некоторое количество азота переходит в биологически усваиваемую форму в результате грозных разрядов по реакции



Большинство организмов легче усваивают соединения азота со степенью окисления —3. Это α -аминокислоты $\text{RCHNH}_2\text{COOH}$ и их полимеры — белки, которые играют важнейшую роль в биохимии. Однако скорость перевода в состояние окисления —3 в естественных процессах слишком мала для поддержания требуемого количества связанного азота при современных темпах его потребления.

В среднем половина необходимого для жизни азота возвращается через атмосферу за 10^8 лет; для кислорода этот период составляет 3000 лет, для углерода — 100 лет. Эти цифры убедительно показывают необходимость синтеза азотсодержащих соединений для использования их живыми организмами.

Потребителями азотных соединений издавна являлись фармация, военное дело, промышленность, а с начала XIX в. и сельское хозяйство.

Решением проблемы связанного азота явилась реакция синтеза аммиака, промышленное осуществление которой позволило создать мощную сырьевую базу для получения самых разнообразных азотсодержащих соединений.

§ 1. Сырьевая база азотной промышленности

Сырьем для получения продуктов в азотной промышленности являются атмосферный воздух и различные виды топлива. Характеристику воздуха как сырья химической промышленности см. в гл. 11. Одной из составных частей воздуха является азот, который используется в процессах получения аммиака, цианамиды кальция и других продуктов азотной технологии. В некоторых схемах синтеза аммиака не требуется выделять азот из воздуха в чистом виде: воздух дозируют в газовую смесь для достижения стехиометрического соотношения $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$. В других схемах используют и чистый жидкий азот для тонкой очистки синтез-газа от вредных примесей, и газообразный, вводя его в строго корректируемом соотношении в конвертированный газ. В последнем случае воздух подвергают разделению методом глубокого охлаждения.

Поскольку ресурсы атмосферного азота огромны, то сырьевая база азотной промышленности в основном определяется вторым видом сырья — топливом, применяемым для получения водорода или водородсодержащего газа. До 50-х годов текущего столетия заводы нашей страны использовали в качестве сырья в основном твердое топливо. В табл. 14.1 показана динамика изменения структуры сырьевой базы производства синтетического аммиака и азотной промышленности СССР.

Таблица 14.1. Структура сырьевой базы для производства аммиака

Вид сырья	Доля топлива как сырья (%) по годам				
	1960	1965	1970	1975	1982
Твердое топливо (каменный уголь, кокс)	32,0	15,9	10,4	5,7	1,8
Коксовый газ	32,1	18,2	14,2	11,7	3,6
Природный и попутный газы	16,3	59,9	72,3	79,6	93,0
Прочие газы	19,3	6,0	3,1	3,0	1,6

Из табл. 14.1 видно, что с 60-х годов доля твердого топлива как сырья для получения водорода резко сокращалась. В настоящее время основным сырьем в производстве аммиака является природный газ. В восьмидесятые годы около 90 % всего выпускаемого в Советском Союзе аммиака получали на предприятиях, использовавших в качестве сырья природный газ. В меньших масштабах использу-

нести высокие требования к углеводородному составу исходного сырья по содержанию в нем непредельных и циклических углеводородов, серы и других примесей, большой удельный расход углеводородов.

Синтез-газ из природного газа. Синтез-газ из углеводородных газов (природного, попутного, газов переработки других топлив) в настоящее время является основным источником получения аммиака и метанола. По используемому окислителю и технологическому оформлению можно выделить следующие варианты процесса получения водородсодержащих газов: высокотемпературная кислородная конверсия, каталитическая парокислородная конверсия в шахтных реакторах, каталитическая пароуглекислотная конверсия в трубчатых печах.

Окисление метана (основного компонента углеводородных газов) при получении синтез-газа протекает по следующим основным суммарным реакциям:



Одновременно протекает реакция (III).

Аналогичным образом осуществляются реакции окисления гомологов метана.

В реальных условиях ведения процесса реакции (III), (V) и (VI) обратимы. Константа равновесия реакции (IV) в рабочем интервале температур весьма велика и превышает 10^{11} , т. е. можно считать, что реакция идет вправо до конца (кислород реагирует полностью).

Реакции (IV)–(VI) протекают с увеличением объема. Так как следующие за конверсией метана процессы (очистку конвертированного газа, синтез) целесообразно вести при повышенном давлении, то для снижения затрат на сжатие предпочтительно конверсию метана проводить также под давлением.

Состав конвертированного газа должен удовлетворять определенным требованиям. Он характеризуется стехиометрическим показателем конверсии s , который различен для разных производств и составляет:

Продукт		s
Водород	$(\text{H}_2 + \text{CO}) : (\text{CH}_4 + \text{CO}_2)$	5,5–10,0
Аммиак	$(\text{H}_2 + \text{CO}) : \text{N}_2$	3,05–3,10
Метанол	$(\text{H}_2 + \text{CO}) : (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$	2,0–2,2
Высшие спирты	$\text{H}_2 : \text{CO}$	0,7–1,0
Заменитель природного газа	$\text{H}_2 : \text{CH}_4$	0,07–0,30

Несмотря на существенно различные требования к конвертированному газу, все его разновидности могут быть получены каталитической конверсией углеводородов с водяным паром, диоксидом углерода, кислородом и воздухом.

На рис. 14.1 показаны схемы, иллюстрирующие взаимосвязь различных технологических стадий в современных установках получения синтез-газа в азотной промышленности.

Очистка природного газа от сернистых соединений. Присутствие сернистых соединений в технологических газах нежелательно. Во-первых, они являются сильнодействующими каталитическими ядами, во-вторых, наличие сернистых соединений вызывает коррозию аппаратуры.

Природный газ ряда месторождений содержит значительное количество соединений серы — неорганических и органических. Из не-

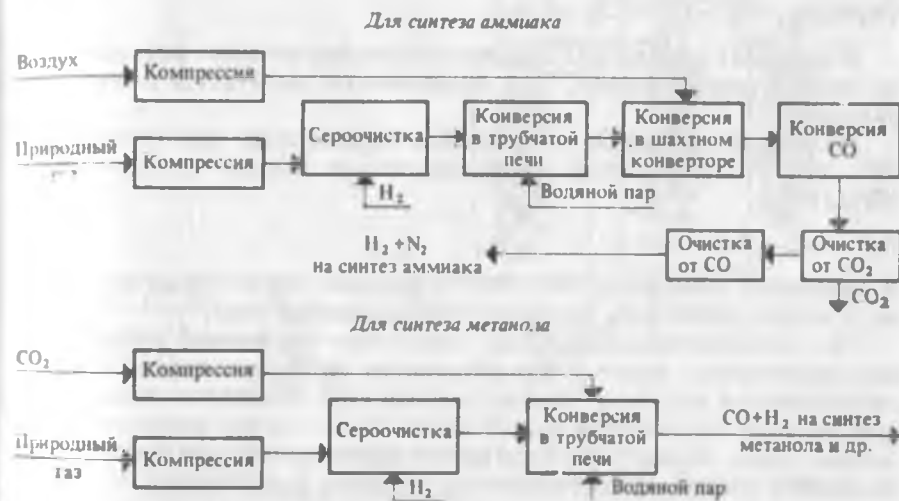


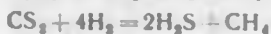
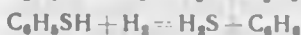
Рис. 14.1. Функциональные схемы получения технологического газа

органических соединений в природном газе содержится только сероводород. Органические сернистые соединения, содержащиеся в природном газе весьма разнообразны. К ним принадлежат сульфидоксид углерода COS, сероуглерод CS_2 , тиофен $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, сульфиды R_2S , дисульфиды R_2S_2 , меркаптаны RSH (метилмеркаптан CH_3SH , этилмеркаптан $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, тяжелые меркаптаны, например $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$).

На основании многочисленных исследований установлено, что чем больше молекулярная масса соединения, тем труднее оно удаляется из газа. Самым трудноудаляемым сераорганическим соединением является тиофен. Плохо удаляются также сульфиды, дисульфиды и тяжелые меркаптаны.

В связи с тем что содержание в природном газе тяжелых меркаптанов, сульфидов и дисульфидов в несколько раз превышает допустимое содержание серы в газе перед трубчатой конверсией (1 мг/м^3), в современных высокопроизводительных агрегатах синтеза аммиака применяют двухстадийную сероочистку.

На первой стадии сераорганические соединения гидрируются с использованием алюмокобальтмолибденового или алюмоникельмолибденового катализатора при температуре 350—400 °С и давлении 2—4 МПа. При гидрировании протекают следующие реакции:



В условиях проведения процесса приведенные выше реакции можно считать необратимыми, т. е. практически достигается полное гидрирование.

На второй стадии образовавшийся сероводород при температуре 390—410 °С поглощается поглотителем на основе оксида цинка (ГИАП-10):



В интервале температур 200—500 °С реакция практически необратима и можно обеспечить высокую степень очистки газа.

При повышенном содержании сернистых соединений в природном газе применяется очистка адсорбционным методом с использованием синтетических цеолитов (молекулярных сит). Наиболее подходящим для сероочистки является цеолит марки NaX, в состав которого входят оксиды Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 . Сорбция осуществляется при температуре, близкой к комнатной; регенерируют цеолиты при 300—400 °С. Регенерация производится либо азотом, либо очищенным газом при постепенном увеличении температуры, причем основная масса серы (65%) выделяется при 120—200 °С.

Аппараты, применяемые для сероочистки, могут быть как радиального, так и полочного или шахтного типа. На рис. 14.2 приведена схема двухступенчатой сероочистки природного газа с использованием полочных адсорберов.

Конверсия водяным паром. Равновесный состав газовой смеси определяется такими параметрами процесса, как температура и давление в системе, а также соотношением реагирующих компонентов. Паровая конверсия, как уже указывалось, может быть описана уравнением (V).

При атмосферном давлении и стехиометрическом соотношении исходных компонентов достаточно полная конверсия метана достигается при температурах около 800 °С. При увеличении расхода водяного пара такой же степени разложения метана можно достичь при более низких температурах. Применение давления существенно снижает полноту конверсии. Так, при давлении 3 МПа достаточно полная конверсия наблюдается лишь при температуре около 1100 °С.

В современных установках при давлении 2 МПа и выше при соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$ остаточное содержание метана после паровой конверсии составляет 8—10%. Для достижения остаточного содержания CH_4 около 0,5% конверсию ведут в две стадии: паровая конверсия под давлением (первая стадия) и паровоздушная конверсия с использованием кислорода воздуха (вторая стадия). При этом получается синтез-газ стехиометрического состава и отпадает необходимость в разделении воздуха для получения технологического кислорода и азота.

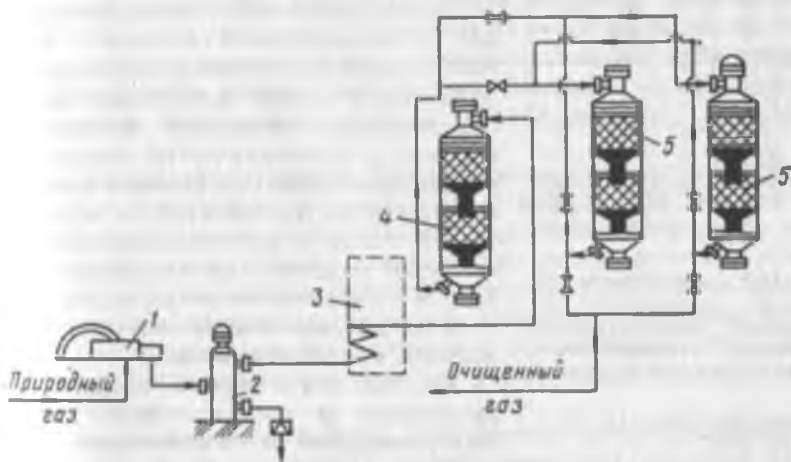
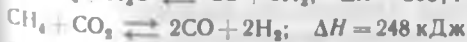
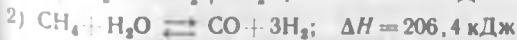
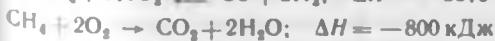
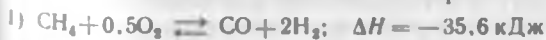


Рис. 14.2. Схема двухступенчатой очистки природного газа:

1 — газовый компрессор; 2 — сепаратор; 3 — подогреватель; 4 — аппарат гидрирования; 5 — адсорбер с цинковым поглотителем

Конверсия метана кислородом. Для получения водорода конверсией метана кислородом необходимо провести процесс по реакции неполного окисления метана. Реакция протекает в две стадии:



Значения констант равновесия реакций первой стадии настолько велики, что эти реакции можно считать практически необратимыми. В связи с этим повышение концентрации кислорода в газовой смеси сверх стехиометрического не приводит к увеличению выхода продуктов.

Повышение давления при конверсии кислородом, как и при конверсии водяным паром, термодинамически нецелесообразно; чтобы при повышенных давлениях добиться высокой степени превращения метана, необходимо проводить процесс при более высоких температурах.

Рассмотренные процессы конверсии метана водяным паром и кислородом протекают с различным тепловым эффектом: реакции паровой конверсии эндотермические, требуют подвода теплоты; реакции кислородной конверсии экзотермические, причем выделяющейся теплоты достаточно не только для автотермического осуществления собственно кислородной конверсии, но и для покрытия расхода теплоты на эндотермические реакции паровой конверсии. Поэтому конверсию метана целесообразно проводить со смесью окислителей.

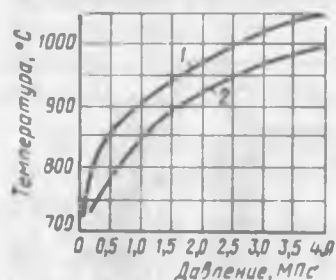


Рис. 14.3. Зависимость от давления минимально необходимой температуры при получении технологического газа для синтеза аммиака:

1 — при $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$; 2 — при $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$

Парокислородная, парокислородовоздушная и паровоздушная конверсия метана. Автотермический процесс (без подвода теплоты извне) может быть осуществлен путем сочетания конверсии метана в соответствии с экзотермической реакцией (IV) и эндотермической (V). Процесс называется парокислородной конверсией, если в качестве окислителей используют водяной пар и кислород, и парокислородовоздушной, если в качестве окислителей используют водяной пар, кислород и воздух.

Как тот, так и другой процесс нашли применение в промышленной практике. При проведении парокислородной конверсии получают безазотистый конвертированный газ, при проведении парокислородовоздушной конверсии — конвертированный газ, содержащий азот в таком количестве, которое необходимо для получения стехиометрической азотоводородной смеси для синтеза аммиака, т. е. 75% водорода и 25% азота.

На рис. 14.3 показано влияние давления и избытка водяного пара на минимальную температуру, необходимую для получения синтез-газа стехиометрического состава с остаточным содержанием метана 0,5%. В интервале давлений 1—4 МПа увеличение соотношения водяного пара и метана в 2 раза позволяет снизить температуру конверсии на 55—60 °C.

Катализаторы конверсии метана. Скорость взаимодействия метана с водяным паром и диоксидом углерода без катализатора чрезвычайно мала. В промышленных условиях процесс ведут в присутствии катализаторов, которые позволяют не только значительно ускорить реакции конверсии, но и при соответствующем избытке окислителей позволяют исключить протекание реакции: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$. Катализаторы отличаются друг от друга не только содержанием активного компонента, но также видом и содержанием других составляющих — носителей и промоторов.

Наибольшей каталитической активностью в данном процессе обладают никелевые катализаторы на носителе — глиноземе (Al_2O_3).

Никелевые катализаторы процесса конверсии метана выпускают в виде таблетированных и экструдированных колец Рашига. Так, катализатор марки ГИАП-16 имеет следующий состав: 25% NiO, 57% Al_2O_3 , 10% CaO, 8% MgO.

Срок службы катализаторов конверсии при правильной эксплуатации достигает трех лет и более. Их активность снижается при действии различных каталитических ядов. Никелевые катализаторы наиболее чувствительны к действию сернистых соединений. Отравление происходит вследствие образования на поверхности катализатора сульфидов никеля, совершенно неактивных по отношению к реакции конверсии метана и его гомологов. Отравленный серой катализатор удается почти полностью регенерировать в определенных температурных условиях при подаче в реактор чистого газа. Активность зауглероженного катализатора можно восстановить, обрабатывая его водяным паром.

Конверсия оксида углерода. Процесс конверсии оксида углерода водяным паром протекает по уравнению (III). Как было показано выше, эта реакция частично осуществляется уже на стадии паровой конверсии метана, однако степень превращения оксида углерода при этом очень мала и в выходящем газе содержится до 11,0% CO и более. Для получения дополнительных количеств водорода и снижения до минимума концентрации оксида углерода в конвертированном газе осуществляют самостоятельную стадию каталитической конверсии CO водяным паром.

В соответствии с условиями термодинамического равновесия повысить степень конверсии CO можно удалением диоксида углерода из газовой смеси, увеличением содержания водяного пара или проведением процесса при возможно низкой температуре. Конверсия оксида углерода, как видно из уравнения реакции, протекает без изменения объема, поэтому повышение давления не вызывает смещения равновесия. Вместе с тем проведение процесса при повышенном давлении оказывается экономически целесообразным, поскольку увеличивается скорость реакции, уменьшаются размеры аппаратов, полезно используется энергия ранее сжатого природного газа.

Процесс конверсии оксида углерода с промежуточным удалением диоксида углерода применяется в технологических схемах производства водорода в тех случаях, когда требуется получить водород с минимальным количеством примеси метана.

Концентрация водяного пара в газе обычно определяется количеством, дозируемым на конверсию метана и оставшимся после ее протекания. Соотношение пар : газ перед конверсией CO в крупных агрегатах производства аммиака составляет 0,4—0,5. Проведение процесса при низких температурах — рациональный путь повышения равновесной степени превращения оксида углерода, но возможный только при наличии высокоактивных катализаторов. Следует отметить, что нижний температурный предел процесса ограничен условиями конденсации водяного пара. В случае проведения процесса под дав-

лением 2—3 МПа этот предел составляет 180—200 °С. Снижение температуры ниже точки росы вызывает конденсацию влаги на катализаторе, что нежелательно.

Реакция конверсии СО сопровождается значительным выделением теплоты, что обусловило проведение процесса в две стадии при разных температурных режимах на каждой. На первой стадии высокой температурой обеспечивается высокая скорость конверсии большого количества оксида углерода; на второй стадии при пониженной температуре достигается высокая степень конверсии оставшегося СО. Теплота экзотермической реакции используется для получения пара. Таким образом, нужная степень конверсии достигается при одновременном сокращении расхода пара.

Температурный режим на каждой стадии конверсии определяется свойствами применяемых катализаторов. На первой стадии используется железохромовый катализатор, который выпускается в таблетированном и формованном видах. В промышленности широко применяется среднетемпературный железохромовый катализатор.

Для железохромового катализатора ядами являются сернистые соединения. Сероводород реагирует с Fe_2O_3 , образуя сульфид железа FeS . Органические сернистые соединения в присутствии железохромового катализатора взаимодействуют с водяным паром с образованием сероводорода. Помимо сернистых соединений отравляющее действие на железохромовый катализатор оказывают соединения фосфора, бора, кремния, хлора.

Низкотемпературные катализаторы содержат в своем составе соединения меди, цинка, алюминия, иногда хрома. Известны двух-, трех-, четырех- и многокомпонентные катализаторы. В качестве добавок к указанным выше компонентам применяются соединения магния, титана, палладия, марганца, кобальта и др. Содержание меди в катализаторах колеблется от 20 до 50% (в пересчете на оксид). Наличие в низкотемпературных катализаторах соединений алюминия, магния, марганца сильно повышает их стабильность, делает более устойчивыми к повышению температуры.

Перед эксплуатацией низкотемпературный катализатор восстанавливают оксидом углерода или водородом. При этом формируется его активная поверхность. Оксид меди и другие соединения меди восстанавливаются с образованием мелкодисперсной металлической меди, что, по мнению многих исследователей, обуславливает его каталитическую активность.

Срок службы низкотемпературных катализаторов обычно не превышает двух лет. Одной из причин их дезактивации является рекристаллизация под действием температуры и реакционной среды. При конденсации влаги на катализаторе происходит снижение его механической прочности и активности. Потеря механической прочности сопровождается разрушением катализатора и ростом гидравлического сопротивления реактора. Соединения серы, хлора, а также ненасыщенные углеводороды и аммиак вызывают отравление низкотемпера-

гурных катализаторов. Концентрация сероводорода не должна превышать $0,5 \text{ мг/м}^3$ исходного газа.

Технологическое оформление конверсии природного газа. В настоящее время в азотной промышленности используются технологические схемы конверсии природного газа при повышенном давлении, включающие конверсию оксида углерода. Достоинством этих схем является уменьшение расхода энергии на сжатие конвертированного газа, объем которого существенно больше объема исходных газов; при этом уменьшаются габариты аппаратов, коммуникаций и арматуры; полнее рекупируется теплота влажных газов (так как повышается температура конденсации водяных паров), упрощается конструкция азотоводородного компрессора, что создает предпосылки для сооружения агрегатов большой единичной мощности с использованием принципов энерготехнологии. Последнее позволяет снизить себестоимость продукции и капитальные вложения и резко повысить производительность труда.

Широкое применение как в мировой, так и в отечественной азотной промышленности получил процесс двухступенчатой паровой и паровоздушной каталитической конверсии под давлением. На его основе созданы крупнотоннажные агрегаты по энерготехнологической схеме с глубокой рекуперацией теплоты каталитических реакций конверсии CH_4 и CO , метанирования и синтеза аммиака.

На рис. 14.4 приведена схема агрегата двухступенчатой конверсии CH_4 и CO под давлением производительностью 1360 т/сут аммиака.

Природный газ сжимают в компрессоре 1 до давления $4,6 \text{ МПа}$, смешивают с азотоводородной смесью (*авс* : газ — $1 : 10$) и подают в огневой подогреватель 2, где реакционная смесь нагревается от 130 — 140 до 370 — 400°C . Для обогрева используют природный или другой горючий газ. Далее нагретый газ подвергают очистке от сернистых соединений: в реакторе 3 на алюмокобальтмолибденовом катализаторе проводится гидрирование сераорганических соединений до сероводорода, а затем в адсорбере 4 сероводород поглощается сорбентом на основе оксида цинка. Обычно устанавливают два адсорбера, соединенные последовательно или параллельно. Один из них может отключаться на загрузку свежего сорбента. Содержание H_2S в очищенном газе не должно превышать $0,5 \text{ мг/м}^3$ газа.

Очищенный газ смешивается с водяным паром в отношении $1 : 3,7$ и полученная парогазовая смесь поступает в конвекционную зону трубчатой печи 12. В радиационной камере печи размещены трубы, заполненные катализатором конверсии метана, и горелки, в которых сжигается природный или горючий газ. Полученные в горелках дымовые газы обогревают трубы с катализатором, затем теплота этих газов дополнительно рекупируется в конвекционной камере, где размещены подогреватели парогазовой и паровоздушной смеси, подогреватель пара высокого давления, подогреватели питательной воды высокого давления и природного газа.

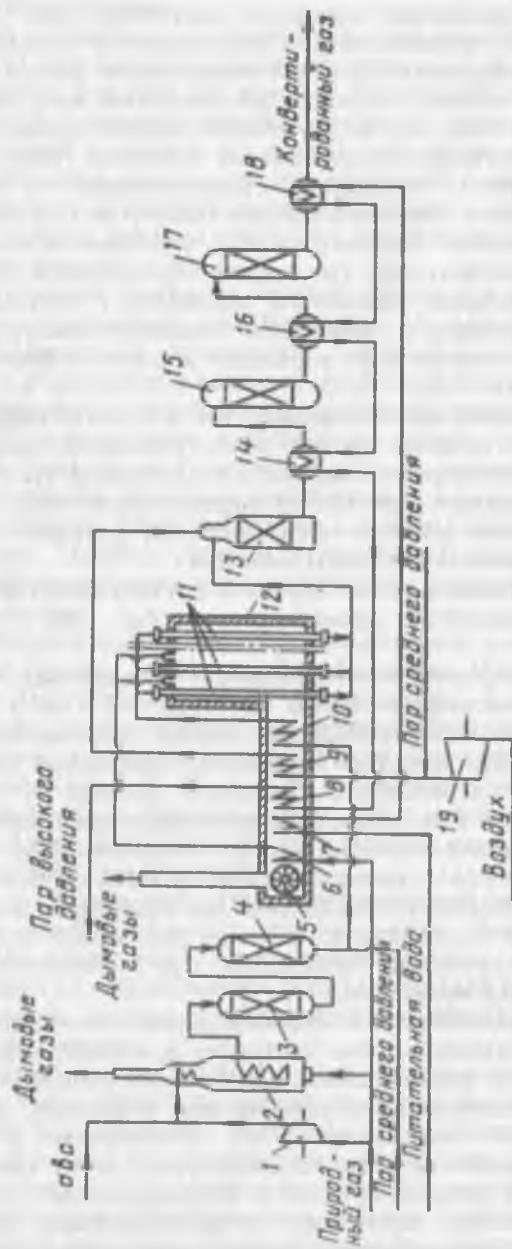


Рис. 14.4. Схема агрегата двухступенчатой конверсии природного газа:

1 — компрессор природного газа; 2 — тепловой подогреватель; 3 — реактор гидрирования сернистых соединений; 4 — адсорбер; 5 — дымосос; 6, 7, 8, 9, 10 — подогреватели природного газа, питательной воды, пароводяной смеси, соответствующей; 11 — пароперегреватель; 12 — реакционные трубы; 13 — трубка пача (конвертор метана первой ступени); 14 — шахтный конвертор метана второй ступени; 15, 16 — паровые котлы; 17 — конверторы оксида углерода первой и второй ступеней; 18 — теплообменник; 19 — компрессор воздуха

Парогазовая смесь нагревается в подогревателе 10 до 525 °С и затем под давлением 3,7 МПа распределяется сверху вниз по большому числу параллельно включенных труб, заполненных катализатором. Выходящая из трубчатого реактора парогазовая смесь содержит 9—10% CH_4 . При температуре 850 °С конвертированный газ поступает в конвертор метана второй ступени 13—реактор шахтного типа. В верхнюю часть конвертора 13 компрессором 19 подается технологический воздух, нагретый в конвекционной зоне печи до 480—500 °С. Парогазовая и паровоздушная смеси поступают в реактор отдельными потоками в соотношении, требуемом для обеспечения практически полной конверсии метана и получения технологического газа с отношением $(\text{CO} + \text{H}_2) : \text{N}_2 = 3,05 \div 3,10$. Содержание водяного пара соответствует отношению пар : газ = 0,7 : 1. При температуре около 1000 °С газ направляется в котел-утилизатор 14, вырабатывающий пар давлением 10,5 МПа. Здесь реакционная смесь охлаждается до 380—420 °С и идет в конвертор СО первой ступени 15, где на железохромовом катализаторе протекает конверсия основного количества оксида углерода водяным паром. Выходящая из реактора при температуре 450 °С газовая смесь содержит около 3,6% СО. В паровом котле 16, в котором также вырабатывается пар давлением 10,5 МПа, парогазовая смесь охлаждается до 225 °С и подается в конвертор СО второй ступени 17, заполненный низкотемпературным катализатором, где содержание СО снижается до 0,5%. Конвертированный газ на выходе из конвертора 17 имеет следующий состав (%): H_2 — 61,7; СО — 0,5; CO_2 — 17,4; $\text{N}_2 + \text{Ar}$ — 20,1; CH_4 — 0,3. После охлаждения и дальнейшей утилизации теплоты конвертированный газ при температуре окружающей среды и давлении 2,6 МПа поступает на очистку.

Двухступенчатая паровая и паровоздушная каталитическая конверсия углеводородных газов и оксида углерода под давлением является первой стадией энерготехнологической схемы производства аммиака. Теплота химических процессов стадий конверсии CH_4 , СО, метанирования и синтеза аммиака используется для нагрева воды высокого давления и получения перегретого пара давлением 10,5 МПа. Этот пар, поступая в паровые турбины, приводит в движение компрессоры и насосы производства аммиака, а также служит для технологических целей.

Основным видом оборудования агрегата конверсии является трубчатая печь. Трубчатые печи различаются по давлению, типу трубчатых экранов, форме топочных камер, способу обогрева, расположению камер конвективного подогрева исходных потоков и т. д. В промышленной практике распространены следующие типы трубчатых печей: многорядная, террасная двухъярусная, многоярусная с внутренними перегородками, с панельными горелками. В современных производствах синтетического аммиака и метанола чаще всего применяют прямоточные многорядные трубчатые печи с верхним пламенным обогревом. На рис. 14.5 показан общий вид топочной камеры многорядной печи. Печь состоит из камеры радиации и камеры конвекции и соединена

дымоходом с дымососом и дымовой трубой. Печь имеет наружный металлический кожух 1. Длина печи 26,1 м, ширина радиационной камеры 21,5 м, строительная высота этой камеры 18,3 м. К камере конвекции пристроен пусковой котел высокого давления, в котором получают пар давлением 10,5 МПа. Он служит для пуска установки и, в случае необходимости, выработки некоторого количества пара при эксплуатации агрегата. В камере радиации вертикально размещены

12 рядов труб 6 (504 трубы), внутренний диаметр которых 71 мм, толщина стенки 21,5 мм, каждая труба имеет высоту 10,75 м.

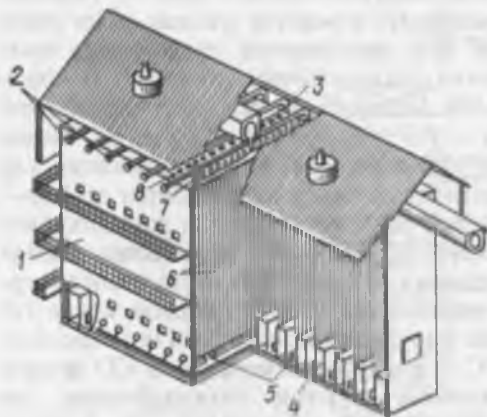


Рис. 14.5. Общий вид гопочной камеры мю-горяндной трубчатой печи:

1 — кожух; 2 — коллекторы парогазовой смеси; 3 — коллектор конвертированного газа; 4 — сборные дымоходы; 5 — нижние секционные коллекторы; 6 — реакционные трубы; 7 — газоотводящие трубы; 8 — горелки

Трубы заполнены катализатором, общий объем которого составляет 20,4 м³. Катализатор представляет собой кольца с наружным диаметром 15 мм, внутренним диаметром 7 мм, высотой 12 мм. Допустимая температура нагревания труб при давлении 3,7 МПа 930 °С. Трубы изготовлены методом центробежного литья. Сплав содержит 24—28 % хрома и 18—22 % никеля. Способ присоединения труб к коллекторам 2 позволяет им свободно удлиняться в результате нагревания.

В верхнем своде камеры радиации между рядами реакционных труб для их обогрева расположены 260 инжекционных горелок факельного типа 8.

В камере конвекции П-образного типа размещены четыре подогревателя и пароперегреватель высокого давления, обогреваемые дымовыми газами, которые поступают из камеры радиации по сборным дымоходам 4 при начальной температуре 1050 °С и покидают трубчатую печь при температуре 160—200 °С. Объем дымовых газов 400 тыс. м³/ч. В дымоходе перед камерой и в камере конвекции также имеются горелки, обеспечивающие при необходимости дополнительный подвод теплоты.

Конвертор метана второй ступени (рис. 14.6) представляет собой вертикальный аппарат, в верхней части которого расположена смешительная камера 11. В нижней конусной части аппарата выложен свод 6, на которой укладываются шары из глинозема 5, а на них никелевый катализатор 9 в форме колец общим объемом 38,5 м³. Внутри аппарат футерован жаропрочным бетоном 10, снаружи он имеет водяную рубашку 4, не допускающую опасных перегревов корпуса при

дефектах футеровки. Внутренний диаметр аппарата 3,7 м, высота его (с опорой) 17,4 м.

Конструкция конвертора оксида углерода радиального типа показана на рис. 14.7. В радиальных реакторах катализатор располагают в корзинах, образованных коаксиально расположенными центральной

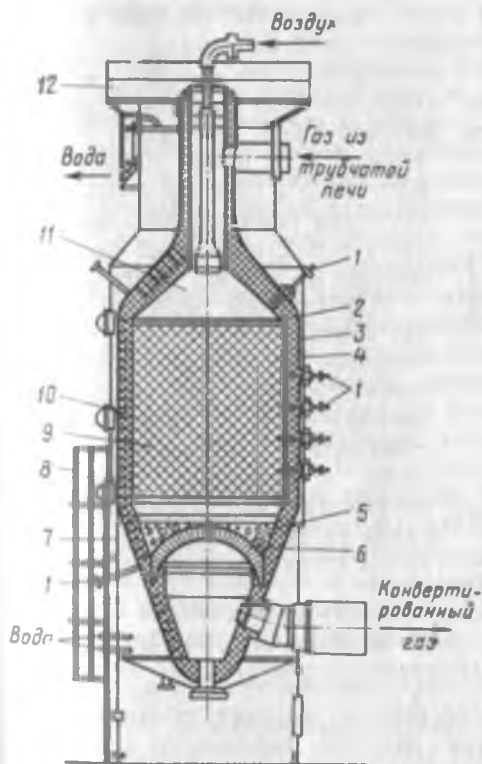


Рис. 14.6. Шахтный конвертор метана (конвертор метана II ступени):

1 — термпары; 2 — защитный слой; 3 — корпус; 4 — водяная рубашка; 5 — шары из глинозема; 6 — свод; 7 — опора; 8 — лестница; 9 — катализатор; 10 — футеровка; 11 — смесительная камера; 12 — верхняя площадка для обслуживания

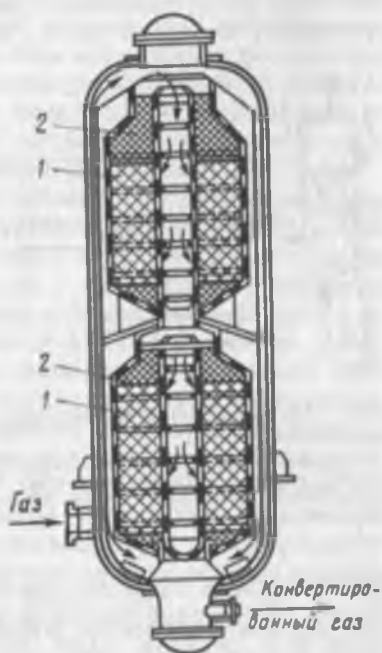


Рис. 14.7. Радиальный конвертор оксида углерода, работающий под давлением 2,0 МПа:

1 — основные слои катализатора; 2 — запасные слои катализатора

трубой и наружной обечайкой, рабочие поверхности которых перфорированы и покрыты сеткой со стороны катализатора. Между корпусом реактора и наружной обечайкой катализаторной корзины образуется кольцевой канал, по которому отводят продукты реакции или вводят сырье.

Таким образом, в радиальном реакторе имеет место сложное движение потока одновременно в осевом направлении (по кольцевому каналу и центральной трубе) и в радиальном (через слой катализатора).

§ 3. Очистка отходящих газов от оксидов азота

Отходящие газы крупных агрегатов производства аммиака образуются в результате сжигания природного газа в огневом подогревателе сероочистки и в трубчатой печи паровой конверсии. Эти газы содержат в своем составе оксиды азота, содержание которых в значительной степени зависит от соотношения воздуха и природного газа, а также от объема добавляемых к природному газу танковых и продувочных газов, содержащих аммиак, в определенных условиях превращающийся в оксиды азота. Объем дымовых газов составляет около 375 тыс. м³/ч, в них содержится 0,01—0,05% оксидов азота. Допустимая концентрация оксидов азота в выбрасываемых газах на сегодня составляет 0,005%.

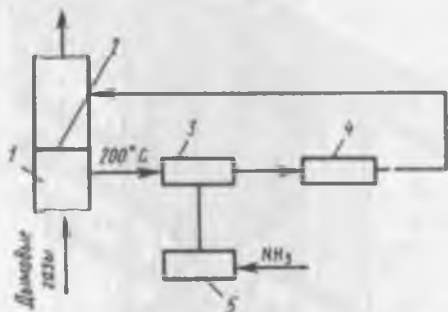


Рис. 14.8. Схема очистки дымовых газов от оксидов азота:

1 — дымовая труба; 2 — перегородка; 3 — смеситель аммиака с дымовыми газами; 4 — каталитический реактор; 5 — блок дозирования аммиака

Для очистки отходящих газов аммиачного производства используют метод каталитического восстановления при умеренных температурах. В качестве восстановителя применяется аммиак, с помощью которого происходит восстановление оксидов азота до элементарного азота по следующим реакциям:



Восстановление проводят при избыточном содержании аммиака по сравнению со стехиометрическим для обеспечения высоких степеней превращения оксидов. Для процесса очистки используют алюмованадиевый и алюмомарганцевованадиевый катализаторы, срок службы которых около 5 лет. Необходимо достаточно точно регулировать температуру процесса (180—320 °С), так как при низких температурах возможно образование и отложение нитрит-нитрата аммония, при высоких температурах будет происходить окисление аммиака до оксидов азота.

Схема очистки отходящих газов производства аммиака представлена на рис. 14.8. Газы для очистки отбирают из определенной зоны дымовой трубы 1 при температуре около 200 °С, для чего в ней установлена сплошная перегородка 2, и направляют в смеситель аммиака с дымовыми газами 3. Аммиак дозируется в газы из блока подготовки 5, состоящего из испарителя аммиака и аппарата для его очистки от масла и каталитической пыли. Основным аппаратом в схеме является каталитический реактор, который должен обладать высокой пропускной способностью и низким гидравлическим сопротивлением. Наибольшее применение нашли радиальные реакторы.

Расход аммиака на очистку 1000 м³ газа при содержании оксидов азота 0,1% составляет 0,85—0,9 кг. Степень восстановления оксидов азота достигает 98%.

§ 4. Очистка конвертированного газа от оксидов углерода

Для удаления из азотоводородной смеси оксидов углерода применяют абсорбционные, адсорбционные и каталитические методы очистки.

Очистка от диоксида углерода. Способ очистки от CO₂ определяется технологической схемой производства. Сначала широкое распространение получила водная очистка под давлением. Основной ее недостаток — большой расход электроэнергии вследствие низкой растворимости CO₂ в воде. Как правило, после водной промывки требуется доочистка газа другими способами, например раствором щелочи.

В настоящее время наиболее широко применяют процессы очистки от CO₂ растворами моноэтаноламина (МЭА) и поташа (K₂CO₃). Эти хемосорбенты обладают высокой емкостью и селективностью. Их недостаток — большой расход теплоты на 1 м³ очищаемого газа при высокой концентрации диоксида углерода в исходной смеси.

В связи с этим на некоторых установках для очистки газов с высоким содержанием CO₂ используют органические растворители: пропиленкарбонат («флюор-процесс»), N-метилпирролидон («пуризол»), диметилловый эфир («селексол»), захлаженный метанол («ректизол»).

В последние годы разработаны и внедрены процессы очистки растворами алканолламинов в органических растворителях (с целью повышения концентрации активного компонента в растворе). Нашли применение процесс «амизол» (раствор диэтаноламина и моноэтаноламина в метаноле), процесс «сульфинол» (раствор алканолламина в сульфолане) и др.

Во всех перечисленных методах очистки, за исключением абсорбции раствором NaOH, в качестве побочного продукта получают диоксид углерода, который находит широкое использование, например, в производстве карбамида.

В промышленности СССР наибольшее распространение получили процессы очистки от CO₂ растворами моноэтаноламина и горячими активированными растворами поташа.

Моноэтаноламиновая очистка от диоксида углерода. Этот способ очистки основан на том, что водные растворы моноэтаноламина образуют с диоксидом углерода карбонаты и гидрокарбонаты, которые при температурах выше 100 °С диссоциируют, выделяя диоксид углерода. Процесс может быть описан следующими реакциями:



где R — OHCH₂CH₂—.

Как следует из реакций, 1 моль амина связывает 1 моль диоксида углерода. Практически степень карбонизации неочищенного раствора моноэтаноламина при атмосферном давлении оставляет 0,4—0,5, а при давлении 2,5—3,0 МПа — 0,6—0,75.

Для очистки от CO_2 , как правило, применяют 20%-ный раствор моноэтаноламина. Растворы более высокой концентрации применять нецелесообразно по следующим причинам: резко усиливается коррозия оборудования, возрастают потери растворителя, увеличивается вязкость раствора, что ухудшает смачивание насадки и снижает коэффициент абсорбции.

Растворы моноэтаноламина обладают высокой поглотительной способностью даже при малых парциальных давлениях CO_2 в исходном газе, следовательно, способ пригоден для очистки газов и при атмосферном давлении.

Выше указывалось, что при температурах выше 100 °С реакции (VII) и (VIII) идут справа налево с выделением диоксида углерода. На этом основана регенерация моноэтаноламиновых растворов. Для проведения процесса регенерации необходимо подвести теплоту в количестве, которое можно определить из уравнения теплового баланса регенерации:

$$Q_D = Q_R + Q_{\text{дес}} + Q_{\text{пар}} + Q_{\text{н}},$$

где Q_R — теплота регенерации раствора; $Q_{\text{н}}$ — теплота нагрева раствора до температуры регенерации; $Q_{\text{дес}}$ — теплота десорбции CO_2 , отгоняемого из раствора; $Q_{\text{пар}}$ — теплота парообразования (испарения воды) при отгонке CO_2 ; $Q_{\text{н}}$ — теплопотери в окружающую среду.

Следует отметить, что при моноэтаноламиновой очистке основные энергетические затраты связаны с расходом теплоты на регенерацию абсорбента. С целью сокращения этого расхода и удешевления стоимости очистки в промышленных условиях стремятся возможно полнее рекуперировать теплоту горячего регенерированного раствора, CO_2 и водяного пара. Тепловые потери в окружающую среду снижают путем теплоизоляции горячей аппаратуры и коммуникаций.

Основными технологическими параметрами моноэтаноламиновой очистки являются давление абсорбции и регенерации, температура, концентрация раствора, степень карбонизации. Выбору этих параметров при производстве аммиака уделяется большое внимание, так как они определяют надежность и экономичность процесса.

Особенности технологической схемы очистки зависят в значительной мере от общей схемы производства. В производствах аммиака и водорода с низкотемпературной конверсией CO очистка от CO_2 производится под давлением 1,0—3,0 МПа до остаточного содержания диоксида углерода 0,01—0,1% с последующей тонкой очисткой от CO и CO_2 метанированием.

В технологических схемах парокислородной каталитической конверсии при атмосферном давлении с последующей промывкой газа жидким азотом необходима предварительная тонкая очистка от диок-

сида углерода. В этом случае применяют двухстадийную моноэтаноламинную очистку. На первой стадии под давлением, близком к атмосферному, конвертированный газ очищают от CO_2 до его содержания 3—5%, на второй стадии под давлением 2,8 МПа ведут тонкую очистку до остаточного содержания CO_2 0,004%.

При конверсии под давлением с промывкой газа жидким азотом также применяют двухстадийную очистку, но при одинаковом давлении газа на обеих стадиях.

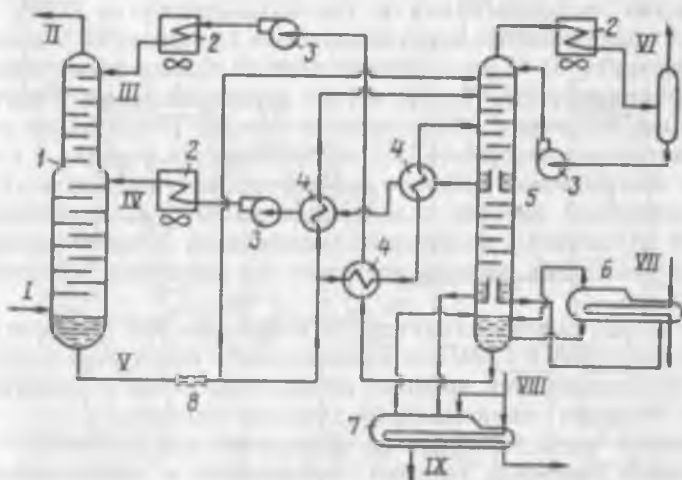


Рис. 14.9. Схема моноэтаноламинной очистки от CO_2 :

1 — абсорбер; 2 — воздушный холодильник; 3 — насос; 4 — теплообменник; 5 — регенератор; 6 — кипятильник; 7 — смолыделитель; 8 — дроссель; I — конвертированный газ; II — очищенный газ; III — грубо-регенерированный раствор; IV — грубо-регенерированный раствор; V — насыщенный раствор; VI — диоксид углерода; VII — теплоноситель; VIII — пар; IX — кубовый остаток

В современных технологических линиях мощностью 1360 т аммиака в сутки моноэтаноламинная очистка ведется по схеме с разделенными потоками поглотительного раствора. Такая схема показана на рис. 14.9.

Конвертированный газ под давлением 2,8 МПа при температуре 25—40 °С поступает в абсорбер I, оборудованный ситчатыми тарелками с высоким барботажным слоем. Абсорбер состоит из двух секций. В нижней секции проводится очистка газа до 5—7% CO_2 грубо-регенерированным раствором. В верхней секции абсорбера осуществляется тонкая очистка газа грубо-регенерированным раствором, который, насытившись диоксидом углерода в верхней секции, смешивается с потоком грубо-регенерированного раствора и поступает на орошение нижней секции. Степень карбонизации насыщенного раствора на выходе из абсорбера составляет 0,65 моль CO_2 /моль амина. Этот раствор

разветвляется на три потока: первый (около 10%) направляется на одну из верхних тарелок регенератора 5 (холодный байпас); второй поток (около 45%) нагревается до 90—95 °С в теплообменнике 4 и подается в среднюю часть регенератора; третий поток, равный второму, дополнительно нагревается до 104—107 °С и поступает в регенератор ниже второго потока (на 18-ю тарелку). В верхней части регенератора происходит грубая регенерация раствора до содержания диоксида углерода 0,3—0,35 моль/моль амина. Затем раствор делится на два приблизительно равных потока: один поток поступает в межтрубное пространство теплообменника 4, где охлаждается до 70 °С, и далее насосом 3 прокачивается через воздушный холодильник 2 и поступает при температуре 40 °С на орошение нижней секции абсорбера; второй поток через переливные трубы внутри регенератора поступает в нижнюю секцию, в которой продолжается процесс регенерации раствора.

Окончательная десорбция CO_2 из раствора происходит в кипятыльнике 6, обогреваемом обычно конвертированным газом. Глубоко-регенерированный раствор охлаждается до 70 °С в теплообменнике 4 и насосом 3 подается в воздушный холодильник 2, где охлаждается до 40 °С. Охлажденный раствор поступает на орошение верхней секции абсорбера.

Парогазовая смесь выходит из регенератора при температуре 75—85 °С под давлением 0,17 МПа и охлаждается в воздушном холодильнике, где конденсируются водяные пары, отделяемые в сепараторе, из которого выводят охлажденный диоксид углерода.

Из нижней части регенератора непрерывно выводится 0,5—1% циркулирующего раствора, который направляют в специальный аппарат — смолыделитель 7, где при постепенном повышении температуры до 145 °С в присутствии острого пара производится отгонка моноэтаноламина от образовавшихся в процессе работы высокомолекулярных смолистых веществ. Пары моноэтаноламина и воды из смолыделителя поступают в куб регенератора.

Разгонка раствора моноэтаноламина, которая предусматривается во всех современных установках, является главным средством снижения потерь амина, предотвращения вспенивания и снижения коррозии. Основное преимущество моноэтаноламиновой очистки — возможность осуществления тонкой очистки и использования аппаратуры с относительно небольшими габаритами.

Очистка горячими активированными растворами поташа. В основе метода лежит обратимая реакция:



Процесс ведут при повышенных температурах, так как при этом возрастает растворимость поташа в воде и увеличивается скорость хемосорбции.

Было показано, что скорость поглощения CO_2 горячим раствором поташа существенно возрастает при введении в него некоторых добавок. Применявшиеся ранее в качестве добавок соединения мы-

шьяка (III) в настоящее время не используются вследствие их токсичности. Широкое распространение получила очистка горячим раствором поташа с добавкой диэтанолamina (ДЭА). Наиболее эффективен водный раствор, содержащий 25—28% K_2CO_3 и 1,5—2% ДЭА. Для уменьшения коррозии в раствор добавляют оксид ванадия, содержание которого составляет доли процента.

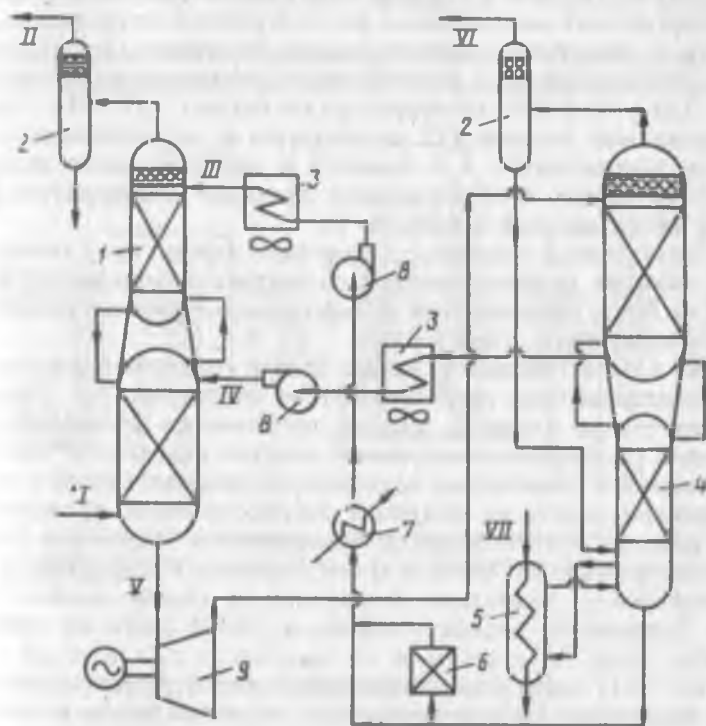


Рис. 14.10. Схема очистки от CO_2 горячим раствором поташа:

1 — абсорбер; 2 — сепаратор; 3 — воздушный холодильник; 4 — регенератор; 5 — кипятильник; 6 — фильтр; 7 — теплообменник; 8 — насос; 9 — гидравлическая турбина; I — конвертированный газ; II — очищенный от CO_2 газ; III — глубокого регенерированный раствор; IV — грубо регенерированный раствор; V — насыщенный раствор; VI — диоксида углерода; VII — теплоноситель

Технологическая схема очистки показана на рис. 14.10. Это упрощенный вариант двухпоточной схемы, применяемой в агрегатах снн-теза аммиака мощностью 1360 т/сут.

Конвертированный газ I, содержащий 17—18% CO_2 под давлением 2,8 МПа и при температуре около 80 °С поступает в нижнюю часть абсорбера 1, орошаемую грубо регенерированным раствором IV и раствором, прошедшим верхнюю секцию абсорбера. В нижней секции газ очищается до 1,7—2% CO_2 и направляется в верхнюю секцию, оро-

шаемую глубокорегенерированным раствором *III*. Здесь газ очищается до конечного содержания диоксида углерода не выше 0,1%. Освобожденный от CO_2 газ проходит сепаратор 2, где частицы раствора, увлеченные газовым потоком, сепарируются и возвращаются в цикл раствора, а газ направляется на метанирование.

Десорбция CO_2 из раствора происходит при снижении давления в гидравлической турбине 9 с 2,8 до 0,65 МПа и при кипячении. Груборегенерированный раствор после верхней секции регенератора (80%) отбирается и подается в нижнюю секцию абсорбера. Остальные 20% раствора регенерируются в нижней секции регенератора и в кипяильнике 5. Давление в кубе регенератора составляет 0,17 МПа. Глубокорегенерированный раствор *III* охлаждается в теплообменнике 7 и в воздушном холодильнике 3 и подается в верхнюю часть абсорбера. Около 2% от общего потока раствора проходит непрерывную фильтрацию на активном угле в фильтре 6.

Диоксид углерода в смеси с водяным паром при температуре $\sim 102^\circ\text{C}$ выходит из регенератора, охлаждается, отделяется в сепараторе 2 от брызг растворителя и либо используется в производстве, либо выбрасывается в атмосферу.

Очистка газа от оксида углерода. После удаления диоксида углерода конвертированный газ поступает на очистку от CO . Ранее для очистки от оксида углерода широко применялась абсорбция медно-аммиачными растворами. Этот способ очистки отличается невысокой интенсивностью и сложностью поддержания технологического режима. В современных агрегатах получила распространение промывка газа жидким азотом. В этом процессе одновременно с оксидом углерода жидкий азот растворяет метан и аргон, в результате получается азотоводородная смесь, тщательно очищенная от каталитических ядов и инертов. Содержание оксида углерода в такой смеси не превышает $20 \text{ см}^3/\text{м}^3$.

На рис. 14.11 приведена упрощенная схема агрегата промывки газа жидким азотом. Конвертированный газ охлаждается в преаммиачном теплообменнике потоком азотированной смеси; сконденсировавшаяся при этом влага отделяется в сепараторе 2. Дальнейшее охлаждение газа осуществляется в аммиачном холодильнике 3 за счет испарения в трубном пространстве аммиака, затем в теплообменнике 4 до -186°C потоком холодной азотоводородной смеси. Далее газ проходит испаритель 5, где охлаждается до -192°C фракцией оксида углерода. При этом из конвертированного газа конденсируются CO , CH_4 и Ar . Затем газ поступает в промывную колонну 6, орошаемую сверху чистым жидким азотом. Колонна снабжена большим числом тарелок. Здесь происходит окончательное освобождение газа от CO , CH_4 и Ar , которые растворяются в жидком азоте.

Очищенная азотоводородная смесь при $-190\dots-193^\circ\text{C}$ по выходе из промывной колонны поступает в теплообменники 4 и 1 для охлаждения конвертированного газа и затем при $20\text{--}30^\circ\text{C}$ идет на синтез аммиака.

На рис. 14.12 приведена схема процесса каталитического гидрирования (метанирования). Газ под давлением 2,7—2,8 МПа нагревается в теплообменниках 1 и 2 до 300 °С парогазовой смесью и подается сверху в реактор метанирования 3. Это вертикальный цилиндрический сосуд диаметром 3,8 м и высотой 7,6 м, в котором размещают до 40 м³ катализатора. Очищенная азотоводородная смесь нагревается за счет теплоты реакции гидрирования до 350 °С, отдает свою теплоту, проходя последовательно подогреватель воды высокого давления 4, подогреватель воды низкого давления 5 и воздушный холодильник 6. Затем газовую смесь направляют во влагоотделитель

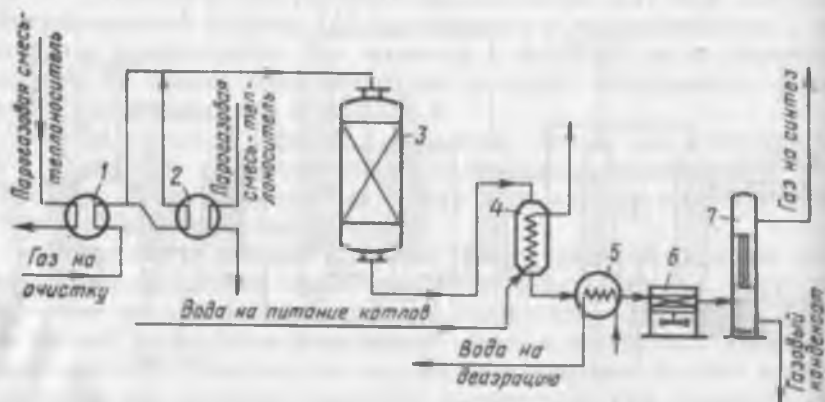


Рис. 14.12. Схема установки каталитического гидрирования:

1, 2 — теплообменники; 3 — метанатор; 4, 5 — подогреватели воды; 6 — воздушный холодильник; 7 — влагоотделитель

7 для удаления воды, сконденсировавшейся при охлаждении. При температуре 35 °С азотоводородная смесь поступает на сжатие в компрессор высокого давления и далее на синтез аммиака.

Процесс метанирования отличается простотой, легкостью управления, хорошо сочетается с энерготехнологической схемой синтеза аммиака.

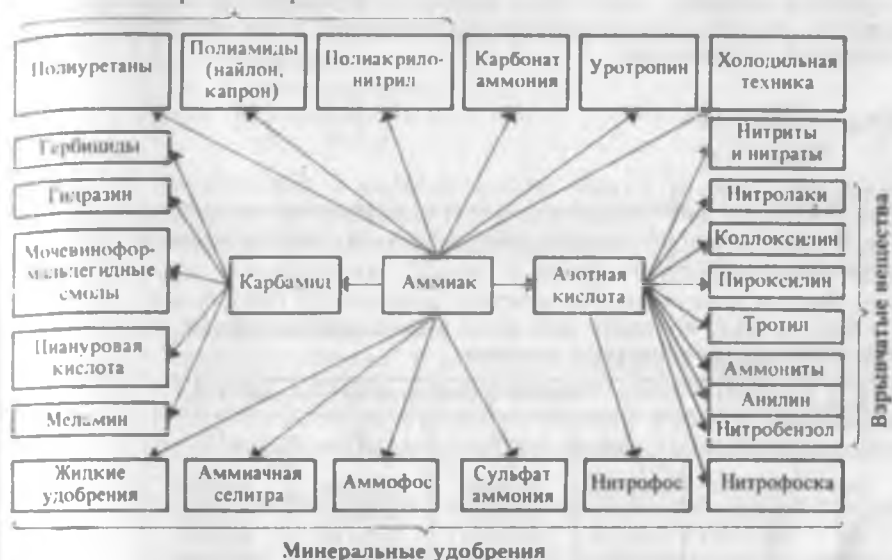
§ 5. Синтез аммиака

Аммиак — ключевой продукт различных азотсодержащих веществ, применяемых в промышленности и сельском хозяйстве. Д. Н. Прянишников назвал аммиак «альфой и омегой» в обмене азотистых веществ у растений.

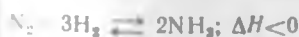
На схеме показаны основные области применения аммиака.

Состав аммиака был установлен К. Бертолле в 1784 г. Аммиак NH_3 — основание, умеренно сильный восстановительный агент и эффективный комплексообразователь по отношению к катионам, обладающим вакантными связывающими орбиталями.

Полимерные материалы



Физико-химические основы процесса. Синтез аммиака из элементов осуществляется по уравнению реакции



Реакция обратимая, экзотермическая, характеризуется большим отрицательным энтальпийным эффектом ($\Delta H_{298} = -91,96$ кДж/моль) и при высоких температурах становится еще более экзотермической ($\Delta H_{726} = -112,86$ кДж/моль). Согласно принципу Ле Шателье при нагревании равновесие смещается влево, в сторону уменьшения выхода аммиака. Изменение энтропии в данном случае тоже отрицательно ($\Delta S_{298} = -198,13$ кДж/(моль · К)) и не благоприятствует протеканию реакции. При отрицательном значении ΔS повышение температуры уменьшает вероятность протекания реакции, так как ΔS определяет характер зависимости ΔG от температуры согласно уравнению

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (14.1)$$

Реакция синтеза аммиака протекает с уменьшением объема. Согласно уравнению реакции 4 моль исходных газообразных реагентов образуют 2 моль газообразного продукта. Основываясь на принципе Ле Шателье, можно сделать вывод о том, что в условиях равновесия содержание аммиака в смеси будет больше при высоком давлении, чем при низком.

Использование константы равновесия позволяет количественно оценить степень предсказываемых изменений. Для реакции синтеза константа равновесия

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3, \text{е}}}{p_{\text{N}_2, \text{е}}^{1/2} p_{\text{H}_2, \text{е}}^{3/2}} \quad (14.2)$$

рассчитана по равновесным данным, определенным экспериментально. Зависимость константы равновесия от температуры и давления показана в табл. 14.2.

Т а б л и ц а 14.2. Константа равновесия реакции синтеза аммиака при различных температурах и давлениях

Температура, °С	Константа равновесия при давлении, МПа					
	1	5	10	30	60	100
200	0.64880	0.69780	0.73680	0.91200	2.49300	10.35000
300	0.06238	0.06654	0.06966	0.08667	0.17330	0.51340
400	0.01282	0.01310	0.01379	0.01717	0.02761	0.06035
500	0.00378	0.00384	0.00409	0.00501	0.00646	0.00978
600	0.00152	0.00146	0.00153	0.00190	0.00200	0.00208
700	0.00071	0.00066	0.00070	0.00087	0.00085	0.00052

Зная числовые значения константы равновесия, можно вычислить равновесную концентрацию аммиака при любых температурах и давлениях. Обозначив через x_e молярную долю аммиака в равновесной смеси, согласно уравнению реакции будем иметь в момент равновесия $(1 - x_e)$ моль N_2 , $(3 - 3x_e)$ моль H_2 и $2x_e$ моль NH_3 . Всего в равновесной смеси будет находиться

$$1 - x_e + 3 - 3x_e + 2x_e = 4 - 2x_e \text{ моль.}$$

Парциальные давления отдельных компонентов смеси будут равны:

$$p_{\text{N}_2} = \frac{1 - x_e}{4 - 2x_e} p, \quad p_{\text{H}_2} = \frac{3 - 3x_e}{4 - 2x_e} p, \quad p_{\text{NH}_3} = \frac{2x_e}{4 - 2x_e} p$$

где p — общее давление равновесной смеси.

После подстановки значений парциальных давлений в уравнение (14.2) получим

$$K_p = \frac{2x_e p \cdot 2^{1/2} (2 - x_e)^{1/2} 2^{3/2} (2 - x_e)^{3/2}}{2 (2 - x_e) (1 - x_e)^{1/2} p^{1/2} \cdot 3^{3/2} (1 - x_e)^{3/2} p^{3/2}} = \frac{4 (2 - x_e) x_e}{3^{3/2} (1 - x_e)^2 p} \quad (14.3)$$

Решив уравнение (14.3) относительно x_e , получим расчетное уравнение для определения равновесной концентрации аммиака при различных температурах и давлениях:

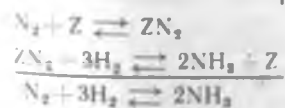
$$x_e = 1 + \frac{1,54}{K_{pp}} - \sqrt{\left(1 + \frac{1,54}{K_{pp}}\right)^2 - 1}. \quad (14.4)$$

Итак, качественная и количественная оценки условий термодинамического равновесия позволяют сделать вывод, что максимального выхода аммиака можно достичь, проводя процесс при высоком давлении и низких температурах. Однако даже при очень высоких температурах (выше 1000 °C) процесс синтеза в гомогенной газовой фазе практически неосуществим.

Синтез аммиака протекает с заметной скоростью только в присутствии катализатора, причем катализаторами данной реакции служат твердые вещества. Гетерогенно-каталитический процесс синтеза аммиака имеет сложный механизм, который может быть описан следующими стадиями:

- 1) диффузия молекул азота и водорода к поверхности катализатора;
- 2) хемосорбция молекул реагентов (адсорбатов) на поверхности катализатора;
- 3) поверхностная химическая реакция с образованием неустойчивых промежуточных комплексов и взаимодействие между ними;
- 4) десорбция продукта;
- 5) диффузия продукта реакции (аммиака) от поверхности катализатора в газовую фазу.

Исследование кинетики и механизма реакции синтеза позволило сделать вывод о том, что лимитирующей стадией процесса является хемосорбция азота. Этот вывод дает возможность описать механизм синтеза аммиака сокращенной схемой:



где Z — свободный центр поверхности катализатора; ZN_2 — хемосорбированная частица (адсорбат).

Скорость обратимой реакции получения аммиака из элементов на большинстве известных катализаторов описывается уравнением Темкина — Пыжева:

$$\frac{kd\rho_{NH_3}}{dt} = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha}, \quad (14.5)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей образования и разложения аммиака; p_{N_2} , p_{H_2} , p_{NH_3} — парциальные давления азота, водорода, аммиака; α — постоянная, удовлетворяющая неравенству $0 < \alpha < 1$ и характеризующая степень покрытия поверхности катализатора азотом.

При проведении процесса при атмосферном давлении величина α для промышленных катализаторов в интервале температур 400—500 °C равна 0,5.

Скорость реакции синтеза аммиака зависит от температуры, давления и состава реакционной смеси. Оптимальными считают такие значения указанных параметров, при которых скорость процесса максимальна. Чтобы определить оптимальную температуру синтеза T_m , надо продифференцировать по температуре кинетическое уравнение (14.5), приравнять полученное выражение нулю и найти T_m . Выполнив эти действия, получим формулу

$$T_m = \frac{\Delta H}{R \ln \frac{k_{20} E_2 p_{NH_3}^2}{k_{10} E_1 p_{N_2} p_{H_2}}} \quad (14.6)$$

Из формулы (14.6) следует, что с увеличением содержания в циркуляционном газе аммиака и уменьшением содержания азотоводородной смеси оптимальная температура падает.

Из уравнения Темкина — Пыжева видно, что скорость прямой реакции синтеза пропорциональна $p^{1,5}$, а скорость обратной реакции пропорциональна $p^{0,5}$. Отсюда очевидно, что с ростом давления наблюдаемая скорость процесса увеличивается.

И термодинамические, и кинетические факторы свидетельствуют в пользу проведения процесса при высоких давлениях (увеличивается равновесный выход, повышается скорость синтеза). Конденсация аммиака также улучшается при высоком давлении. Вместе с тем повышение давления увеличивает расход электроэнергии на компрессию, повышает требования к машинам и аппаратам. При пониженных давлениях упрощается аппаратное оформление процесса, снижается расход энергии, но при этом растут габариты аппаратов, увеличиваются энергозатраты на циркуляцию газа и выделение аммиака, повышаются требования к чистоте синтез-газа.

Для определения оптимального давления синтеза была использована комплексная математическая модель агрегата синтеза аммиака. В качестве критерия оптимизации в ней приняты приведенные затраты:

$$Z = C + EK/P, \quad (14.7)$$

где Z — приведенные затраты, руб/т; C — себестоимость аммиака, руб./т; K — капитальные затраты, руб.; E — нормативный коэффициент эффективности, год⁻¹; P — производительность агрегата по аммиаку, т/год.

Результаты расчетов представлены на рис. 14.13. Расчеты показали, что приведенные удельные энергоматериальные и капитальные затраты с повышением давления уменьшаются. На основании проведенного анализа определено, что для современных схем наиболее эффективным является давление ~30 МПа.

Поскольку присутствие инертных примесей в реакционной смеси равносильно снижению общего давления, то с увеличением содержания метана, аргона и гелия в смеси скорость реакции синтеза уменьшается.

Анализируя кинетическое уравнение (14.5), видим, что скорость прямой реакции обратно пропорциональна парциальному давлению аммиака, а для обратной реакции характерна прямая пропорциональность. Таким образом, с повышением содержания аммиака общая скорость реакции падает. Увеличение объемной скорости смеси приводит к уменьшению прироста содержания аммиака и, тем самым к увеличению средней скорости и повышению производительности процесса.

На рис. 14.14, а—в, приведены зависимости содержания аммиака в азотоводородной смеси стехиометрического состава от температуры, давления и объемной скорости для промышленного катализатора СА-1.

Реакция синтеза аммиака обратима, поэтому полного превращения азота и водорода в аммиак за время их однократного прохождения через аппарат не происходит. Условия равновесия процесса и кинетические закономерности его протекания на железных катализаторах обуславливают возможность превращения в аммиак только 20—40% исходной реакционной смеси. Для более полного использования реагентов необходима их многократная циркуляция через колонну синтеза. Все современные схемы синтеза аммиака являются цир-

3, руб/т нн,

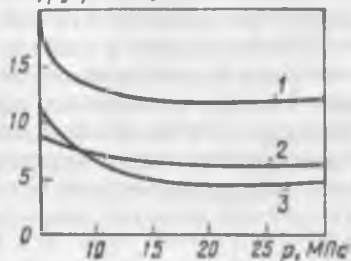


Рис. 14.13. Зависимость от давления приведенных (1), капитальных (2) и удельных энергоматериальных (3) затрат на стадиях компрессии, синтеза и конденсации аммиака

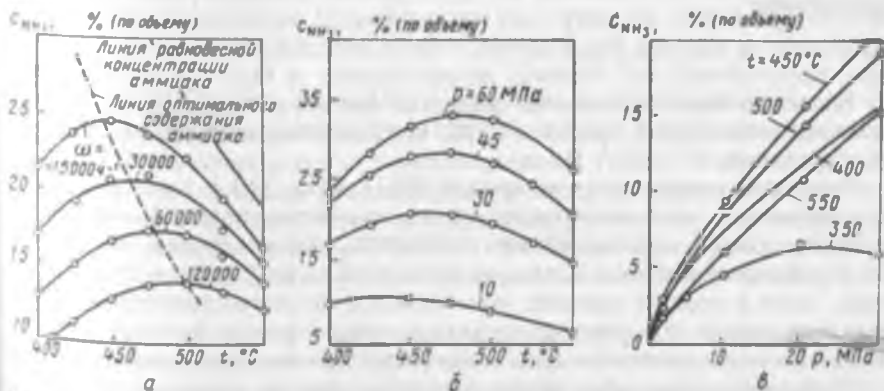


Рис. 14.14 Зависимость содержания аммиака от температуры:

а — при разных объемных скоростях ($p=30$ МПа); б — при разных давлениях (объемная скорость 30 000 ч⁻¹); в — от давления при разных температурах (объемная скорость 30 000 ч⁻¹)

куляционными, предусматривающими выделение аммиака и возвращение непрореагировавшей азотоводородной смеси в цикл синтеза.

Чтобы выделить аммиак, азотоводородную смесь вместе с аммиаком охлаждают до температуры сжижения аммиака. Достичь полной конденсации аммиака не удастся; небольшая часть его остается в азотоводородной смеси. Концентрация аммиака (объемные доли, %) в азотоводородной смеси, содержащей инертные газы, в состоянии насыщения при давлении 30 МПа и различных температурах приведена ниже:

$t, ^\circ\text{C}$ -20 -10 0 5 10 15 20 25

$c_{\text{NH}_3}, \%$. . . 1,5 2,15 3,2 4,0 4,75 5,5 6,2 7,3

Приведенные данные показывают, что при давлении 30 МПа газ необходимо охлаждать до -5 — 0°C . Для этого помимо водяного или воздушного охлаждения азотоводородную смесь охлаждают кипящим жидким аммиаком. В системах, работающих при более высоком давлении (например, 60—100 МПа), для выделения аммиака из азотоводородной смеси можно ограничиться воздушным или водяным охлаждением. Непрореагировавшая азотоводородная смесь с остаточным аммиаком вновь возвращается на синтез аммиака.

Катализаторы синтеза аммиака. Высокую каталитическую активность в процессе синтеза аммиака проявляют металлы VI, VII и VIII групп периодической системы. Наибольшей активностью обладают Fe, Ru, Re, Os. В промышленности нашли применение железные катализаторы, получаемые сплавлением оксидов железа с активаторами (промоторами) и последующим восстановлением оксидов железа. В качестве активаторов применяют оксиды кислотного и амфотерного характера — Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и др., а также оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов — K_2O , Na_2O , CaO , MgO и др.

Процесс восстановления катализатора можно описать суммарным уравнением



Катализаторы синтеза аммиака необратимо отравляются сернистыми соединениями и хлором. Их концентрация в газе в сумме не должна превышать $5 \cdot 10^{-3} \%$.

Кислородсодержащие соединения (H_2O , CO , CO_2) и кислород, присутствующие в азотоводородной смеси, являются сильными каталитическими ядами, снижающими активность катализатора обратимо. Их отравляющее действие пропорционально содержанию в них кислорода. Если в составе свежего газа имеются кислородсодержащие примеси или масло, газ следует вводить в цикл перед вторичной конденсацией для удаления вредных соединений конденсирующимся NH_3 .

Технологическое оформление процесса синтеза аммиака. Агрегаты синтеза аммиака в зависимости от применяемого давления можно разделить на три группы: низкого давления (10,0—16,0 МПа); высокого давления (80,0—100,0 МПа); среднего давления (20,0—50,0 МПа).

Раньше на установках низкого давления процесс осуществляли под давлением 10,0 МПа и при низкой температуре (400°C). Благодаря применению активного катализатора, состоящего из комплексной соли, содержащей цианид железа, получали 8—13% аммиака. В настоящее время схемы синтеза под низким давлением связывают с перспективой снижения энергозатрат, так как одной из главных статей расхода в производстве аммиака является компрессия технологического газа и его рециркуляция. В ряде новых схем синтеза аммиака предусматривается вести при том же давлении, что и получение технологического газа (ниже 10 МПа).

Установки высокого давления имели широкое распространение в 30—40-е годы. Процесс вели под давлением 90—100 МПа, что позволяло получать высокую степень превращения азотоводородной смеси в аммиак (40%). В настоящее время системы высокого давления не строятся.

В мировой азотной промышленности наибольшее распространение получили установки среднего давления. В СССР эксплуатируются системы, работающие под давлением 30—36 МПа, а также несколько агрегатов под давлением 45 МПа; строящиеся системы рассчитаны преимущественно на давление 32 МПа.

В современных агрегатах синтеза аммиака большой единичной мощности процесс ведут на плавных железных катализаторах при температурах 420—500 $^\circ\text{C}$, давлении 25—32 МПа, объемной скорости 15—25 тыс. ч $^{-1}$. Съем аммиака с 1 м ^{3} катализатора составляет 20—40 т/сут.

На рис. 14.15 приведена принципиальная технологическая схема синтеза аммиака в агрегате мощности 1360 т/сут на отечественном оборудовании.

Свежая азотоводородная смесь после очистки метанированием сжигается в центробежном компрессоре до давления 32 МПа и после охлаждения в воздушном холодильнике (на схеме не показан) поступает в нижнюю часть конденсационной колонны 8 для очистки от остаточных примесей CO_2 , H_2O и следов масла. Свежий газ барботирует через слой сконденсировавшегося жидкого аммиака, освобождается при этом от водяных паров и следов CO_2 и масла, насыщается аммиаком до 3—5% и смешивается с циркуляционным газом. Полученная смесь проходит по трубкам теплообменника конденсационной колонны и направляется в межтрубное пространство выносного теплообменника 4, где нагревается до 185—195 $^\circ\text{C}$ за счет теплоты газа, выходящего из колонны синтеза. Затем циркуляционный газ поступает в колонну синтеза 2.

В колонне синтеза газ проходит снизу вверх по кольцевой щели между корпусом колонны и кожухом насадки и поступает в межтрубное пространство внутреннего теплообменника, размещенного в горловине корпуса колонны синтеза. В теплообменнике циркуляционный газ нагревается до температуры начала реакции 400—440 $^\circ\text{C}$ за счет теплоты конвертированного газа и затем последовательно проходит четы-

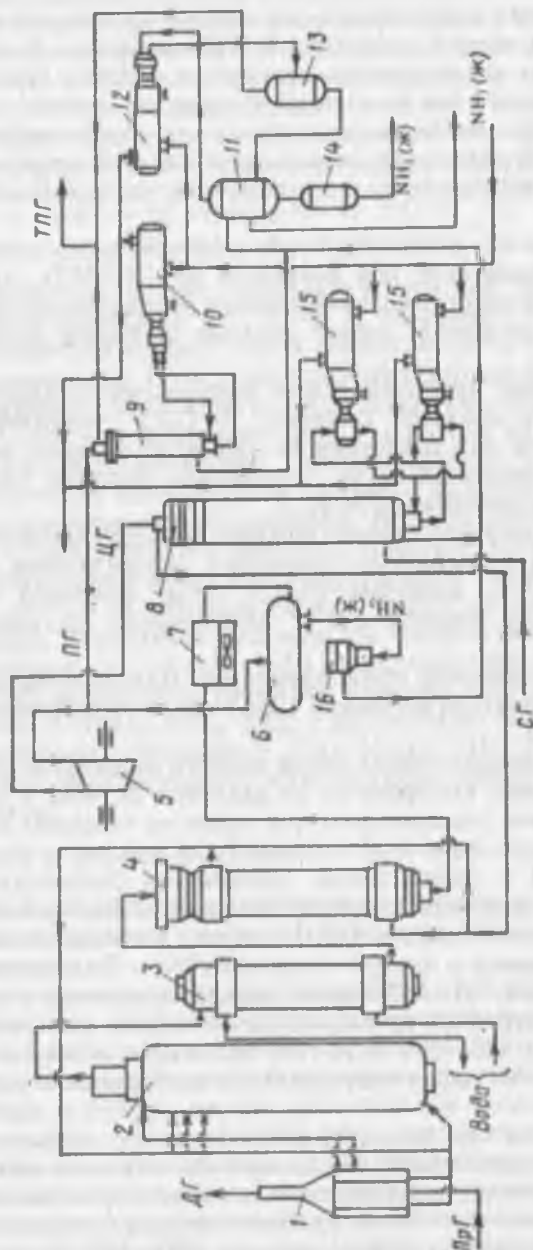


Рис. 14.15. Технологическая схема блока синтеза аммиака агрегата мощностью 1360 т/сут:

1 — подогреватель газа; 2 — колонна синтеза аммиака; 3 — подогреватель воды; 4 — выносной теплообменник; 5 — циркуляционное колесо компрессора; 6 — сепаратор жидкого аммиака; 7 — блок испарителей воздушного охлаждения; 8 — конденсационная колонна; 9 — конденсационная колонна продувочных газов; 10 — испаритель жидкого аммиака на линии продувочных газов; 11 — сепаратор жидкого аммиака; 12 — испаритель жидкого аммиака на линии танковых газов; 13 — сепаратор; 14 — промежуточная дренажная емкость; 15 — испаритель жидкого аммиака; 16 — магнитный фильтр

ре слоя катализатора, в результате чего концентрация аммиака в газе повышается до 15%. Пройдя через центральную трубу, при температуре 500—515 °С азотоводородоаммиачная смесь направляется во внутренний теплообменник, где охлаждается до 330 °С. Дальнейшее охлаждение газовой смеси до 215 °С осуществляется в трубном пространстве подогревателя питательной воды 3, в трубном пространстве выносного теплообменника 4 до 65 °С за счет холодного циркулирующего газа, идущего по межтрубному пространству, и затем в аппаратах воздушного охлаждения 7 до 40 °С, при этом часть аммиака конденсируется. Жидкий аммиак, сконденсировавшийся при охлаждении, отделяется в сепараторе 6, а затем смесь, содержащая 10—12% NH_3 , идет на циркуляционное колесо компрессора 5 азотоводородной смеси, где сжимается до 32 МПа.

Циркуляционный газ при температуре 50 °С поступает в систему вторичной конденсации, включающую конденсационную колонну 8 и испарители жидкого аммиака 15. В конденсационной колонне газ охлаждается до 18 °С и в испарителях за счет кипения аммиака в межтрубном пространстве до —5 °С. Из трубного пространства испарителей смесь охлажденного циркуляционного газа и сконденсировавшегося аммиака поступает в сепарационную часть конденсационной колонны, где происходит отделение жидкого аммиака от газа и смешение свежей азотоводородной смеси с циркуляционным газом. Далее газовая смесь проходит корзину с фарфоровыми кольцами Рашига, где отделяется от капель жидкого аммиака, поднимается по трубкам теплообменника и направляется в выносной теплообменник 4, а затем в колонну синтеза 2.

Жидкий аммиак из первичного сепаратора проходит магнитный фильтр 16, где из него выделяется катализаторная пыль, и смешивается с жидким аммиаком из конденсационной колонны 8. Затем его дросселируют до давления 4 МПа и отводят в сборник жидкого аммиака 11. В результате дросселирования жидкого аммиака до 4 МПа происходит выделение растворенных в нем газов H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 . Эти газы, называемые танковыми, содержат 16—18% NH_3 . Поэтому танковые газы направляют в испаритель 12 с целью утилизации аммиака путем его конденсации при —25 °С. Из испарителя танковые газы и сконденсировавшийся аммиак поступают в сепаратор 13 для отделения жидкого аммиака, направляемого в сборник жидкого аммиака 11.

Для поддержания в циркуляционном газе постоянного содержания инертных газов, не превышающего 10%, производится продувка газа после первичной конденсации аммиака (после сепаратора 6). Продувочные газы содержат 8—9% NH_3 , который выделяется при температуре —25...—30 °С в конденсационной колонне 9 и испарителе 10 продувочных газов. Смесь танковых и продувочных газов после выделения аммиака используют как топливный газ.

Оборудование агрегата. Колонна синтеза. В агрегатах мощностью 1360 т/сут получили распространение аксиальные четырехполочные

насадки с предварительным теплообменником и трехполочные с выносным теплообменником.

На рис. 14.16 показана четырехполочная колонна с аксиальными насадками. Основной поток газа поступает в колонну снизу, проходит по кольцевой щели между корпусом колонны 15 и кожухом катализаторной коробки 3 и поступает в межтрубное пространство теплообменника 6. Здесь синтез-газ нагревается конвертированным газом до 420—440 °С и проходит последовательно четыре слоя катализатора 8, 10, 12, 14, между которыми подается холодный байпасный газ. После четвертого слоя катализатора газовая смесь при 500—515 °С поднимается по центральной трубе 2, проходит по трубкам теплообменника 6, охлаждаясь при этом до 320—350 °С, и выходит из колонны.

Корпус катализаторной коробки изготовлен из хромоникелевомолибденовой стали 10X18H12M2T, теплообменник — из стали 12X18H10T. Ниже приведена технологическая характеристика колонны:

Давление, МПа	31,5
Рабочая температура, °С	300—520
Диаметр (внутренний), мм	2400
Высота, м	32
Толщина стенки, мм	250
Объем катализатора по полкам I—IV, м ³	7; 8,4; 12,8; 14,7

Конденсационная колонна — вертикальный цилиндрический аппарат внутренним диаметром 2 м и высотой 18,89 м (рис. 14.17) состоит из теплообменника и сепаратора, размещенного под теплообменником. Число теплообменных трубок 7808, диаметр 14×2 мм, высота 7,21 м, поверхность теплообмена 2120 м² (по среднему диаметру). В межтрубном пространстве размещены перегородки. Охлаждаемый газ идет по межтрубному пространству, а газ после сепарации аммиака — по трубкам.

Газ, охлажденный в испарителе, через нижний штуцер поступает в сепарационное устройство 4, в котором создается вращательное движение; при этом частицы жидкости отделяются от газового потока, собираются в нижней части аппарата и непрерывно выводятся. Газ поднимается вверх, проходит отбойник 3, состоящий из слоя колец Рашига, и, проходя трубное пространство, отдает свой холод. Свежий газ, входящий через боковой штуцер в нижней части аппарата, барботирует через слой жидкого аммиака, освобождаясь от паров воды и CO₂.

Охрана окружающей среды в производстве аммиака. Крупнотоннажное производство аммиака характеризуют следующие выбросы в окружающую среду: 1) газовые, содержащие в своем составе аммиак, оксиды азота и углерода и другие примеси; 2) сточные воды, состоящие из конденсата, продуктов промывки реакторов и систем охлаждения; 3) низкопотенциальную теплоту.

Относительная концентрация токсичных примесей производства аммиака в виде оксида углерода и оксидов азота в отходящих газах

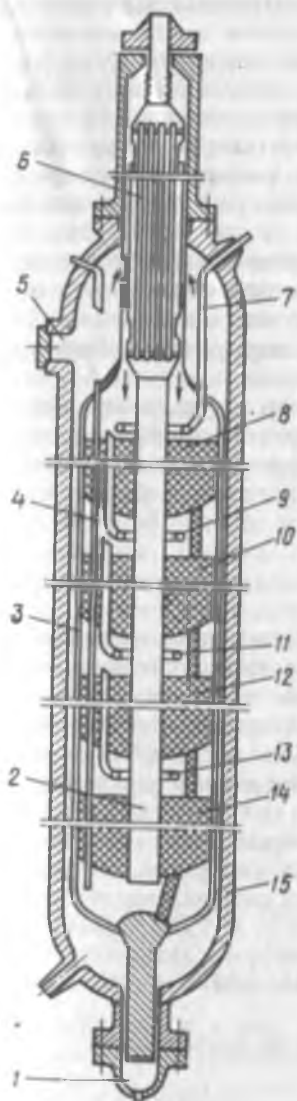


Рис. 14.16. Четырехполочная колонна синтеза аммиака агрегата мощностью 1360 т/сут:

1 — люк для выгрузки катализатора; 2 — центральная труба; 3 — корпус катализаторной коробки; 4 — термпарный чехол; 5 — выгрузочный люк; 6 — теплообменник; 7, 11, 13 — ввод байпасного газа; 8, 10, 12, 14 — катализаторные слои; 15 — корпус колонны

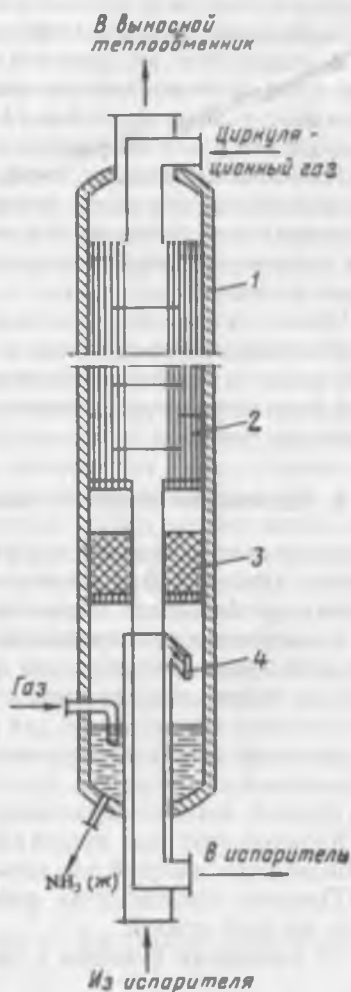


Рис. 14.17. Конденсационная колонна:

1 — корпус; 2 — теплообменник; 3 — отбойник; 4 — сепарационное устройство

невысока, но для устранения даже незначительных выбросов разрабатываются специальные мероприятия. Полное исключение токсичных выбросов возможно при использовании каталитической очистки в присутствии газа-восстановителя, когда происходит восстановление оксидов азота до элементного азота.

В результате воздушного охлаждения и замены поршневых компрессоров турбокомпрессорами значительно уменьшилось потребление воды на 1 т NH_3 , что привело к существенному снижению количества сточных вод (~ в 50 раз).

Низкопотенциальную теплоту удастся утилизировать повышением ее потенциала; это достигается вводом некоторого количества высокопотенциальной теплоты. Но этот путь получения механической энергии связан с увеличением загрязненности воздушного бассейна дымовыми газами.

Одним из способов уменьшения выбросов и повышения эффективности производства аммиака является применение энерготехнологической схемы с парогазовым циклом, в котором в качестве рабочей теплоты используется не только теплота водяного пара, но и продукты сгорания топлива.

§ 6. Технология азотной кислоты

Азотная кислота является одним из важнейших многотоннажных продуктов химической промышленности. Она занимает второе место по объему производства после серной кислоты. Азотная кислота широко применяется для производства многих продуктов, используемых в промышленности и сельском хозяйстве. Так, около 40% ее расходуется на получение сложных и азотных минеральных удобрений; азотная кислота используется для производства синтетических красителей, взрывчатых веществ, нитролаков, пластических масс, лекарственных синтетических веществ и других важнейших продуктов.

Первый завод по производству HNO_3 из аммиака коксохимического производства был пущен в России в 1916 г. В 1928 г. было освоено производство азотной кислоты из синтетического аммиака.

Процесс производства разбавленной азотной кислоты складывается из трех стадий:

1) конверсии аммиака с целью получения оксида азота



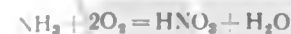
2) окисления оксида азота до диоксида азота



3) абсорбция оксидов азота водой



Суммарная реакция образования азотной кислоты выражается уравнением



Сырье для производства азотной кислоты. Сырьем для получения азотной кислоты служат аммиак, воздух и вода.

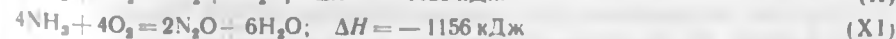
Синтетический аммиак в большей или меньшей степени загрязнен примесями. Такими примесями являются каталитаторная пыль, смазочное масло (при сжати поршневым компрессором). Для получения чистого газообразного аммиака служат испарительные станции и дистилляционные отделения жидкого аммиака. Дальнейшая очистка осуществляется в фильтрах, состоящих из чечевицеобразных элементов, фильтрующим материалом в которых служит хлопчатобумажная замша. Тонкой очистке аммиачно-воздушная смесь подвергается в фильтре с поролитовыми трубками.

Атмосферный воздух, применяемый в производстве азотной кислоты, забирается на территории завода или вблизи его. Этот воздух загрязнен газообразными примесями и пылью. Поэтому он подвергается тщательной очистке во избежание отравления катализатора окисления аммиака. Очистка воздуха осуществляется, как правило, в скруббере, орошаемом водой, затем в двухступенчатом фильтре.

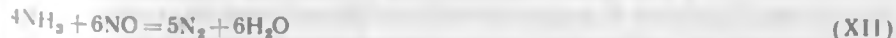
Вода, применяемая для технологических нужд, подвергается специальной подготовке: отстою от механических примесей, фильтрованию и химической очистке от растворенных в ней солей. Для получения реактивной азотной кислоты требуется чистый паровой конденсат, который дополнительно очищают от возможных примесей.

Физико-химические основы процесса конверсии аммиака. Окисление аммиака кислородом воздуха без катализатора возможно только до N_2 .

На катализаторе между аммиаком и кислородом протекают следующие параллельные реакции:



Одновременно с этими реакциями могут протекать (параллельно и последовательно) побочные реакции:



Приведенные уравнения каталитического окисления аммиака являются суммарными и не отражают истинного механизма процесса.

В табл. 14.3 приведены термодинамические характеристики этих реакций, из которых можно видеть, что среди реакций окисления аммиака кислородом наибольшую термодинамическую вероятность

Таблица 14.3. Термодинамические характеристики реакций окисления аммиака

Реакция	$\Delta H_{\text{ре}}$, кДж/моль	ΔG , кДж/моль, при температуре		$\Delta S_{\text{ре}}$, кДж/(моль·К)
		298 К	1173 К	
IX	-226,00	-246,21	-414,55	44,78
X	-317,20	-326,85	-335,22	32,44
XI	-276,11	-274,75	—	4,67
XII	-452,62	-1814,80	-874,00	13,90
XIII	45,80	16,55	-82,54	103,16
XIV	90,310	-84,50	78,30	12,36

имеет реакция (X), характеризующаяся наибольшим изменением энергии Гиббса. Вероятность реакции (IX) с повышением температуры возрастает почти вдвое, а реакции (X) почти не изменяется.

Реакции окисления аммиака сопровождаются значительной убылью свободной энергии, протекают с большой скоростью, практически необратимо (до конца). Теплоты, выделяющейся в результате реакции, вполне достаточно, чтобы процесс протекал автотермично.

Катализаторы, применяемые для окисления аммиака, должны обладать избирательными свойствами, т. е. ускорять только одну из всех возможных реакций, а именно реакцию (IX) окисления аммиака до оксида азота (II). Наиболее селективным и активным катализатором данной реакции оказался платиноидный катализатор, представляющий собой сплав платины с палладием и родием.

Каталитическое окисление аммиака — многостадийный гетерогенно-каталитический процесс, протекающий во внешнедиффузионной области и лимитируемый диффузией аммиака к поверхности катализатора. Ряд гипотез относительно механизма окисления аммиака на платиноидных катализаторах сводится к предположениям об образовании в процессе окисления NH_3 нестойких промежуточных соединений, которые в результате распада и перегруппировки дают оксид азота (II) и элементный азот.

Скорость каталитического окисления аммиака по реакции (IX) очень высока. За десятитысячные доли секунды степень превращения аммиака в оксид азота (II) достигает 97—98% при атмосферном давлении и 95—96% под давлением до 0,88—0,98 МПа. Однако выход оксида азота (II) может быть различным на одном и том же катализаторе в зависимости от выбранных технологических параметров — температуры, давления, линейной скорости газа, содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси, напряженности катализатора, числа сеток и некоторых других факторов.

Влияние температуры. Температура оказывает наибольшее влияние на выход оксида азота (II). Зависимость выхода NO от температуры на платиновом катализаторе показана на рис. 14.18. При повышении температуры выход NO возрастает, причем существует опти-

мальная температура (для чистой платины 900—920 °С), при которой достигается максимальный выход.

Большое значение имеет температура зажигания катализатора, которая зависит от состава катализатора и в меньшей степени от состава аммиачно-воздушной смеси. На платине реакция окисления аммиака начинается при 195 °С. Особенностью окисления является то, что сначала происходит так называемое мягкое окисление аммиака до молекулярного азота. Заметное количество оксида азота (II) начинает появляться при 300 °С. С ростом температуры выход оксида азота (II) растет, достигая максимального значения 96% на чистой платине и

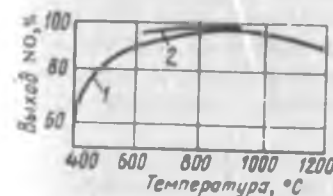


Рис. 14.18. Зависимость выхода оксида азота (II) от температуры:

1 — одна сетка из платины; 2 — три сетки из сплава № 5

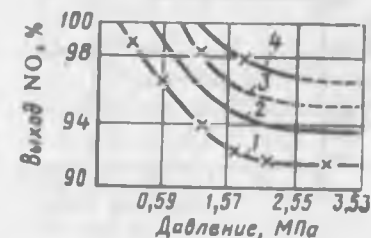


Рис. 14.19. Зависимость выхода оксида азота (II) от давления и температуры при $T_{\text{онт}}$:

1 — 900 °С; 2 — 950 °С; 3 — 980 °С; 4 — 1010 °С

99% на сплавах Pt—Pd—Rh. Проведение процесса при высоких температурах помимо увеличения выхода оксида азота (II) имеет и другие преимущества: растет скорость реакции окисления аммиака и уменьшается время контактирования*. Так, при повышении температуры с 650 до 900 °С время контактирования сокращается с $5 \cdot 10^{-4}$ до $1,1 \cdot 10^{-4}$ с. Но при повышении температуры увеличиваются потери дорогостоящей платины, т. е. ухудшаются экономические показатели процесса. Для экономичного проведения окисления аммиака рекомендуются следующие условия:

Давление, МПа	0,1	0,304—0,51	0,71—1,011
Температура, °С	780—800	850—870	880—920

Повышение температуры с 780 до 850 °С приводит к увеличению прямых потерь катализатора почти вдвое.

При выборе температуры конверсии необходимо также учитывать наличие примесей в аммиачно-воздушной смеси. Температура должна быть тем выше, чем больше примесей содержится в исходной газовой смеси.

* Время контактирования или время соприкосновения реагирующей смеси с поверхностью сеток — это величина, обратная объемной скорости потока аммиачно-воздушной смеси.

Влияние давления. С ростом давления наблюдается снижение выхода оксида азота (II). Поэтому проектирование и сооружение установок с использованием повышенного давления на стадии конверсии аммиака сдерживались. Вместе с тем использование высокого давления при окислении аммиака позволяет повысить производительность агрегата, уменьшить размеры аппаратов. Этот факт в связи со стремлением к увеличению единичной мощности агрегатов приобретает все большее значение. На современных крупных агрегатах производства азотной кислоты процесс окисления аммиака осуществляется под давлением 0,41—0,73 МПа.

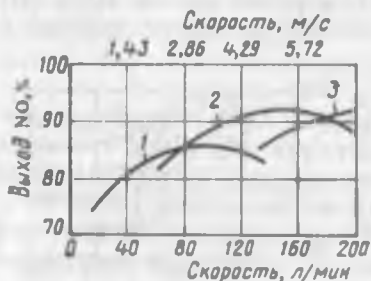


Рис. 14.20. Зависимость выхода NO от скорости газа и числа сеток при 1,96 МПа и 900 °С:
1 — 10 сеток; 2 — 20 сеток; 3 — 50 сеток

Основным условием получения высоких выходов NO под давлением выше атмосферного являются повышение температуры и времени контактирования (увеличение числа сеток).

Из рис. 14.19 видно, что для обеспечения выхода оксида азота (II) более 98% при давлениях 0,41—0,71 МПа необходимы температуры выше 950 °С.

Повышением давления в процессе конверсии можно увеличить линейную скорость газа и напряженность катализатора, что в свою очередь связано с увеличением числа катализаторных сеток. Из рис. 14.20 видно, что увеличение числа сеток ведет к повышению степени конверсии аммиака и линейной скорости газа. Очевидно, что такие параметры, как давление, линейная скорость газа, напряженность катализатора, тесно связаны между собой и при выборе режима окисления для получения высокого выхода NO должны подбираться с особой тщательностью.

Влияние концентрации аммиака. Для окисления аммиака, как уже указывалось, применяют воздух. Поэтому концентрация NH_3 в аммиачно-воздушной смеси определяется в том числе содержанием кислорода в воздухе. Согласно уравнению реакции $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ для полного окисления 1 моль аммиака необходимо 1,25 моль кислорода. Исходя из этого, определим максимально возможное содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси (объемные доли, %).

$$\left[\frac{21}{1,25} : \left(100 + \frac{21}{1,25} \right) \right] 100 = 14,4\%$$

Однако при соотношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,25$ даже при атмосферном давлении выход оксида азота (II) не превышает 60—80%. Кроме того, при содержании в смеси 14,4% NH_3 пришлось бы работать в области взрывоопасных концентраций. Нижний предел взрываемости аммиачно-воздушной смеси при атмосферном давлении составляет 13,8% NH_3 .

Пределы взрываемости аммиачно-воздушных смесей показаны на рис. 14.21. При увеличении соотношения $O_2 : NH_3$ до 1,7, что соответствует содержанию аммиака в смеси 11,5 %, выход NO возрастает. При дальнейшем увеличении соотношения $O_2 : NH_3$ путем снижения концентрации аммиака выход оксида азота (II) меняется незначительно.

Таким образом, при использовании воздуха максимально возможной концентрацией аммиака в аммиачно-воздушной смеси, при которой достигается высокий выход NO, является 11,0—11,5%, и соотно-

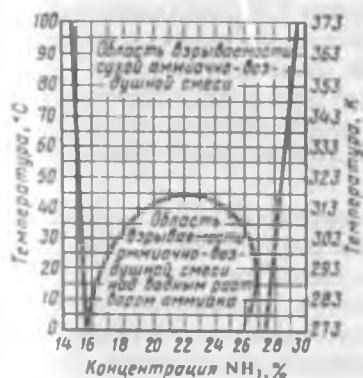


Рис. 14.21. Пределы взрываемости аммиачно-воздушной смеси

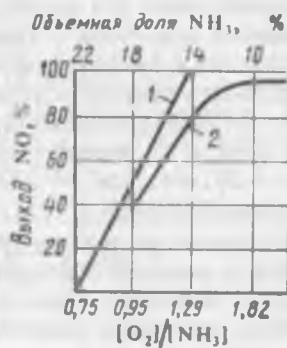


Рис. 14.22. Зависимость выхода NO от соотношения $[O_2] : [NH_3]$ в аммиачно-воздушной смеси:

1 — теоретический выход NO; 2 — в реальных условиях при 900 °C

шение $O_2 : NH_3 = 1,7$ при температурах 870—920 °C. На рис. 14.22 представлена зависимость выхода NO от соотношения $O_2 : NH_3$ в аммиачно-воздушной смеси. Для получения высокого выхода NO необходим примерно 30%-ный избыток кислорода сверх стехиометрического. Это связано с тем, что поверхность платинового катализатора должна быть постоянно покрыта кислородом (в отсутствие кислорода аммиак уже при 500 °C начинает разлагаться на азот и кислород).

Катализаторы. Превосходство платины по активности и селективности над всеми другими видами катализаторов было показано в 1902 г. Оствальдом. Характерно, что активность к реакции окисления аммиака проявляет подавляющее большинство металлов и их соединений, но высокий выход NO (выше 90 %) обеспечивают очень немногие из них.

Обладая высокой активностью и селективностью, платина имеет низкую температуру зажигания ~ 200 °C, хорошую пластичность, тягучесть. Недостаток платины — ее быстрое разрушение при высоких температурах под воздействием больших скоростных потоков реагентов

и катализаторных ядов. Это приводит к потерям дорогостоящего катализатора и снижению выхода NO , что и явилось причиной поисков каталитически активных сплавов платины с другими металлами.

Проведенные промышленные испытания показали стабильную работу катализаторов из платины с добавками палладия, а также из тройного сплава Pt-Rh-Pd ; это и послужило основанием для их промышленной реализации в СССР. Наибольшее распространение получили следующие катализаторы окисления аммиака (ГОСТ 3193—59): $\text{Pt} + 4\% \text{Pd} + 3,5\% \text{Rh}$ — для работы при атмосферном давлении и $\text{Pt} + 7,5\% \text{Rh}$ — при повышенном давлении.

Используемые для контактного окисления NH_3 катализаторы изготавливают в виде сеток. Такая форма катализатора удобна в эксплуатации, связана с минимальными затратами металла, позволяет применять наиболее простой и удобный в эксплуатации тип контактного аппарата. В СССР применяются сетки из проволоки диаметром 0,09 мм (ГОСТ 3193—74), размер стороны ячейки 0,22 мм, число ячеек на 1 см длины — 32, на 1 см^2 — 1024.

Платинородиевые (ГИАП-1) и платинородиевопалладиевые (сплав № 5) катализаторы весьма чувствительны к ряду примесей, которые содержатся в аммиаке и воздухе. К таким примесям относятся гидриды фосфора и мышьяка, фтор и его соединения, дихлорэтан, минеральные масла, ацетилен, диоксид серы, сероводород и др. Наиболее сильными ядами катализатора являются соединения серы и фтора. Примеси заметно снижают селективность катализатора, способствуют увеличению потерь платины. Для поддержания стабильной степени конверсии аммиака необходима тщательная очистка аммиачно-воздушной смеси и от механических примесей, особенно от оксидов железа и пыли железного катализатора синтеза аммиака. Пыль и оксиды железа, попадая на катализаторные сетки, засоряют их, уменьшая поверхность соприкосновения газов с поверхностью катализатора, и снижают степень окисления аммиака.

Чистоту исходных веществ в производстве азотной кислоты обеспечивают двумя путями — осуществлением дальнего забора воздуха и усовершенствованием систем очистки воздуха и аммиака.

В процессе реакции окисления аммиака поверхность платиноидных сеток сильно разрушается, эластичные нити сеток становятся хрупкими. При этом поверхность сетки увеличивается примерно в 30 раз. Сначала это ведет к повышению каталитической активности катализатора, а затем к разрушению сеток. Практикой установлены следующие сроки работы катализаторных сеток: для работы под атмосферным давлением — до 14 мес, под давлением 0,73 МПа — 8—9 мес.

Аппаратурное оформление стадии конверсии аммиака. Агрегат окисления аммиака, работающий при любом давлении, включает следующие аппараты (рис. 14.23): фильтр очистки воздуха 1, турбокомпрессор (воздуходувка) для сжатия и подачи воздуха 2, смеситель, часто совмещенный с фильтром тонкой очистки 3, подогреватели

ка 7 и воздуха 4, контактный аппарат 5 с напорным подогревателем и котлом-утилизатором 6.

Основным и наиболее сложным аппаратом этой стадии производства азотной кислоты является контактный аппарат, конструкция которого претерпела значительные усовершенствования.

На рис. 14.24 изображена схема контактного аппарата для окисления аммиака под атмосферным давлением с верхней подачей аммиачно-воздушной смеси. В верхней части аппарата расположен картонный фильтр 2 для тонкой очистки аммиачно-воздушной смеси. Катализатор-

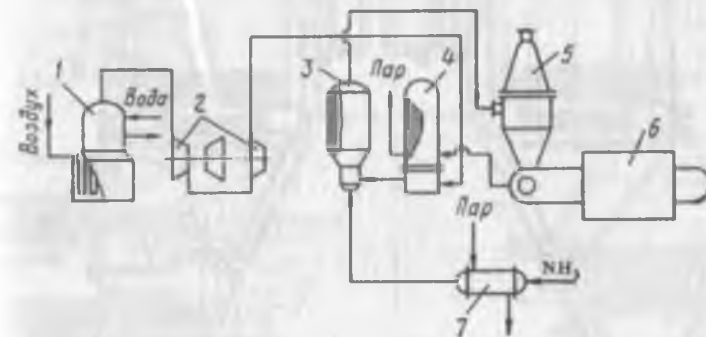


Рис. 14.23. Схема агрегата окисления аммиака:

1 — фильтр; 2 — турбокомпрессор; 3 — смеситель с фильтром тонкой очистки; 4 — подогреватель воздуха; 5 — контактный аппарат; 6 — котел-утилизатор; 7 — подогреватель аммиака

ные сетки опираются на колосники; ниже на решетке расположен слой металлических колец 5, выполняющих роль аккумулятора теплоты, необходимой для быстрого розжига аппарата после кратковременной остановки; кроме того, эти кольца служат для улавливания наиболее крупных частиц платины, уносимых газом. Конвертор установлен на верхней части котла-утилизатора. Производительность его 48—50 т HNO_3 в сутки.

Для сокращения потерь платины производят ее улавливание и возвращение на изготовление катализаторов. Наиболее распространено улавливание частиц платины фильтрованием нитрозных газов. Для этого используют разнообразные конструкции механических фильтров и фильтрующие материалы. В основном для набивки фильтров применяют непрерывное стекловолокно. В настоящее время разработаны и опробованы массы на основе оксида кальция, которые химически связывают пары платины. При этом способе улавливания сорбент устанавливается непосредственно в контактном аппарате за катализаторными сетками и работает в условиях процесса окисления аммиака. Платиноидную пыль извлекают из кислоты и из шлама, периодически собирают из аппаратов и газопроводов, протирая их внутреннюю поверхность гигроскопической ватой, смоченной спиртом.

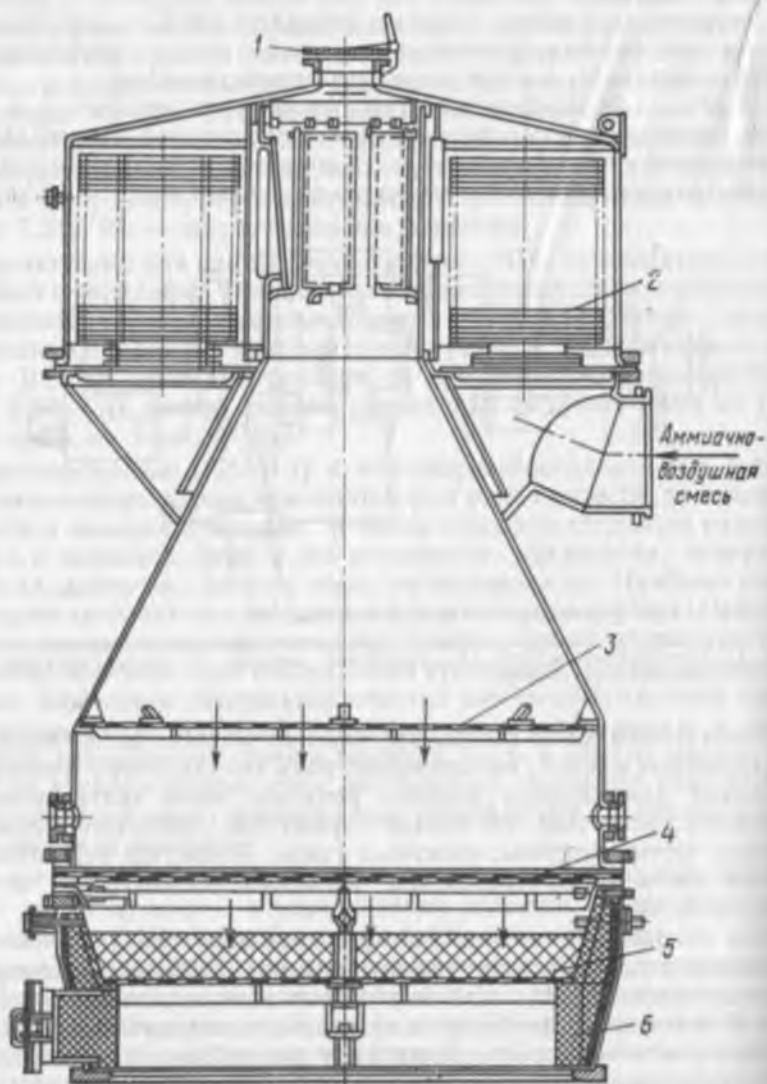


Рис. 14.24. Контактный аппарат, совмещенный с картонным фильтром:

1 — аварийная мембрана; 2 — картонные фильтры; 3 — распределительная решетка; 4 — катализаторные сетки; 5 — слой колец; 6 — жаростойкая футеровка

Сочетание химического связывания (массой на основе оксида кальция) и применения обычных механических фильтров с насадкой из водокнистых материалов позволяет довести степень улавливания платины до 85—90%.

Контактный аппарат, изображенный на рис. 14.25, предназначен для окисления аммиака до оксида азота под давлением 0,716 МПа. Он состоит из двух частей: верхней в виде усеченного конуса диаметром 2200—1600 мм и нижней цилиндрической части. Между конусообраз-

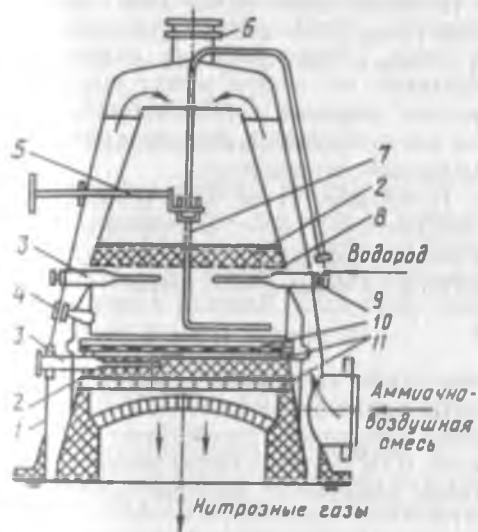


Рис. 14.25. Контактный аппарат:

1 — корпус; 2 — кольца Рашига; 3 — термопара; 4 — смотровое окно; 5 — поворотный механизм; 6 — взрывная пластина; 7 — трубка для разогрева катализатора; 8 — распределительная решетка; 9 — пробоотборник; 10 — каталитические сетки; 11 — колосники

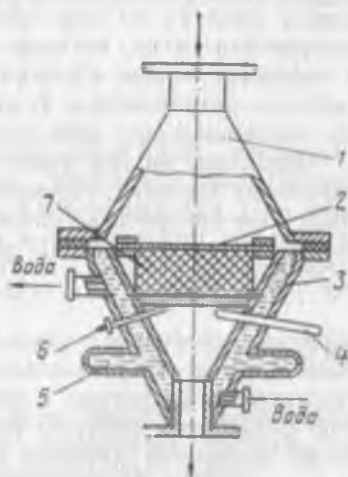


Рис. 14.26. Контактный аппарат с двухступенчатым катализатором, работающий под давлением 0,54 МПа:

1 — верхний конус; 2 — платиновая сетка; 3 — нижний конус; 4 — трубка для отбора проб; 5 — водяная рубашка; 6 — термопара; 7 — неплатиновый катализатор

ной и цилиндрической частями в специальной кассете расположены 12 платиновых каталитических сеток. Кассета с каталитическими сетками установлена на решетке из концентрических колец. Под ними на колосниковой решетке размещен слой керамических колец, уложенных правильными рядами высотой 200 мм. Этот слой колец, с одной стороны, частично улавливает платину, с другой — стабилизирует тепловой режим на каталитических сетках.

Аммиачно-воздушная смесь поступает в контактный аппарат сбоку, обтекает внутренний конус и сверху подается на каталитические сетки. Верхний штуцер аппарата перекрыт предохранительной взрывной пластиной, которая разрывается в случае внезапного повышения давления внутри конвертора.

С целью снижения потерь платины перспективным является проведение процесса окисления аммиака на двухступенчатом катализаторе, в котором первой ступенью служат платиноидные сетки, второй — оксиды металлов.

На рис. 14.26 приведен общий вид контактного аппарата, работающего под давлением 0,54 МПа, с двухступенчатым катализатором, в котором первая ступень окисления аммиака осуществляется на платиноидных сетках. Неплатиновый катализатор загружают в катализаторную корзину, изготовленную из жаропрочной стали. На опорные ребра, приваренные к корпусу аппарата, укладывают литую колосниковую решетку из жаропрочной стали. Поверх решетки размещают нихромовые сетки, которые перекрывают все зазоры между корпусом и корзиной, чтобы исключить проскок аммиака и унос потоком газа таблеток катализатора. В качестве неплатинового катализатора хорошо зарекомендовал себя железохромовый катализатор.

Окисление оксида азота (II). Нитрозные газы, полученные при окислении аммиака, содержат оксид азота (II), азот, кислород и пары воды. При переработке нитрозных газов в азотную кислоту необходимо окислить оксид азота (II) до диоксида. Реакция окисления



обратима, протекает с уменьшением объема и сопровождается выделением теплоты. Следовательно, в соответствии с принципом Ле Шателье снижение температуры и повышение давления способствуют смещению равновесия реакции вправо, т. е. в сторону образования NO_2 . Ниже приведены значения константы равновесия реакции окисления

$$K_p = p_{\text{NO}_2}^2 / (p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{NO}}^2) \quad (14.8)$$

для различных температур

$t, ^\circ\text{C}$	20	100	200	300	500	700
K_p	$1,24 \cdot 10^{12}$	$1,82 \cdot 10^7$	$7,41 \cdot 10^3$	45,5	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$2,12 \cdot 10^{-3}$
	900					
	$1,51 \cdot 10^{-4}$					

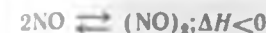
из которых видно, что при температурах до 100°C равновесие реакции практически полностью сминуто в сторону образования NO_2 . При более высокой температуре равновесие смещается в левую сторону и при температуре выше 700°C образования диоксида азота практически не происходит. В связи с этим в горячих нитрозных газах, выходящих из контактного аппарата, NO_2 отсутствует, и для его получения газовую смесь необходимо охладить до температуры ниже 100°C .

Окисление оксида азота (II) — самая медленная стадия производства азотной кислоты. Скорость реакции окисления, определяющую скорость всего процесса, можно выразить следующим образом:

$$w_r = k p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}$$

Она сильно зависит от концентрации реагентов, давления и температуры. Применение в производстве азотной кислоты воздуха, обогащенного кислородом, или чистого кислорода позволяет получать нитрозные газы с повышенным содержанием оксида азота (II) и увеличить скорость окисления NO в NO_2 .

Реакция окисления NO в NO_2 ускоряется при понижении температуры, а с повышением температуры замедляется почти до полного прекращения. Для объяснения этого явления предложено несколько гипотез, одна из которых, наиболее признанная, заключается в том, что окисление NO в NO_2 идет через образование промежуточного продукта — димера оксида азота (II):



Образование димера оксида азота — процесс обратимый, протекающий с выделением теплоты. Следовательно, повышение температуры вызовет смещение равновесия этой реакции в левую сторону. При этом константа равновесия будет уменьшаться и равновесная концентрация димера в газовой смеси будет понижаться. Скорость дальнейшего окисления димера в диоксид

$$\frac{dn_{\text{NO}_2}}{dt} = k_1 p_{(\text{NO})_2} p_{\text{O}_2} \quad (14.9)$$

зависит от концентраций димера $p_{(\text{NO})_2}$. Таким образом, уменьшение скорости окисления оксида азота в диоксид с повышением температуры можно объяснить сильным снижением концентрации димера.

В установках, работающих под атмосферным давлением, окисляют оксид азота примерно на 92%, а оставшийся NO поглощают (совместно с NO_2) щелочью, так как для окисления понадобилось бы много времени и соответственно большие объемы аппаратуры. Обычно переработку нитрозных газов в разбавленную кислоту проводят при температурах $10-50^\circ\text{C}$, при которых часть диоксида азота полимеризуется в N_2O_4 :



Зависимость степени полимеризации NO_2 от температуры характеризуется следующими данными:

Температура, $^\circ\text{C}$	200	100	70	30	0	-20
Степень полимеризации, %	0,7	2,5	38	77,8	89	92

Скорость полимеризации NO_2 очень высока, поэтому в любой момент времени числовое значение отношения $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4$ определяется условиями равновесия, которое устанавливается практически мгновенно. Так как реакция протекает с уменьшением объема, то увеличение давления способствует образованию N_2O_4 .

Нитрозные газы, поступающие на абсорбцию, содержат NO_2 , N_2O_4 , NO , N_2O , N_2 , N_2O_3 , пары воды.

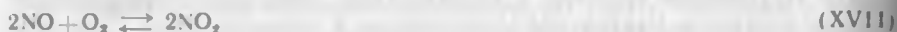
Абсорбция диоксида азота. Все оксиды азота, за исключением NO , взаимодействуют с водой с образованием азотной кислоты. Поглощение оксидов азота водой связано с растворением в ней NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 и с образованием азотной и азотистой кислот. Азотистая кислота является малоустойчивым соединением и распадается на азотную кислоту, оксид азота (II) и воду. Абсорбция протекает по схеме



Суммарно взаимодействие NO_2 с водой можно представить уравнением реакции



которое является исходным для всех расчетов процесса абсорбции. Из него следует, что из 3 моль NO_2 образуется 2 моль HNO_3 и 1 моль NO , который снова окисляется до NO_2 :



Механизм образования разбавленной азотной кислоты можно представить следующим образом. В газовой фазе NO_2 и N_2O_4 постоянно находятся в состоянии химического равновесия и их перенос на поверхность соприкасающихся фаз

совершается в соответствии с законами молекулярной диффузии газов. В пограничном слое газ — жидкость происходит переход NO_2 в жидкую фазу. Затем после растворения NO_2 происходит химическая реакция (XV), которая по сравнению с процессом диффузии протекает относительно быстро.

Далее в жидкой фазе происходит сравнительно медленное разложение азотистой кислоты по реакции (XVI). Образующийся NO частично окисляется в растворе кислородом, но его большая часть взаимодействует с кислородом уже в газовой фазе по реакции (XVII). Одновременно с абсорбцией и протеканием химических реакций в растворе в газовой фазе частично происходят те же реакции, приводящие к образованию азотной кислоты.

Медленным процессом, определяющим скорость поглощения оксидов азота, является диффузия их в жидкую фазу. При взаимодействии паров воды и диоксида азота в газовой фазе происходит образование кислотного тумана, вследствие

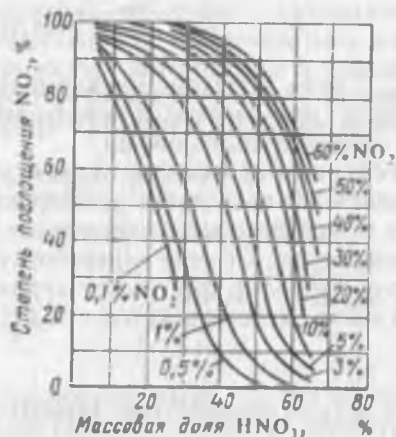


Рис. 14.27. Зависимость степени поглощения диоксида азота от концентрации азотной кислоты в условиях равновесия при 35 °C и общем давлении газа 0,1 МПа

этого создается дополнительное сопротивление при поглощении оксидов азота.

Степень поглощения диоксида азота водными растворами азотной кислоты определяется такими факторами, как температура, давление, концентрация кислоты. При понижении температуры и концентрации кислоты и повышении давления степень превращения диоксида азота растет. При концентрации азотной кислоты выше 65% поглощение почти прекращается. На рис. 14.27 приведена равновесная диаграмма для процесса поглощения NO_2 растворами HNO_3 . Из анализа этой диаграммы видно, что концентрация получаемой азотной кислоты определяется условиями равновесия NO_2 над кислотой.

Следует отметить, что степень окисления NO в NO_2 зависит от свободного объема, а количество поглощаемых оксидов азота — от поверхности соприкосновения газа с жидкостью. Поэтому одно из основных требований, предъявляемое к абсорбционной аппаратуре, — создание максимального свободного объема при одновременно сильно развитой поверхности поглощения.

В промышленности используют различные типы абсорбционных колонн с колпачковыми тарелками, с ситчатыми тарелками, переливными стаканами и др. На рис. 14.28 изображена колонна с тарелками с двумя зонами контакта фаз для абсорбции нитрозных газов.

Производство азотной кислоты под повышенным давлением. В 1960-х годах разработан агрегат по производству азотной кислоты мощностью 120 тыс. т/год под давлением 0,716 МПа с использованием высокотемпературной каталитической очистки выхлопных газов, выпускающий продукцию в виде 53—58%-ной HNO_3 . Технологическая схема этого производства в упрощенном варианте представлена на рис. 14.29.

Атмосферный воздух проходит тщательную очистку в двухступенчатом фильтре 1 (первая ступень фильтра выполнена из лавсановой ткани, вторая — из ткани Петрянова). Очищенный воздух сжимают двухступенчатым воздушным компрессором. В первой ступени 18

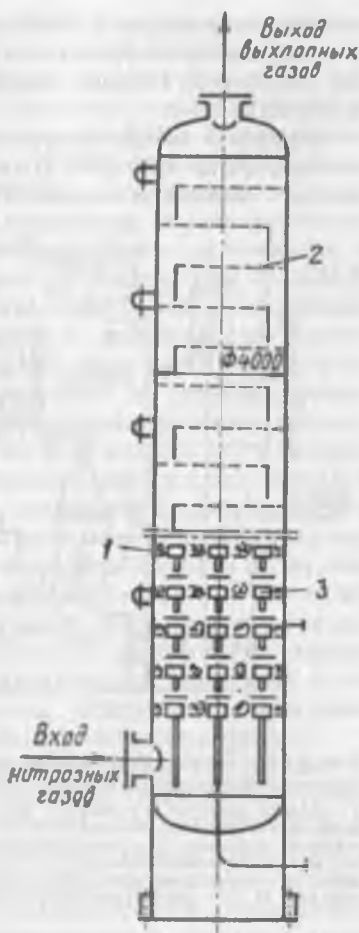


Рис. 14.28. Колонна для абсорбции нитрозных газов агрегата производства азотной кислоты АК-72:

1 — корпус; 2 — ситчатая тарелка; 3 — тарелка с двумя зонами контакта фаз

воздух сжимают до 0,35 МПа, при этом он нагревается до 165—175 °С за счет адиабатического сжатия. После охлаждения воздух направляют на вторую ступень сжатия 16, где его давление возрастает до 0,716 МПа.

Основной поток воздуха после сжатия нагревают в подогревателе воздуха 12 до 250—270 °С теплотой нитрозных газов и подают на смешение с аммиаком в смеситель 6.

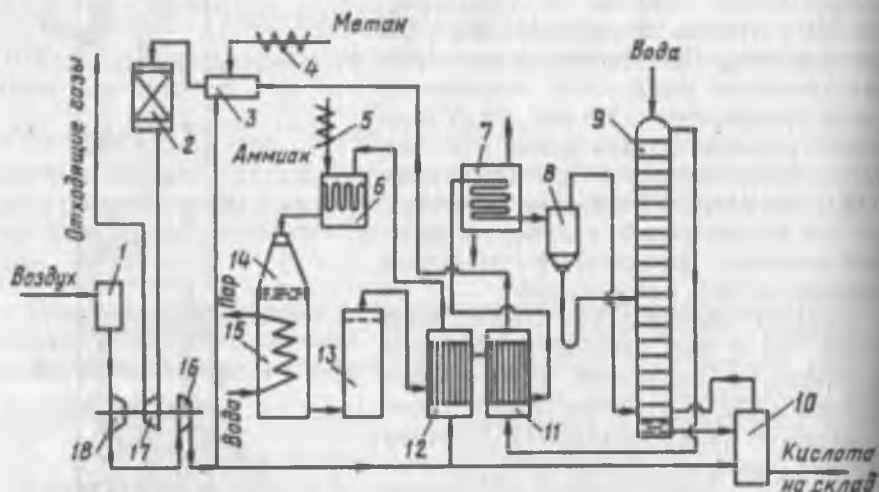


Рис. 14.29. Схема производства азотной кислоты под давлением 0,716 МПа с приводом компрессора от газовой турбины:

1 — фильтр воздуха; 2 — реактор каталитической очистки; 3 — топочное устройство; 4 — подогреватель метана; 5 — подогреватель аммиака; 6 — смеситель аммиака и воздуха с поролитовым фильтром; 7 — холодильный конденсатор; 8 — сепаратор; 9 — абсорбционная колонна; 10 — продувочная колонна; 11 — подогреватель отходящих газов; 12 — подогреватель воздуха; 13 — сосуд для окисления нитрозных газов; 14 — контактный аппарат; 15 — котел-утилизатор; 16, 18 — двухступенчатый турбокомпрессор; 17 — газовая турбина

Газообразный аммиак, полученный путем испарения жидкого аммиака, после очистки от влаги, масла и каталитической пыли через подогреватель 5 при температуре 150 °С также направляют в смеситель 6. Смеситель совмещен в одном аппарате с поролитовым фильтром. После очистки аммиачно-воздушную смесь с содержанием NH_3 не более 10% подают в контактный аппарат 14 на конверсию аммиака.

Конверсия аммиака протекает на платинородневых сетках при температуре 870—900 °С, причем степень конверсии составляет 96%. Нитрозные газы при 890—910 °С поступают в котел-утилизатор 15, расположенный под контактным аппаратом. В котле за счет охлаждения нитрозных газов до 170 °С происходит испарение химически очищенной деаэрированной воды, питающей котел-утилизатор; при этом получают пар с давлением 1,5 МПа и температурой 230 °С, который выдается потребителю.

После котла-утилизатора нитрозные газы поступают в окислитель нитрозных газов 13. Он представляет собой полый аппарат, в верхней части которого установлен фильтр из стекловолокна для улавливания платинового катализатора. Частично окисление нитрозных газов происходит уже в котле-утилизаторе (до 40%). В окислителе 13 степень окисления возрастает до 85%. За счет реакции окисления нитрозные газы нагреваются до 300—335 °С. Эта теплота используется в подогревателе воздуха 12. Охлажденные в теплообменнике 12 нитрозные газы поступают для дальнейшего охлаждения в теплообменник 11, где происходит снижение их температуры до 150 °С и нагрев выхлопных (хвостовых) газов до 110—125 °С. Затем нитрозные газы направляют в холодильник-конденсатор 7, охлаждаемый оборотной водой. При этом конденсируются водяные пары и образуется слабая азотная кислота. Нитрозные газы отделяют от сконденсировавшейся азотной кислоты в сепараторе 8, из которого азотную кислоту направляют в абсорбционную колонну 9 на 6—7-ю тарелку, а нитрозные газы — под нижнюю тарелку абсорбционной колонны. Сверху в колонну подают охлажденный паровой конденсат. Образующаяся в верхней части колонны азотная кислота низкой концентрации перетекает на нижележащие тарелки. За счет поглощения оксидов азота концентрация кислоты постепенно увеличивается и на выходе достигает 55—58%, причем содержание растворенных в ней оксидов азота достигает ~1%. Поэтому кислота направляется в продувочную колонну 10, где подогретым воздухом из нее отдувают оксиды азота, и отбеленная азотная кислота поступает на склад. Воздух после продувочной колонны подается в нижнюю часть абсорбционной колонны 9.

Степень абсорбции оксидов азота достигает 99%. Выходящие из колонны хвостовые газы с содержанием оксидов азота до 0,11% при температуре 35 °С проходят подогреватель 11, где нагреваются до 110—145 °С и поступают в топочное устройство (камера сжигания) 3 установки каталитической очистки. Здесь газы нагреваются до температуры 390—450 °С за счет горения природного газа, подогретого предварительно в подогревателе 4, и направляются в реактор с двухслойным катализатором 2, где первым слоем служит оксид алюминия, с нанесенным на него палладием. вторым слоем — оксид алюминия. Очистку осуществляют при 760 °С. Очищенные газы поступают в газовую турбину 17 при температуре 690—700 °С; энергия, вырабатываемая турбиной за счет теплоты хвостовых газов, используется для привода турбокомпрессора 18. Затем газы направляют в котел-утилизатор и экономайзер (на схеме не показаны) и выбрасывают в атмосферу. Содержание оксидов азота в очищенных выхлопных газах составляет 0,005—0,008%, содержание CO_2 — 0,23%.

Таким образом, данный агрегат полностью автономен по энергии. Энергия рекупируется в результате установки на одной оси с турбокомпрессором газовой турбины.

Производство азотной кислоты по схеме АК-72. В основу схемы АК-72, разработанной в СССР, положен замкнутый энерготехнологи-

ческий цикл с двухступенчатой конверсией аммиака и охлаждением нитрозных газов под давлением 0,42—0,47 МПа и абсорбцией оксидов азота при давлении 1,1—1,26 МПа; продукция выпускается в виде 60%-ной HNO_3 . Первый агрегат АК-72 мощностью 380 тыс. т/год был пущен в 1976 г.

Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 14.30. Воздух забирают из атмосферы через трубу 25, очищают от пыли в фильтре 24, сжимают воздушным компрессором 23 до 0,42 МПа и, разделив на два потока, подают в контактный аппарат и подогреватель аммиака. Жидкий аммиак (парожидкостная смесь) через ресивер 1 поступает в испаритель 2, где испаряется при 10—16 °С и давлении 0,6 МПа. После испарителя газообразный аммиак очищают от масла и механических примесей в фильтре 3 и направляют в подогреватель аммиака 4, где он нагревается до 80—120 °С воздухом.

Очищенный воздух и аммиак поступают в смесительную камеру 22 контактного аппарата 20. Образующаяся аммиачно-воздушная смесь содержит 9,6—10,0% NH_3 . Пройдя тонкую очистку в фильтре, встроенном в контактный аппарат, аммиачно-воздушная смесь поступает на двухступенчатый катализатор, состоящий из трех платиноидных сеток и слоя неплатинового катализатора. Нитрозные газы при температуре 840—860 °С поступают в котел-утилизатор 19, расположенный под контактным аппаратом, где за счет их охлаждения получают пар давлением 40 МПа с температурой 440 °С. Котел питают химически очищенной водой, деаэрированной в колонне 17. Деаэрированная вода проходит теплообменник 16, где нагревается нитрозными газами до 150 °С, экономайзер 18 и затем поступает в барабан котла-утилизатора 21.

Нитрозные газы после котла-утилизатора охлаждаются в экономайзере 18, отдают свою теплоту в подогревателе 15 и затем поступают в водяной холодильник 14 для дальнейшего охлаждения до 55 °С. При охлаждении нитрозных газов происходит конденсация паров воды с образованием 40—45%-ной азотной кислоты, которая подается в газовый промыватель 13. Сюда же поступают нитрозные газы. В промывателе происходит одновременно с охлаждением промывка нитрозных газов от нитрит-нитратных солей и дальнейшая конденсация азотной кислоты. Кислота из нижней части промывателя подается в абсорбционную колонну 10, а нитрозные газы сжимаются в компрессоре 12 до 11—12,6 МПа, нагреваясь при этом до 210—230 °С. После сжатия нитрозные газы охлаждают в холодильнике 16 до 155—165 °С, в холодильнике 11 второй ступени до 60—65 °С и подают в абсорбционную колонну 10. На тарелках колонны расположены земеевики для охлаждения кислоты. Сверху в колонну поступает паровой конденсат (H_2O) с температурой не выше 40 °С. Снизу колонны выводится 58—60%-ная азотная кислота; она поступает в продувочную колонну 9 для удаления растворенных в ней оксидов азота и далее направляется в хранилище.

Отходящий газ из абсорбционной колонны нагревается в подогревателе (топочном устройстве) 8, смешивается в смесителе 7 с природным

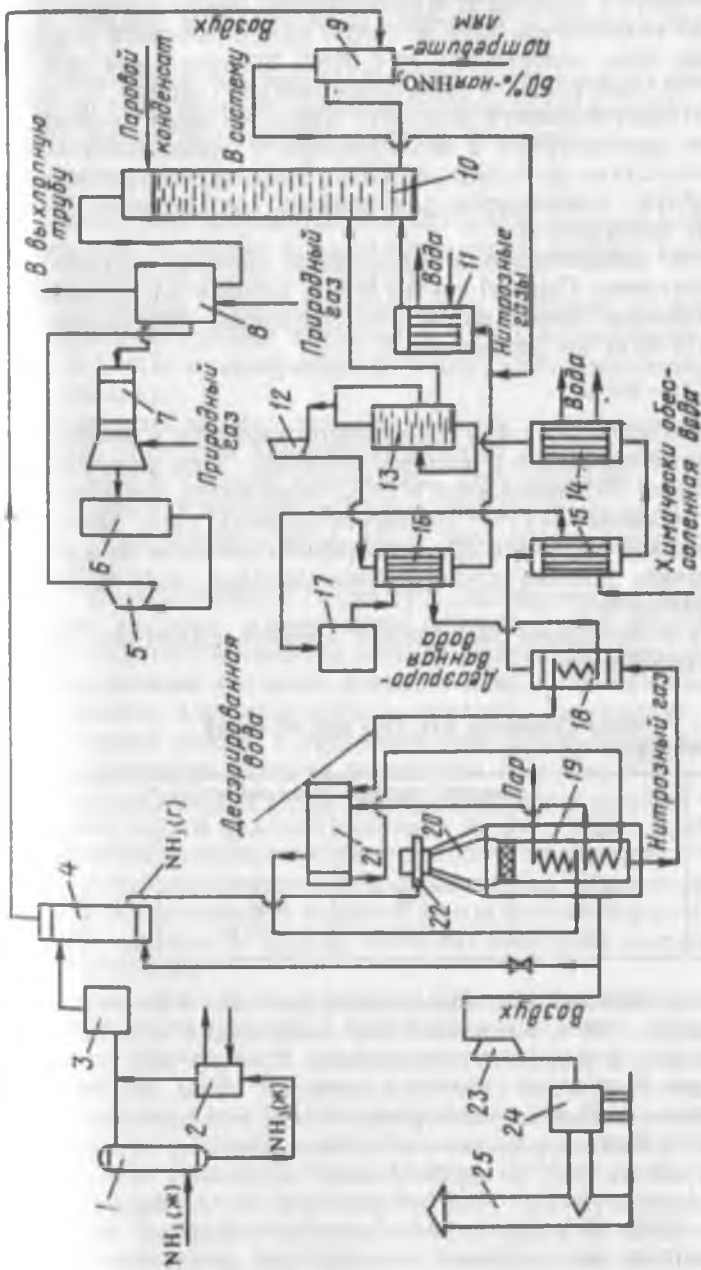
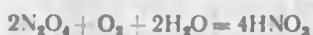


Рис. 14.30. Технологическая схема производства азотной кислоты АК-72:

1 — реактор; 2 — сепаратор; 3, 24 — фильтры; 4, 15 — подогреватели; 5 — recuperационная турбина; 6 — реактор каталитический окисления; 7 — смеситель; 8 — тонящее устройство; 9 — охлаждающее устройство; 10 — абсорбционная колонна; 11, 14 — водные холодильники; 12, 23 — компрессоры; 13 — газовый двигатель; 16, 18 — теплообменники; 19 — контактный аппарат; 20 — контактный аппарат; 21 — барабан с сепаратором; 22 — контактный аппарат; 25 — труба для забора воздуха

газом и подогретый до 480 °С направляется на каталитическую очистку от оксидов азота в реактор 6. Катализатором очистки служит алюмопалладиевый катализатор АПК-2. После каталитического разложения выхлопные газы, содержащие до 0,008% оксидов азота при температуре 750 °С, поступают в рекуперационную турбину 5, входящую в состав газотурбинного агрегата. Здесь тепловая энергия выхлопных газов преобразуется в механическую с одновременным снижением давления газа до 0,95—1,05 МПа. Энергия, вырабатываемая в газовой турбине, используется для привода компрессоров 12 и 23 (нитрозного и воздушного).

Производство концентрированной азотной кислоты прямым синтезом из оксидов азота. Прямой синтез HNO_3 основан на взаимодействии жидких оксидов азота с водой и газообразным кислородом под давлением до 5 МПа по уравнению



100%-ный диоксид азота при атмосферном давлении и температуре 21,5 °С полностью переходит в жидкое состояние. При окислении аммиака полученный NO окисляется в NO_2 , содержание которого в газовой смеси составляет ~11%. Перевести диоксид азота такой концентрации в жидкое состояние при атмосферном давлении не представляется возможным, поэтому для сжижения оксидов азота применяют повышенное давление.

В табл. 14.4 приведена зависимость степени сжижения NO_2 от давления и температуры.

Таблица 14.4. Степень сжижения NO_2 (%) при объемной доле NO_2 в газовой фазе 10%

Давление газа, $\text{Па} \cdot 10^{-5}$	Степень сжижения при температуре, °С			
	+5	-3	-10	-20
10	33,12	56,10	72,90	84,49
8	16,61	44,74	66,18	80,54
5	—	9,75	45,10	68,59

Как видно из таблицы, при повышенном давлении и снижении температуры даже до -20 °С нитрозный газ, содержащий 10% NO_2 , полностью превратить в жидкость невозможно. Поэтому для получения концентрированной азотной кислоты применяют метод сжижения диоксида азота, основанный на растворимости NO_2 в концентрированной азотной кислоте. Концентрированная азотная кислота обладает способностью поглощать NO_2 из разбавленных нитрозных газов с образованием соединения $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$ (нитроолеум). В результате его разложения образуется 98%-ная азотная кислота (товарный продукт) и концентрированный диоксид азота, который при двухступенчатом охлаждении переходит в жидкое состояние. На первой ступени для ох-

даждения применяют воду, на второй — рассол при температуре $-10...-7^{\circ}\text{C}$. При охлаждении ниже -10°C диоксид азота выпадает в твердом виде, что может привести к забивке трубок холодильников.

В окислительных башнях не происходит полного окисления оксида азота до NO_2 , поэтому доокисление газа ведут в отдельной насадочной башне концентрированной азотной кислотой:



При этом степень превращения NO в NO_2 достигает 98—99%, но одновременно исходная концентрированная азотная кислота разбавляется примерно до 70—75% HNO_3 .

Полученные жидкие оксиды азота вступают во взаимодействие с разбавленной азотной кислотой и при действии кислорода под давлением 5 МПа и температуре 80°C образуют концентрированную азотную кислоту.

Концентрирование азотной кислоты с помощью водоотнимающих веществ. Получить концентрированную азотную кислоту перегонкой разбавленной кислоты невозможно. При кипении и перегонке разбавленной азотной кислоты ее можно упарить лишь до содержания 68,4 % HNO_3 (azeотропная смесь), после чего состав перегоняемой смеси не изменится.

В промышленности перегонку разбавленных водных растворов азотной кислоты осуществляют в присутствии водоотнимающих веществ (концентрированная серная кислота, фосфорная кислота, концентрированные растворы нитратов и др.). Применение водоотнимающих веществ дает возможность понизить содержание водяных паров над кипящей смесью и увеличить содержание паров азотной кислоты, при конденсации которых получается 98%-ная HNO_3 .

Технологическая схема концентрирования азотной кислоты с применением серной кислоты показана на рис. 14.31. Разбавленная азотная кислота из напорного бака 1 подается в колонну 6 через два фонаря 2 расходомера, включенные параллельно. Один поток кислоты проходит в испаритель 3 и подается в виде смеси жидкости и пара на 10-ю тарелку колонны 6, другой поток без подогрева поступает на вышележащую тарелку.

Серная кислота из напорного бака 4 через регулятор 5 подается в верхнюю часть колонны 6 выше ввода холодного потока азотной кислоты. В нижнюю часть колонны вводится острый пар, при нагревании которым из тройной смеси начинает испаряться азотная кислота. Пары азотной кислоты при температуре $70-85^{\circ}\text{C}$, поднимаясь вверх, выходят через штуцер в крышке колонны и поступают в холодильник-конденсатор 7. В этих парах имеются примеси оксидов азота и воды. В холодильнике-конденсаторе пары азотной кислоты при температуре около 30°C конденсируются с образованием 98—99%-ной HNO_3 , при этом оксиды азота частично поглощаются этой кислотой. Концентрированная азотная кислота, содержащая оксиды азота, направляется

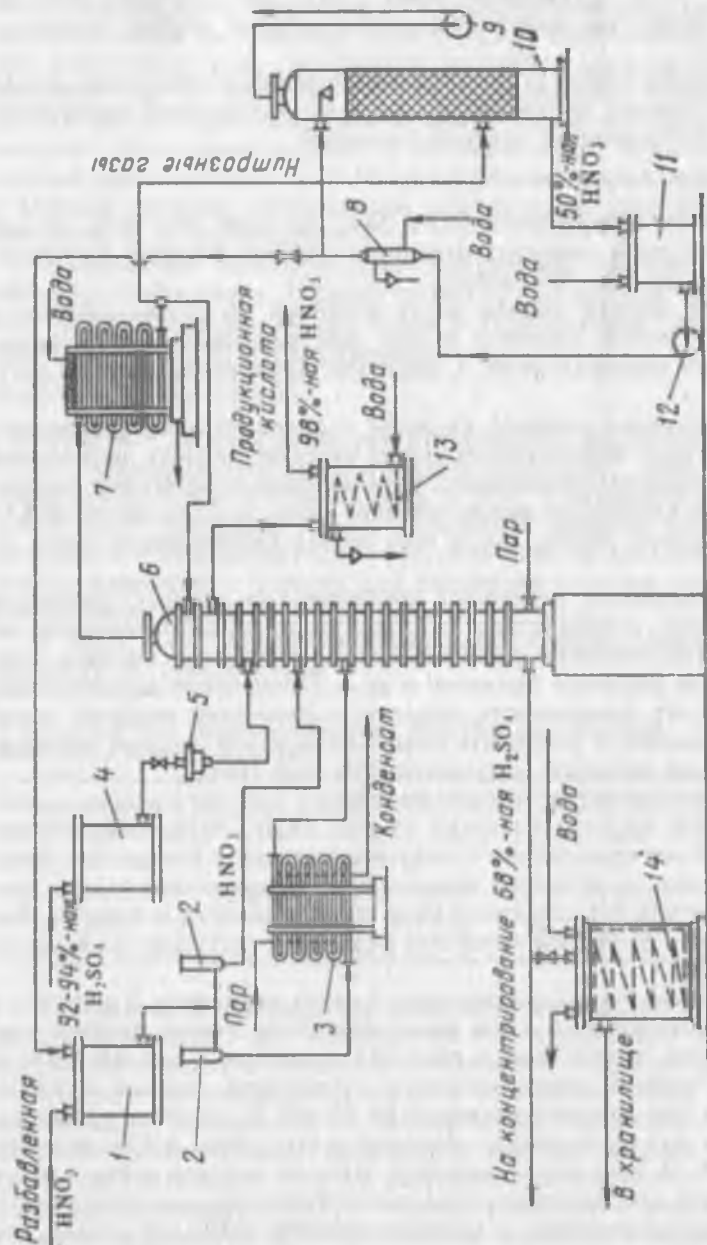


Рис. 14.31 Схема концентрирования разбавленной азотной кислоты в присутствии серной кислоты

1, 4 — насосные баки для азотной и серной кислоты; 2 — контрольные фомы; 3 — испаритель разбавленной азотной кислоты; 5 — испаритель серной кислоты; 6 — конденсаторная колонна; 7 — охлаждающий конденсатор; 8 — охлаждающий конденсатор; 9 — вентилятор; 10 — поглотительная башня; 11 — сборник; 12 — насос; 13 — охлаждающий конденсатор; 14 — охлаждающий конденсатор

на две верхние тарелки и проходит их последовательно, причем оксиды выдуваются из раствора парами азотной кислоты, поступающими в конденсатор 7. Несконденсировавшиеся пары азотной кислоты и выделившиеся оксиды азота направляют на абсорбцию в башню 10, орошаемую водой. Полученная 50%-ная кислота поступает в сборник 11 и вновь направляется на концентрирование. Концентрированную азотную кислоту после охлаждения направляют на склад готовой продукции.

Отработанная серная кислота, содержащая 65—85% H_2SO_4 , поступает на концентрирование. При концентрировании азотной кислоты с применением 92—93%-ной серной кислоты расход последней значительно сокращается при подаче на концентрирование 59—60%-ной HNO_3 вместо 48—50%-ной. Поэтому в некоторых случаях выгодно проводить предварительное концентрирование 50%-ной HNO_3 до 60%-ной путем простого упаривания.

Большим недостатком концентрирования азотной кислоты с помощью серной кислоты является высокое содержание паров и тумана H_2SO_4 в выхлопных газах после электрофилтров (0,3—0,8 г/м³ газа). Поэтому серную кислоту заменяют, например, нитратом магния или цинка.

Концентрирование азотной кислоты с помощью нитрата магния. Этот способ концентрирования обеспечивает получение чистой концентрированной азотной кислоты без вредных выбросов в атмосферу. Технологическая схема производства азотной кислоты с применением нитрата магния представлена на рис. 14.32.

Плав нитрата магния (72—80%), нагретый до температуры не ниже 100 °С, подают на верх отпарной колонны 2, выше ввода разбавленной азотной кислоты. В нижней части колонны с помощью кипятильника 1 поддерживают температуру раствора 160—180 °С. Пары, выходящие из колонны с содержанием около 87% HNO_3 и 13% воды, поступают в дистилляционную колонну 3, где 87%-ная азотная кислота концентрируется до 95%-ной. Пары концентрированной кислоты

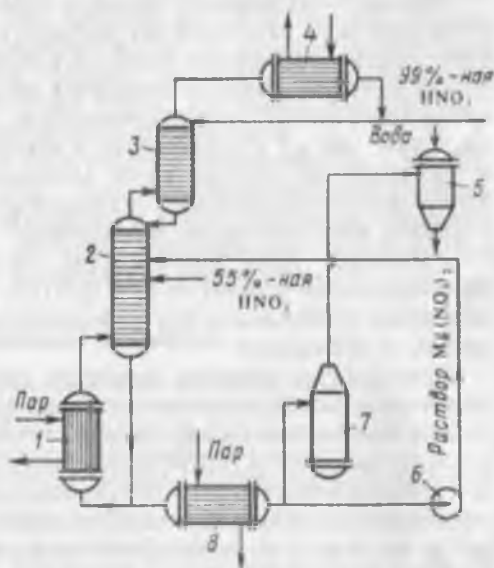


Рис. 14.32. Схема концентрирования азотной кислоты с применением нитрата магния

1, 8 — кипятильники; 2 — отпарная колонна; 3 — дистилляционная колонна; 4 — конденсатор кислоты; 5 — барометрический конденсатор; 6 — насос; 7 — вакуум-испаритель

поступают в конденсатор 4. Отсюда часть кислоты в качестве флегмы возвращается в колонну 3, остальная часть направляется на склад готовой продукции. Образующаяся в нижней части дистилляционной колонны 75%-ная азотная кислота стекает в отпарную колонну 2. Раствор нитрата магния, содержащий 55—70% $Mg(NO_3)_2$, из отпарной колонны поступает на концентрирование в кипятильник 8 и вакуум-испаритель 7 для получения 80%-ного раствора $Mg(NO_3)_2$.

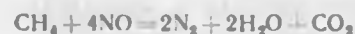
Охрана окружающей среды в производстве азотной кислоты. Неуклонный рост производства азотной кислоты тесно связан с увеличением объема отходящих газов, а следовательно, с увеличением количества выбрасываемых в атмосферу оксидов азота. Оксиды азота очень опасны для любых живых организмов. Некоторые растения повреждаются уже через 1 ч пребывания в атмосфере, содержащей 1 мг оксидов в 1 м³ воздуха. Оксиды азота вызывают раздражение слизистой оболочки дыхательных путей, ухудшение снабжения тканей кислородом и другие нежелательные последствия.

Хвостовые газы производства азотной кислоты содержат после абсорбционных колонн от 0,05 до 0,2% оксидов азота, которые по санитарным требованиям без дополнительной очистки запрещено выбрасывать в атмосферу.

Радикальное решение проблемы очистки хвостовых газов — каталитическое восстановление оксидов азота горючими газами — водородом, природным газом, оксидом углерода, аммиаком. Условия проведения процесса и тип используемого катализатора определяются видом применяемого газа. Восстановление оксидов азота снижает их содержание в очищенном газе до 0,001—0,005%, что обеспечивает санитарные нормы по содержанию оксидов азота в приземном слое воздуха при мощностях производства кислоты до 1 млн. т/год, сосредоточенных в одной точке и при высоте выброса 100—150 м.

На ряде существующих производств азотной кислоты под давлением применен метод очистки, в котором восстановителем является природный газ, а в качестве катализатора используется палладий на носителе, в качестве второго слоя катализатора — носитель (оксид алюминия).

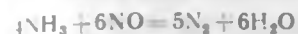
На катализаторе протекают следующие реакции:



Метод обеспечивает снижение содержания оксидов азота в выхлопных газах до 0,005%. Теплота реакции используется для получения пара. Данный метод очистки органически связан с технологией азотной кислоты. Он нашел применение в агрегате, работающем под давлением 0,716 МПа, и в агрегате АК-72.

В качестве восстановителя вместо природного газа применяют также аммиак. Этот метод характеризуется тем, что на алюмованадиевом

катализаторе аммиак реагирует только с оксидами азота, т. е. обеспечивается селективное восстановление:



Одним из наиболее реальных способов утилизации оксидов азота, обеспечивающих санитарные нормы содержания оксидов азота в приземном слое атмосферы после рассеивания их из выхлопной трубы, является адсорбционно-десорбционный метод, в котором используется непрерывно циркулирующий сорбент (силикагель). Разработаны способы адсорбции на молекулярных ситах, промывки кислотным раствором мочевины и другими промывными жидкостями.

На современных установках получения азотной кислоты нет постоянных источников сточных вод. Эти установки потребляют большое количество оборотной охлаждающей воды. Растворы, периодически сливаемые из насосов и другого оборудования, например при проведении ремонта, собирают в приямок и нейтрализуют.

Вопросы для повторения и самостоятельной проработки

1. Перечислите основные способы фиксации атмосферного азота.
2. Как изменялась структура сырьевой базы по мере развития азотной промышленности в нашей стране? Какой вид природного сырья находил практическое применение вначале для получения технологического газа?
3. В чем преимущества природного газа перед другими видами природного сырья?
4. Составьте химическую и функциональную схемы получения технологического газа для синтеза аммиака из природного газа.
5. Почему необходима очистка природного газа от сернистых соединений? Как и при каких условиях она осуществляется?
6. Проанализируйте химическую и функциональную схемы сероочистки.
7. Какими соображениями руководствуются при выборе технологического режима основных стадий паровоздушной конверсии природного газа?
8. Какие катализаторы применяют на стадиях конверсии метана и оксида углерода? Какие примеси в газе вызывают отравление катализаторов? Каков срок их службы?
9. Что собой представляют отходящие газы агрегатов синтеза аммиака? Как осуществляется их очистка?
10. Какие методы нашли практическое применение для очистки конвертированного газа от диоксида углерода? Перечислите их достоинства и недостатки.
11. Напишите химические реакции, лежащие в основе моноэтаноламиновой очистки. Что является побочным продуктом процесса и какое практическое применение он находит?
12. Обоснуйте выбор технологического режима на стадиях абсорбции CO_2 и регенерации растворителя в процессе моноэтаноламиновой очистки технологического газа.
13. Какие методы очистки от оксида углерода применяют в современных технологических установках производства синтез-газа?
14. Как осуществляется тонкая очистка конвертированного газа от оксидов углерода?
15. Назовите важнейшие области применения аммиака в народном хозяйстве.
16. Составьте функциональную схему синтеза аммиака.

17. Каковы основные физико-химические особенности реакции синтеза аммиака из азота и водорода, влияющие на выбор технологического режима процесса? Учитывая эти особенности, обоснуйте выбор давления, температурного режима процесса, тип технологической схемы.

18. Какими соображениями руководствуются при выборе объемной скорости газа в колоннах синтеза аммиака?

19. Объясните механизм гетерогенно-каталитического процесса синтеза аммиака. Какими стадиями он может быть описан?

20. Какие катализаторы применяют для синтеза аммиака?

21. Какие методы выделения аммиака из циркуляционного газа применяют в установках среднего давления?

22. Что собой представляют продувочные и танковые газы? Какое они находят применение?

23. Объясните устройство колонны синтеза. Проанализируйте режим ее работы.

24. Сформулируйте основные требования к колоннам синтеза аммиака.

25. Какие технологические мероприятия способствуют охране окружающей среды в производстве аммиака?

26. Где находит применение азотная кислота?

27. Что является сырьем для производства азотной кислоты и какие требования к нему предъявляются?

28. Составьте химическую и функциональную схемы получения разбавленной азотной кислоты.

29. Какая реакция имеет наибольшую термодинамическую вероятность исходя из анализа термодинамических характеристик реакций окисления аммиака?

30. Обоснуйте выбор температуры, давления, концентрации аммиака в аммиачно-воздушной смеси, обеспечивающих оптимальный выход оксида азота на стадии контактного окисления аммиака.

31. Что такое время контактирования, от чего оно зависит?

32. Какие катализаторы применяют для окисления аммиака? Какие примеси газовой смеси являются ядами катализатора? С чем связаны потери катализатора и какие пути снижения этих потерь можно предусмотреть?

33. Как устроены контактные аппараты для окисления аммиака?

34. Каков механизм образования разбавленной азотной кислоты на стадии абсорбции нитрозных газов? Какими технологическими параметрами определяется степень поглощения диоксида азота?

35. Каким требованиям должна удовлетворять абсорбционная аппаратура в производстве слабой азотной кислоты?

36. С какой целью продувочную азотную кислоту продувают воздухом? Куда направляют отходящие газы со стадии продувки?

37. Какие методы могут быть использованы для очистки хвостовых газов производства азотной кислоты? Сравните их достоинства и недостатки.

38. В чем состоит сущность концентрирования азотной кислоты с помощью водоотнимающих средств?

39. Составьте химическую схему получения концентрированной азотной кислоты прямым синтезом. Используя физико-химические основы процесса, обоснуйте выбор технологического режима.

Глава 15

Технология серной кислоты и минеральных удобрений

Среди отраслей химической промышленности наряду с производством соединений связанного азота одно из важнейших мест занимает производство серной кислоты и минеральных удобрений. Эти комплексы производств тесно связаны друг с другом, так как серная кислота, аммиак, азотная кислота являются важнейшими исходными реагентами для получения минеральных удобрений.

§ 1. Технология серной кислоты

Среди минеральных кислот, производимых химической промышленностью, серная кислота по объему производства и потребления занимает первое место. Объясняется это и тем, что она самая дешевая из всех кислот, а также ее свойствами. Серная кислота не дымит, в концентрированном виде не разрушает черные металлы, в то же время является одной из самых сильных кислот, в широком диапазоне температур (от $-40...-20$ до $260-336,5^\circ\text{C}$) находится в жидком состоянии.

Области применения серной кислоты чрезвычайно обширны. Существенная ее часть используется как полупродукт в различных отраслях химической промышленности, прежде всего для получения минеральных удобрений, а также солей, кислот, взрывчатых веществ. Серная кислота применяется и при производстве красителей, химических волокон, в металлургической, текстильной, пищевой промышленности и т. д.

Применение серной кислоты



Серная кислота может существовать как самостоятельное химическое соединение H_2SO_4 , а также в виде соединений с водой $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ и с триоксидом серы $H_2SO_4 \cdot SO_3$, $H_2SO_4 \cdot 2SO_3$.

В технике серной кислотой называют и безводную H_2SO_4 и ее водные растворы (по сути дела, это смесь H_2O , H_2SO_4 и соединений $H_2SO_4 \cdot nH_2O$), и растворы триоксида серы в безводной H_2SO_4 — олеум (смесь H_2SO_4 и соединений $H_2SO_4 \cdot nSO_3$).

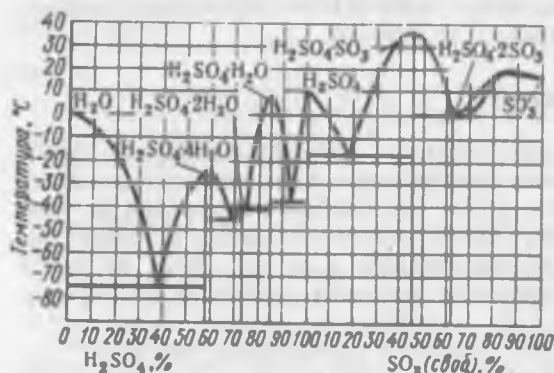


Рис. 15.1. Температура кристаллизации серной кислоты

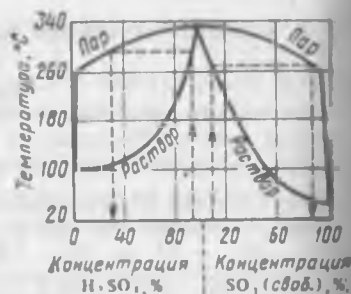


Рис. 15.2. Температура кипения серной кислоты при атмосферном давлении

Безводная серная кислота — тяжелая маслянистая бесцветная жидкость, смешивающаяся с водой и триоксидом серы в любом соотношении. Физические свойства серной кислоты, такие, как плотность, температура кристаллизации, температура кипения, зависят от ее состава. На рис. 15.1 представлена диаграмма кристаллизации системы $H_2O-H_2SO_4-SO_3$. Максимумы на ней отвечают составу соединений $H_2SO_4 \cdot nH_2O$ или $H_2SO_4 \cdot nSO_3$, наличие минимумов объясняется тем, что температура кристаллизации смесей двух веществ ниже температуры кристаллизации каждого из них.

Безводная 100%-ная серная кислота имеет сравнительно высокую температуру кристаллизации 10,7 °C. Чтобы уменьшить возможность замерзания товарного продукта при перевозке и хранении, концентрацию технической серной кислоты выбирают такой, чтобы она имела достаточно низкую температуру кристаллизации. Промышленность выпускает три вида товарной серной кислоты.

	Концентрация	Температура кристаллизации, °C
Башенная кислота	75%	-29,5
Контактная кислота	92,5%	-22,0
Олеум	20% своб. SO_3	+2

Зависимость температуры кипения серной кислоты от состава при атмосферном давлении представлена на рис. 15.2. Нижняя кривая этой диаграммы фазового равновесия отвечает составу жидкой фазы, верхняя — составу паровой фазы, находящейся в равновесии с кипящей жидкой. Из диаграммы следует, что серная кислота и вода образуют азеотропную смесь состава 98,3% H_2SO_4 и 1,7% H_2O с максимальной температурой кипения (336,5 °C). Состав находящихся в равновесии жидкой и паровой фаз для кислоты азеотропной концентрации одинаков; у более разбавленных растворов кислоты в паровой фазе преобладают пары воды, в паровой фазе над олеумом высока равновесная концентрация SO_3 .

Рассмотренные свойства серной кислоты необходимо учитывать как при выборе технологического режима процесса, так и при проектировании отдельных аппаратов, трубопроводов и т. д. Например, при размещении цеха на открытой площадке необходимо предусмотреть теплоизоляцию трубопроводов, по которым циркулируют растворы серной кислоты, имеющие достаточно высокие температуры кристаллизации. Учет диаграммы фазового равновесия паров и жидкости позволяет правильно выбрать условия проведения стадии абсорбции триоксида серы, обеспечивающие высокую степень абсорбции и предупреждающие побочные явления, такие, например, как образование сернокислотного тумана.

Сырье для серной кислоты и методы ее получения. Исходными реагентами для получения серной кислоты могут быть элементарная сера и серосодержащие соединения, из которых можно получить либо серу, либо диоксид серы. Такими соединениями являются сульфиды железа, сульфиды цветных металлов (меди, цинка и др.), сероводород и ряд других сернистых соединений.

Традиционно основными источниками сырья являются сера и железный (серный) колчедан. Около половины серной кислоты в СССР получают из серы, треть — из колчедана. Значительное место в сырьевом балансе занимают отходящие газы цветной металлургии, содержащие диоксид серы.

В целях защиты окружающей среды во всем мире принимаются меры по использованию отходов промышленности, содержащих серу. В атмосферу с отходящими газами тепловых электростанций и металлургических заводов выбрасывается диоксида серы значительно больше, чем употребляется для производства серной кислоты. Например, в 1980 г. мировое потребление серы составило 65 млн. т, а потеряно SO_2 с отходящими газами (в пересчете на серу) 100 млн. т. Из-за низкой концентрации SO_2 в таких отходящих газах их переработка пока еще не всегда осуществима.

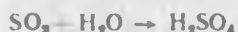
В то же время отходящие газы — наиболее дешевое сырье, низкие оптовые цены и на колчедан, наиболее же дорогостоящим сырьем является сера. Следовательно, для того чтобы производство серной кислоты из серы было экономически целесообразно, должна быть разра-

ботана схема, в которой стоимость ее переработки будет существенно ниже стоимости переработки колчедана или отходящих газов.

Получение серной кислоты включает несколько этапов. Первым этапом является получение диоксида серы окислением (обжигом) серосодержащего сырья *. Следующий этап — превращение оксида серы (IV) в оксид серы (VI). Этот окислительный процесс характеризуется очень высоким значением энергии активации, для понижения которой необходимо, как правило, применение катализаторов. В зависимости от того, как осуществляется процесс окисления SO_2 в SO_3 , различают два основных метода получения серной кислоты.

В контактном методе получения серной кислоты процесс окисления SO_2 и SO_3 проводят на твердых катализаторах.

Триоксид серы переводят в серную кислоту на последней стадии процесса — абсорбции триоксида серы, которую упрощенно можно представить уравнением реакции



При проведении процесса по нитрозному (башенному) методу в качестве переносчика кислорода используют оксиды азота.

Окисление диоксида серы осуществляется в жидкой фазе и конечным продуктом является серная кислота:



В настоящее время в промышленности в основном применяют контактный метод получения серной кислоты, позволяющий использовать аппараты с большей интенсивностью.

Контактный метод получения серной кислоты. Рассмотрим процесс получения серной кислоты контактным методом из двух видов сырья: серного (железного) колчедана и серы. Первой стадией процесса является окисление сырья с получением обжигового газа, содержащего диоксид серы. В зависимости от вида сырья протекают экзотермические химические реакции обжига:



При протекании реакции (I) помимо газообразного продукта реакции SO_2 образуется твердый продукт Fe_2O_3 , который может присутствовать в газовой фазе в виде пыли. Колчедан содержит различные примеси, в частности соединения мышьяка и фтора, которые в процессе обжига переходят в газовую фазу. Присутствие этих соединений на стадии контактного окисления диоксида серы может вызвать отравление катализатора. Поэтому реакционный газ после стадии обжига колчедана должен быть предварительно направлен на

* Необходимость в этой стадии отпадает при использовании в качестве сырья отходящих газов, так как в этом случае обжиг сульфидов является одной из стадий других технологических процессов.

стадию подготовки к контактному окислению (вторая стадия), которая помимо очистки от каталитических ядов включает выделение паров воды (осушку), а также получение побочных продуктов (Se и Te).

Если обжиговый газ получают сжиганием серы, то отпадает необходимость очистки от примесей. Стадия подготовки будет включать лишь осушку газа и утилизацию теплоты.

На третьей стадии протекает обратимая экзотермическая химическая реакция контактного окисления диоксида серы:



Последняя стадия процесса — абсорбция триоксида серы концентрированной серной кислотой или олеумом.

Отдельные этапы получения серной кислоты могут быть по-разному скомбинированы в технологической схеме процесса. На рис. 15.3 представлены принципиальные схемы процесса получения серной кислоты. Одной из них является получение серной кислоты из колчедана по открытой схеме с так называемым одинарным контактированием.

Важнейшей задачей в производстве серной кислоты является повышение степени превращения SO_2 в SO_3 . Помимо увеличения производительности по серной кислоте выполнение этой задачи позволяет решить и экологические проблемы — снизить выбросы в окружающую среду вредного компонента SO_2 .

Повышение степени превращения SO_2 может быть достигнуто разными путями. Наиболее распространенный из них — создание схем двойного контактирования и двойной абсорбции (ДКДА).

Другим возможным вариантом решения той же задачи является проведение процесса по циклической (замкнутой) схеме с применением технического кислорода.

Следует отметить, что принципиальные схемы, изображенные на рис. 15.3, являются лишь предварительными схемами, не содержащими большого количества информации. Например, в них не отражен теплообмен между отдельными потоками, необходимый для энерготехнологической схемы, не указаны типы аппаратов, используемых в каждом узле, и т. д. Решить эти проблемы можно, проведя анализ физико-химических и технологических особенностей отдельных стадий процесса.

Ниже рассмотрены особенности производства серной кислоты из колчедана и серы контактным способом по открытой (нециклической) схеме. Из приведенных на рис. 15.3 принципиальных схем следует, что в каждой из них можно выделить четыре основные крупные стадии: 1) получение обжигового газа, содержащего диоксид серы; 2) подготовка обжигового газа к контактному окислению; 3) каталитическое окисление диоксида серы; 4) абсорбция триоксида серы.

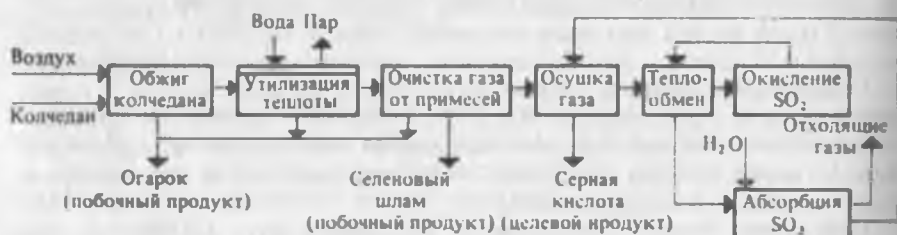
При различном технологическом оформлении некоторые детали этих стадий, особенно стадии 2, будут отличаться, однако принципиальный подход к их осуществлению и выбору технологического режима зависит от тех задач, которые решаются на рассматриваемом этапе,

и в разных конкретных процессах получения серной кислоты будет одинаковым.

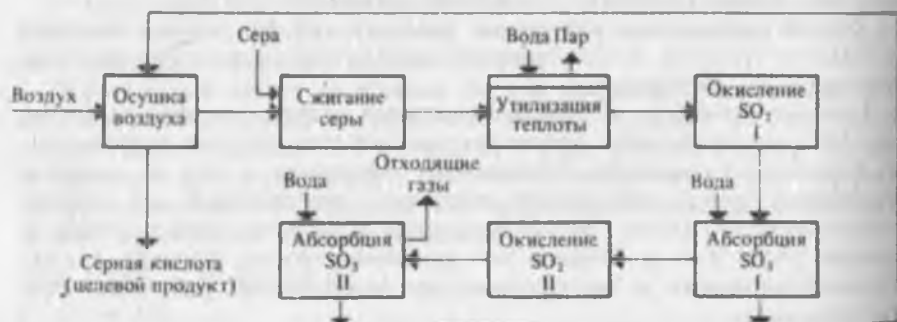
Получение обжигового газа из серы. При сжигании серы протекает необратимая экзотермическая реакция (II) с выделением очень большого количества теплоты: $\Delta H = -362,4$ кДж/моль, или в пересчете на единицу массы $362,4/32 = 11,325$ кДж/т = 11 325 кДж/кг S.

Расплавленная жидкая сера, подаваемая на сжигание, испаряется (кипит) при температуре 444,6 °С; теплота испарения составляет 288 кДж/кг. Как видно из приведенных данных, теплоты реакции горения серы вполне достаточно для испарения исходного сырья, поэтому взаимодействие серы и кислорода происходит в газовой фазе (гомогенная реакция).

Из колчедана методом одинарного контактирования



Из серы методом двойного контактирования



Циклическая из серы

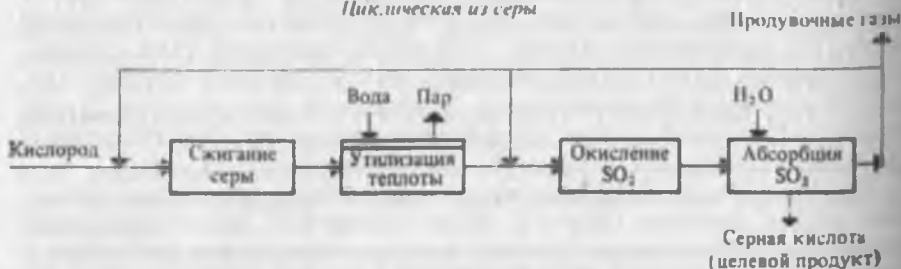


Рис. 15.3 Функциональные схемы производства серной кислоты

Сжигание серы в промышленности проводят следующим образом. Серу предварительно расплавляют (для этого можно использовать водяной пар, полученный при утилизации теплоты основной реакции горения серы). Так как температура плавления серы сравнительно низка, то путем отстаивания и последующей фильтрации от серы легко отделить механические примеси, не перешедшие в жидкую фазу, и получить исходное сырье достаточной степени чистоты. Для сжигания расплавленной серы используют два типа печей — форсуночные и циклонные. В них необходимо предусмотреть распыление жидкой серы для ее быстрого испарения и обеспечения надежного контакта с воздухом во всех частях аппарата.

На рис. 15.4 изображена циклонная печь для сжигания серы. Она состоит из двух горизонтальных цилиндров — форкамеры 1 и двух камер дожигания 2 и 3. Печь имеет воздушный короб (рубашку) 4 для снижения температуры наружной обшивки печи и предупреждения утечки диоксида серы. В форкамеру через две группы сопел 7 тангенциально подают воздух; через форсунку механического типа 8 также тангенциально поступает расплавленная сера. Образующийся при сжигании жидкой серы обжиговый газ вместе с парами серы поступает через пережимное кольцо 6 из форкамеры в первую камеру дожигания 2, в которой также расположены воздушные сопла 9 и форсунки для подачи серы 10. Из первой камеры дожигания газ через пережимное кольцо 5 поступает во вторую камеру дожигания 3, где сгорают остатки серы (в пространстве между пережимными кольцами 5 к газу добавляют воздух).

Из печи обжиговый газ поступает в котел-утилизатор и далее в последующие аппараты.

Концентрация диоксида серы в обжиговом газе зависит от соотношения серы и воздуха, подаваемых на сжигание. Если воздух берут в стехиометрическом количестве, т. е. на каждый моль серы 1 моль кислорода, то при полном сгорании серы концентрация будет равна объемной доле кислорода в воздухе $c_{\text{SO}_2, \text{max}} = 21\%$. Однако обычно воздух берут в избытке, так как в противном случае в печи будет слишком высокая температура.

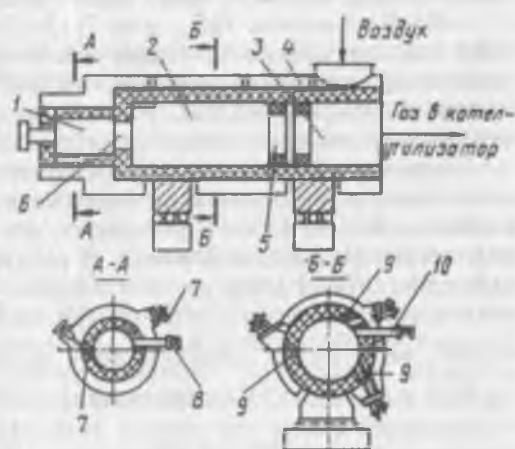


Рис. 15.4 Циклонная печь для сжигания серы:

1 — форкамера; 2, 3 — камеры дожигания; 4 — воздушный короб; 5, 6 — пережимные кольца; 7, 9 — сопла для подачи воздуха; 8, 10 — форсунки для подачи серы

При адиабатическом сжигании серы температура обжига для реакционной смеси стехиометрического состава составит $\sim 1500^\circ\text{C}$. В практических условиях возможности повышения температуры в печи ограничены тем, что выше 1300°C быстро разрушается футеровка печи и газоходов. Обычно при сжигании серы получают обжиговый газ, содержащий 13—14% SO_2 .

Получение обжигового газа из колчедана. Суммарную реакцию обжига колчедана можно представить в виде реакции (I), где $\Delta H = -853,8 \text{ кДж моль FeS}_2$, или 7117 кДж кг . Фактически она протекает через несколько последовательно-параллельных стадий. Сначала происходит медленная эндотермическая реакция термического разложения дисульфида железа, а затем начинаются сильно экзотермические реакции горения паров серы и окисления сульфида железа FeS .

Часть кислорода воздуха расходуется в реакции на окисление железа и поэтому максимально возможная концентрация диоксида серы в обжиговом газе в этом случае ниже, чем при сжигании серы. Ее можно определить следующим образом. В воздухе на каждый моль кислорода приходится 79/21 моль азота и инертных. Если на реакцию (I) воздух взят в соответствии со стехиометрическим уравнением, то в реакционной смеси будет присутствовать на каждые 8 моль SO_2 $11 \cdot \frac{79}{21} = 41,4$ моль азота. Следовательно,

$$c_{\text{SO}_2, \text{max}} = \frac{8}{8 + 41,4} 100 = 16,2\%$$

Обычно воздух берется в избытке к стехиометрическому количеству, тогда концентрация SO_2 в обжиговом газе будет тем меньше, чем больше коэффициент избытка. Теоретическую концентрацию SO_2 в газе (при условии 100%-ного использования серы колчедана) можно рассчитать по уравнению

$$c_{\text{SO}_2} = \frac{8}{52,4m - 3} 100\% \quad (15.1)$$

где m — коэффициент избытка воздуха по отношению к стехиометрическому.

Колчедан, применяемый для обжига, предварительно обогащают флотацией. Флотационный колчедан кроме пирита FeS_2 содержит ряд примесей (в частности, соединения мышьяка, селена, теллура, фтора), которые при обжиге переходят в состав обжигового газа в виде оксидов As_2O_3 , SeO_2 , TeO_2 и фторсодержащих газообразных соединений HF , SiF_4 . Наличие этих соединений обуславливает необходимость последующей очистки газа.

В состав обжигового газа входит также небольшое количество триоксида серы SO_3 , так как оксид железа при высоких температурах является катализатором окисления SO_2 в SO_3 .

Обжиг колчедана — типичный гетерогенный процесс в системе «газ — твердое», который можно описать моделью с фронтальным пе-

ремещением зоны реакции (см. гл. 9, § 2). В соответствии с этой моделью процесс включает ряд диффузионных стадий и саму химическую реакцию, также многостадийную. Для увеличения скорости процесса стремятся прежде всего уменьшить сопротивление диффузионных стадий, т. е. не проводить обжиг колчедана в диффузионной области. Это может быть достигнуто измельчением твердой фазы и интенсивной турбулизацией потока. Наиболее удобным аппаратом для этой цели является печь с псевдоожиженным слоем колчедана (печь «кипящего слоя» КС).

Температура процесса должна быть достаточно большой для обеспечения высокой скорости реакции. При низких температурах (ниже 500°C) не сможет протекать эндотермическая реакция термического разложения дисульфида железа. Однако проведение обжига при очень высоких температурах может вызвать нежелательный физический процесс спекания частиц горящего материала, приводящий к увеличению их размеров. Следствием этого явится увеличение времени полного превращения твердых частиц $\tau_{\text{п}}$ и понижение производительности печи. Температура спекания колеблется в зависимости от состава (сорта) колчедана в пределах от 800 до 900°C . Проведение процесса в адиабатическом режиме привело бы к разогреву до более высоких температур. Поэтому часть теплоты обжига приходится отводить внутри печи. Удобнее всего это сделать в печах КС, так как в псевдоожиженном слое твердого материала достаточно велик коэффициент теплоотдачи от колчедана к поверхности охлаждающих элементов [$\sim 1000 \text{ кДж} \cdot (\text{м}^2 \cdot ^{\circ}\text{C} \cdot \text{K})$] и в «кипящий» слой можно ввести змеевики охлаждения.

Для обжига колчедана применяют несколько типов непрерывно действующих печей, в которых по-разному решен вопрос о характере движения твердой фазы. В старых сернокислотных установках можно встретить механические (подовые) печи. Измельченный колчедан находится в таких печах на нескольких подах и сгорает по мере перемещения его гребками с одного пода на другой. В печах пылевых и дробовых обжига частицы колчедана сгорают во время падения в полую камеру. В циклонные печи колчедан подают тангенциально вместе с горячим воздухом с большой скоростью; колчедан сгорает, вращаясь в печи вместе с воздухом; расплавленный огарок вытекает через специальные отверстия.

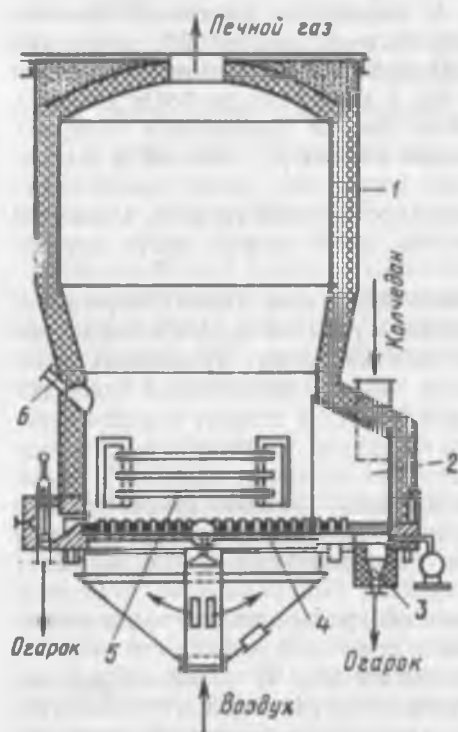
В настоящее время в сернокислотной промышленности для обжига колчедана применяют в основном печи кипящего слоя с псевдоожиженным слоем твердого материала. В псевдоожиженном слое обеспечивается высокая скорость диффузионных и теплообменных процессов (подвод кислорода к поверхности колчедана, отвод диоксида серы в газовый поток, отвод теплоты от поверхности сырья к газовому потоку). Отсутствие тормозящего влияния массо- и теплообмена позволяет проводить обжиг колчедана в таких печах с высокой скоростью. Печи КС характеризуются максимальной интенсивностью в сравнении с другими конструкциями, применяемыми для обжига кол-

Таблица 15.1. Сравнительные характеристики печей КС и механических (подовых)

Печь	Интенсивность, кг/(м ² ·сут)	Содержание SO ₂ на выходе из печи, %	Запыленность газа, г/м ³	Содержание S в огарке, %
КС	1000	13—15	300	0,5—1
Механическая	200	8—9	10	2

чедана. К недостаткам печей КС можно отнести высокую запыленность обжигового газа (табл. 15.1).

На рис. 15.5 изображена печь КС. Она представляет собой шахту, стальной корпус 1 которой футерован огнеупорным материалом. В нижней части печи расположена подовая плита (решетка) 4 с большим числом отверстий, через которые подаваемый снизу воз-



дух равномерно распределяется по всему сечению печи. В зоне кипящего слоя помещены охлаждающие элементы 5 (трубы из углеродистой стали), присоединенные к системе принудительной циркуляции парового котла-утилизатора. Огарок через провальную решетку камеры 2 поступает в бункер 3. Однако большая часть огарка (до 90%) уносится с обжиговым газом. Через коллектор 6 подают вторичный воздух для обеспечения полного сгорания серы.

Печное отделение включает помимо печи обжига колчедана котел-утилизатор и аппараты для очистки обжигового газа от огарковой пыли.

Подготовка обжигового газа к контактному окислению. Подготовка обжигового газа к контактному окислению заключается в удалении из него примесей, присутствие которых может вызвать затруднения при проведении последующих стадий, а также нагрев (или охлаждение) до температуры, при которой начинается контактное окисление.

Рис. 15.5. Печь КС для обжига колчедана:

1 — корпус; 2 — разгрузочная камера; 3 — бункер для огарка; 4 — подовая плита (решетка); 5 — охлаждающие элементы; 6 — коллектор для подачи вторичного воздуха

Обжиговый газ, полученный сжиганием колчедана в печах КС, содержит большое количество огарковой пыли, соединения мышьяка, селена и фтора. Очистка обжигового газа начинается в печном отделении, где в циклонах и сухих электрофилтрах осаждают огарковую пыль. Содержание пыли в газе после этих аппаратов сухой очистки не должно превышать 50 мг/м^3 . Затем газ направляют на стадию мокрой очистки (в промывное отделение), где из обжигового газа удаляют остатки пыли, каталитические яды (соединения мышьяка и фтора), и также соединения селена.

Наличие в газе пыли, даже в небольших количествах оставшейся после сухой очистки, может привести к повышению гидравлического сопротивления аппаратов и отравлению катализатора соединениями As, адсорбированными на огарковой пыли. Отравление катализатора произойдет и в том случае, если в газовой фазе останутся оксид мышьяка As_2O_3 или соединения фтора (HF и SiF_4). Дюоксид селена SeO_2 не является ядом для катализатора контактного окисления, однако он представляет собой ценное исходное сырье для промышленности полупроводников.

Мокрая очистка обжигового газа заключается в промывке его разбавленной серной кислотой. При этом происходит ряд физических процессов: конденсация, абсорбция и т. п.

Основные примеси обжигового газа (As_2O_3 , SeO_2 и др.), находящиеся в газо- и парообразном состоянии, выделяются при промывке серной кислотой, имеющей более низкую температуру, чем очищаемый газ. Примеси частично растворяются в серной кислоте, но большая их часть переходит в состав сернокислотного тумана. Появление тумана объясняют тем, что кроме SO_2 обжиговый газ содержит небольшое количество триоксида серы и паров воды, которые при охлаждении газа взаимодействуют с образованием паров серной кислоты. В первой промывной башне газ очень быстро охлаждается; при этом пары серной кислоты конденсируются в объеме в виде тумана — мелких взвешенных в газе капель.

Суммарная поверхность капель тумана серной кислоты весьма велика, поэтому в них растворяется большое количество As_2O_3 , SeO_2 и других примесей, выделяющихся из газа вместе с туманом в промывных башнях и электрофилтрах. Тщательная очистка газа от тумана необходима для выделения не только примесей, отравляющих контактную массу, но и содержащейся в каплях серной кислоты, иначе при прохождении газа через аппаратуру и трубопроводы будет происходить коррозия. При плохой очистке газа особенно большое количество тумана серной кислоты может выделяться в нагнетателях, так как высокая окружная скорость газа в них благоприятствует выделению мелких капель кислоты. Наибольшее разрушительное действие производит туманообразная серная кислота в контактном отделении. Продукты коррозии, образующиеся при взаимодействии серной кислоты с металлом труб контактных аппаратов, подогревателей и теплообменников, увеличивают сопротивление аппаратуры, уменьшают

коэффициенты теплопередачи и вызывают отложение твердых корок на первых слоях контактной массы.

Для того чтобы мокрая очистка прошла эффективно, ее осуществляют в нескольких аппаратах. Первая промывная башня — полая, так как в насадочной или тарельчатой колонне будет происходить забивание контактных элементов осаждающейся пылью. Во второй (насадочной) промывной башне происходит укрупнение и частичное осаждение капель тумана. Окончательно туман улавливают в мокрых электрофильтрах.

Для улучшения условий выделения тумана в мокрых электрофильтрах снижают температуру газа и концентрацию орошающей кислоты во второй промывной башне, а после первого электрофильтра пропускают газ через увлажнительную башню, орошаемую очень слабой (5%-ной) серной кислотой. При этом повышается относительная влажность газа, что приводит к поглощению паров воды каплями тумана и увеличению их размера.

Во второй промывной и в увлажнительной башнях газ практически полностью насыщается парами воды. Присутствие паров воды в газе приводит к конденсации кислоты в теплообменниках контактного отделения и образованию тумана в абсорбционном отделении. При этом возможны большие потери серной кислоты с отходящими газами, так как туман очень плохо улавливается в обычной абсорбционной аппаратуре. Этим объясняется необходимость тщательной осушки обжигового газа в очистном отделении. Осушку газа производят в насадочных башнях, где пары воды абсорбируются концентрированной серной кислотой. Содержание влаги в газе, выходящем из сушильных башен, не должно превышать $0,08 \text{ г/м}^3$ (0,01%).

Подготовка к контактному окислению газа, полученного при сжигании серы, значительно проще. Сера практически не содержит примесей, которые при ее сжигании могли бы стать каталитическими ядами. Поэтому очистка газа заключается лишь в его осушке. Так как осушка концентрированной серной кислотой происходит при низких температурах, целесообразно подвергать осушке не обжиговый газ, который пришлось бы специально охлаждать, а холодный воздух, подаваемый на сжигание серы. Обжиговый газ в этом случае будет содержать лишь минимальное (допустимое) количество паров воды и для проведения контактного окисления его нужно лишь охладить в котлах-утилизаторах до температуры зажигания катализатора.

В связи с отсутствием громоздкой очистной аппаратуры схемы производства серной кислоты из серы называют «короткими».

Контактное окисление диоксида серы. Реакция (III) окисления диоксида серы характеризуется очень высоким значением энергии активации и поэтому практическое ее осуществление возможно лишь в присутствии катализатора.

В промышленности основным катализатором окисления SO_2 является катализатор на основе оксида ванадия V_2O_5 (ванадиевая контактная масса). Каталитическую активность в этой реакции проявляют и

другие соединения, прежде всего платина. Однако платиновые катализаторы чрезвычайно чувствительны даже к следам мышьяка, селена, хлора и других примесей и поэтому постепенно были вытеснены ванадиевым катализатором.

Каталитическую активность проявляет также оксид железа (III) Fe_2O_3 , однако лишь в области высоких температур. Каталитической активностью Fe_2O_3 , входящего в состав огарка, можно объяснить наличие в обжиговом газе, выходящем из печей КС, небольших количеств триоксида серы.

Реакция окисления диоксида серы — обратимая экзотермическая. Тепловой эффект реакции составляет при 500°C $94,23 \text{ кДж/моль}$; в зависимости от температуры он описывается уравнением $\Delta H = -101420 + 9,267 T \text{ Дж/моль}$. Константа равновесия

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2, \text{e}}}{p_{\text{SO}_2, \text{e}} p_{\text{O}_2, \text{e}}^{0,5}} \quad (15.2)$$

может быть рассчитана по уравнению

$$\lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 4,6455. \quad (15.3)$$

Состояние равновесия реакции можно характеризовать значениями равновесной степени превращения

$$x_{\text{SO}_2, \text{e}} = \frac{n_{\text{SO}_2, 0} - n_{\text{SO}_2, \text{e}}}{n_{\text{SO}_2, 0}} \quad (15.4)$$

В соответствии со стехиометрией реакции можно считать, что

$$n_{\text{SO}_2, 0} - n_{\text{SO}_2, \text{e}} = n_{\text{SO}_3, \text{e}}, \quad n_{\text{SO}_2, 0} = n_{\text{SO}_2, \text{e}} + n_{\text{SO}_3, \text{e}}$$

Тогда

$$x_{\text{SO}_2, \text{e}} = \frac{n_{\text{SO}_3, \text{e}}}{n_{\text{SO}_2, \text{e}} + n_{\text{SO}_3, \text{e}}} \quad (15.5)$$

или, при замене равновесных количеств компонентов на их равновесные парциальные давления,

$$x_{\text{SO}_2, \text{e}} = \frac{p_{\text{SO}_3, \text{e}}}{p_{\text{SO}_2, \text{e}} + p_{\text{SO}_3, \text{e}}} \quad (15.6)$$

Подставив в уравнение (15.6) отношение $p_{\text{SO}_3, \text{e}}/p_{\text{SO}_2, \text{e}}$ из уравнения (15.2), получим

$$x_{\text{SO}_2, \text{e}} = \frac{1}{K_p + 1/p_{\text{O}_2, \text{e}}} \quad (15.7)$$

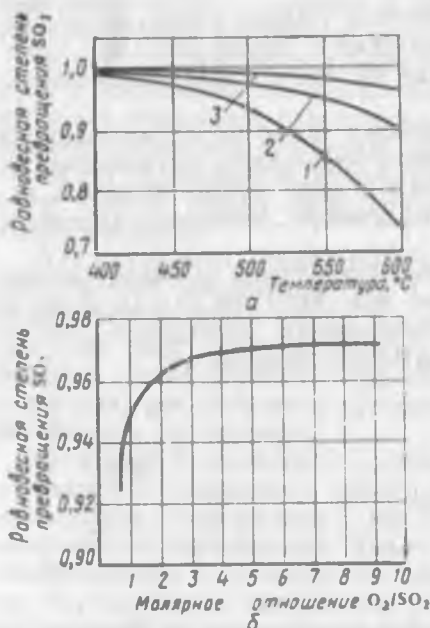


Рис. 15.6. Зависимость равновесной степени превращения SO_2 :

a — от температуры при разных давлениях: 1 — 0,1 МПа; 2 — 1 МПа; 3 — 10 МПа. Состав исходной реакционной смеси: 7 % SO_2 , 11% O_2 , 82% N_2 ; b — от молярного отношения $\text{O}_2 : \text{SO}_2$ (температура 475 °C; давление 0,1 МПа)

В промышленности применяют в основном ванадиевые контактные массы БВВ, СВД, СВС, ИК, в составе которых $\sim 8\%$ V_2O_5 , нанесенного на пористый носитель.

Скорость каталитического окисления диоксида серы на ванадиевом катализаторе описывается уравнением

$$\frac{dx_{\text{SO}_2}}{d\tau} = \frac{k\rho}{a} \cdot \frac{1-x_{\text{SO}_2}}{1-0,2x_{\text{SO}_2}} \left[\beta - \frac{x_{\text{SO}_2}^2}{\rho K_p^2 (1-x_{\text{SO}_2})^2} \right] \quad (15.9)$$

где $\beta = \frac{b-0,5ax_{\text{SO}_2}}{1-0,5ax_{\text{SO}_2}}$; x_{SO_2} — степень превращения; τ — время контактирования; k — константа скорости прямой реакции; K_p — константа равновесия реакции (III); ρ — давление.

Для упрощенных расчетов можно пользоваться уравнением Борескова:

$$w_{\text{SO}_2} = -\frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k \left[\frac{c_{\text{SO}_2} - c_{\text{SO}_2,e}}{c_{\text{SO}_2}} \right]^{0,8} c_{\text{O}_2} \quad (15.10)$$

Выразив $\rho_{\text{O}_2,e}$ через равновесную степень превращения (см. гл. 2, § 4), получим

$$x_{\text{SO}_2,e} = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1-ax_{\text{SO}_2,e}}{\rho(b-0,5ax_{\text{SO}_2,e})}}} \quad (15.8)$$

где ρ — общее давление; a и b — молярные доли SO_2 и O_2 в исходной реакционной смеси

Уравнение (15.8) трансцендентно относительно $x_{\text{SO}_2,e}$ и для его решения необходимо применение численных методов.

На рис. 15.6, a приведена зависимость равновесной степени превращения $x_{\text{SO}_2,e}$ от температуры при разных давлениях, а на рис. 15.6, b — зависимость равновесной степени превращения SO_2 от соотношения концентраций кислорода и диоксида серы при постоянных температуре и давлении.

Скорость реакции и вид кинетического уравнения зависят от типа применяемого катализатора.

Из уравнений (15.9) и (15.10) следует, что скорость реакции зависит от степени приближения к равновесию и как функция температуры проходит через максимум (с ростом температуры растет константа скорости прямой реакции и уменьшаются константа равновесия и равновесная степень превращения).

Скорость реакции повышается с ростом концентрации кислорода, поэтому процесс в промышленности проводят при его избытке. Например, при получении серной кислоты из колчедана состав газа, подаваемого на контактное окисление, поддерживают таким: SO_2 — 7—9%; O_2 — 9—11%; N_2 — 82%, т. е. берут более чем трехкратный избыток кислорода против стехиометрического. Для этого более концентрированный обжиговый газ (14—15% SO_2) разбавляют воздухом перед стадией контактного окисления.

Так как реакция окисления SO_2 относится к типу экзотермических, температурный режим ее проведения должен приближаться к линии оптимальных температур (см. гл. 8, § 6). На выбор температурного режима дополнительно накладываются два ограничения, связанные со свойствами катализатора. Нижним температурным пределом является температура зажигания ванадиевых катализаторов, составляющая в зависимости от конкретного вида катализатора и состава газа 400—440 °С. Верхний температурный предел составляет 600—650 °С и определяется тем, что выше этих температур происходит перестройка структуры катализатора и он теряет свою активность.

В диапазоне 400—600 °С процесс стремятся провести так, чтобы по мере увеличения степени превращения температура уменьшалась.

Чаще всего в промышленности используют полочные контактные аппараты с наружным теплообменом. Схема теплообмена предполагает максимальное использование теплоты реакции для подогрева исходного газа и одновременное охлаждение газа между полками. Такая схема теплообмена показана на рис. 15.7. Ход процесса, соответствующий приближению к линии оптимальных температур, изображен на рис. 15.8. Исходные реагенты попадают в первый адиабатический слой реактора. Адиабата этого слоя почти доходит до равновесной кривой / (верхняя граница области оптимальных температур, соответствующая скорости, равной 80% от максимальной, проходит очень близко к равновесной кривой); затем происходит промежуточное охлаждение. Аналогично протекает процесс в следующих трех слоях катализатора. Линия 3 на диаграмме является адиабатой последнего слоя, а ее окончание вблизи равновесной кривой / соответствует достигаемой в реакторе степени превращения.

Одна из важнейших задач, стоящих перед сернокислотной промышленностью, — увеличение степени превращения диоксида серы и снижение его выбросов в атмосферу. Эта задача может быть решена несколькими методами.

Один из наиболее рациональных методов решения этой задачи, повсеместно применяемый в сернокислотной промышленности, — метод двойного контактирования и двойной абсорбции (ДКДА). Его сущ-

ность состоит в том, что реакционную смесь, в которой степень превращения SO_2 составляет 90—95%, охлаждают и направляют в промежуточный абсорбер для выделения SO_3 . В оставшемся реакционном газе соотношение $\text{O}_2 : \text{SO}_2$ существенно повышается, что приводит к смещению равновесия реакции вправо (равновесная кривая 2 на рис. 15.8). Вновь нагретый реакционный газ снова подают в контактный аппарат, где на одном-двух слоях катализатора достигают 95% степени превращения оставшегося SO_2 . Суммарная степень превращения SO_2 составляет в таком процессе 99,5—99,8%. Схема контактного отделения, соответствующая методу ДКДА (три слоя на первой стадии контактирования плюс один слой на второй

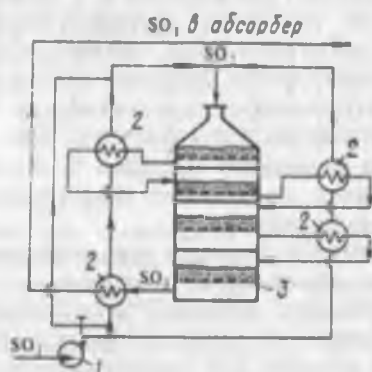


Рис. 15.7. Схема контактного отделения производства серной кислоты по методу одинарного контактирования:

1 — газодувка; 2 — газовые теплообменники; 3 — контактный аппарат

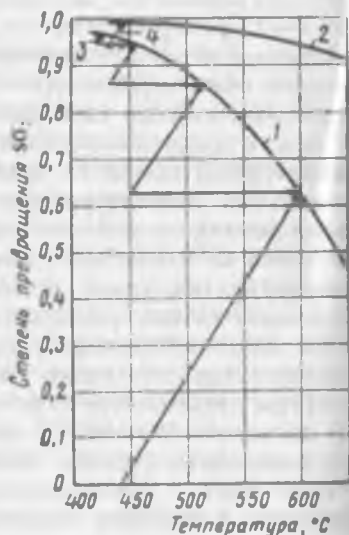


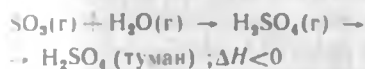
Рис. 15.8. Ход каталитического окисления SO_2 в полочном реакторе:

равновесные кривые: 1 — для исходного реакционного газа (первая ступень контактирования в схемах ДКДА), 2 — для реакционной смеси после промежуточной абсорбции SO_3 , аднабаты последнего слоя реактора: 3 — при одинарном контактировании, 4 — при двойном контактировании

стадии контактирования), изображена на рис. 15.9, а ход процесса изображен на рис. 15.8. Рабочая линия первых трех слоев на этом рисунке совпадает с рабочей линией аналогичного реактора с одинарным контактированием, описанного выше. Аднабата четвертого слоя 4 проходит уже по-другому — заканчивается вблизи новой равновесной кривой 2 (ср. с рис. 8.26).

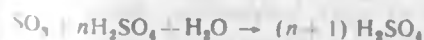
Абсорбция триоксида серы. Последней стадией процесса производства серной кислоты контактным способом является абсорбция триоксида серы из газовой смеси и превращение его в серную кислоту. При выборе абсорбента и условий проведения стадии абсорбции необходимо обеспечить почти 100%-ное извлечение SO_3 из газовой фазы.

Для полного извлечения SO_2 необходимо, чтобы равновесное парциальное давление SO_2 над растворителем было ничтожно малым, так как при этом будет велика движущая сила процесса абсорбции. Однако в качестве абсорбента нельзя использовать и такие растворы, над поверхностью которых велико равновесное парциальное давление паров воды. В этом случае еще не растворенные молекулы SO_2 будут реагировать с молекулами воды в газовой фазе с образованием паров серной кислоты и быстро конденсироваться в объеме с образованием мельчайших капель серной кислоты, диспергированных в инертной газовой среде — азоте, т. е. с образованием сернокислотного тумана:



Туман плохо улавливается в обычной абсорбционной аппаратуре и в основном уносится сходящими газами в атмосферу, при этом загрязняется окружающая среда и возрастают потери серной кислоты.

Высказанные соображения позволяют решить вопрос о выборе абсорбента. Диаграмма фазового равновесия пар — жидкость для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_2$ (см. рис. 15.2) показывает, что оптимальным абсорбентом является 98,3%-ная серная кислота (техническое название — моногидрат), соответствующая азеотропному составу. Действительно, над этой кислотой практически нет ни паров воды, ни паров SO_2 . Протекающий при этом процесс можно условно описать уравнением реакции



Использование в качестве поглотителя менее концентрированной серной кислоты может привести к образованию сернокислотного тумана, а над 100%-ной серной кислотой или олеумом в паровой фазе довольно велико равновесное парциальное давление SO_2 , поэтому он будет абсорбироваться не полностью. Однако если в качестве одного из продуктов процесса необходимо получить олеум, можно совместить абсорбцию олеумом (1-й абсорбер) и абсорбцию 98,3%-ной кислотой (2-й абсорбер).

В принципе при высоких температурах над 98,3%-ной кислотой может быть значительным парциальное давление паров самой кислоты, что также будет снижать степень абсорбции SO_2 . Ниже 100 °С равно-

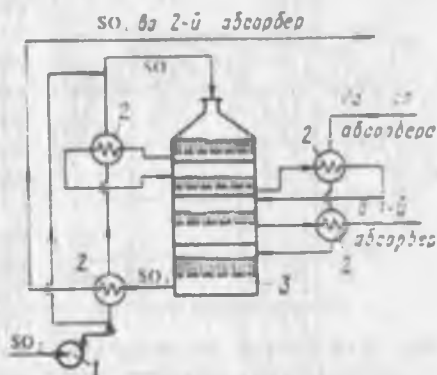


Рис. 15.9. Контактное отделение при производстве серной кислоты по схеме ЛКДА
1 — газодувка; 2 — газовые теплообменники
3 — контактный аппарат

весное давление паров H_2SO_4 очень мало и поэтому может быть достигнута практически 100%-ная степень абсорбции (рис. 15.10).

Таким образом, для обеспечения высокой степени поглощения следует поддерживать в абсорбере концентрацию серной кислоты, близкую к 98,3%, а температуру ниже 100 °С. Однако в процессе абсорбции SO_2 происходит закрепление кислоты (повышение ее концентрации) и в силу экзогермичности реакции увеличивается температура. Для уменьшения тормозящего влияния этих явлений абсорбцию ведут так, чтобы концентрация H_2SO_4 при однократном прохождении

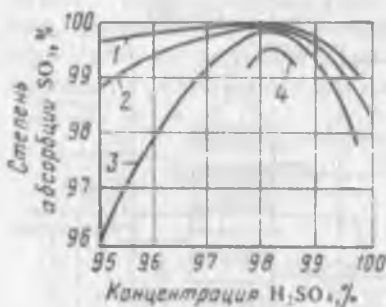


Рис. 15.10. Степень абсорбции SO_2 в моногидратном абсорбере при различных температурах:

1 — при 60 °С; 2 — при 80 °С; 3 — при 100 °С; 4 — при 120 °С

абсорбера повышалась только на 1—1,5%, закрепившуюся серную кислоту разбавляют в сборнике до концентрации 98,3%, охлаждают в наружном холодильнике и вновь подают на абсорбцию, обеспечивая высокую кратность циркуляции.

Технологическая схема производства серной кислоты из колчедана методом двойного контактирования. Технологическая схема процесса получения серной кислоты из колчедана методом ДКДА изображена на рис. 15.11. Колчедан через дозатор подают в печь кипящего слоя 1. Полученный запыленный обжиговый газ, содержащий 13% SO_2 и имеющий

на выходе из печи температуру ~ 700 °С, подают сначала в котле-утилизатор 3, а затем на стадию сухой очистки от огарковой пыли (в циклоны 4 и в сухой электрофильтр 5). В котле-утилизаторе происходит охлаждение газа с одновременным получением энергетического водяного пара (давление 4 МПа и температура 450 °С), который может быть использован как в самой установке для компенсации затрат энергии на работу компрессоров и насосов, так и в других цехах завода.

В очистном отделении, состоящем из двух промывных башен 6 и 7, двух пар мокрых электрофильтров 8 и 9 и сушильной башни 10, происходит очистка газа от соединений мышьяка, селена, фтора и его осушка. Первая полая промывная башня 6 работает в испарительном режиме: циркулирующая кислота охлаждает газ, при этом теплота затрачивается на испарение воды из кислоты, поступающей на орошение. Концентрацию орошающей кислоты в первой башне, равную 40—50% H_2SO_4 , поддерживают постоянной за счет разбавления 10—15%-ной кислотой из второй промывной башни 7. Кислота из второй башни поступает в сборник 18 и после охлаждения возвращается на орошение.

После второй промывной башни газ проходит последовательно две пары электрофильтров 8 и 9, затем насадочную сушильную башню

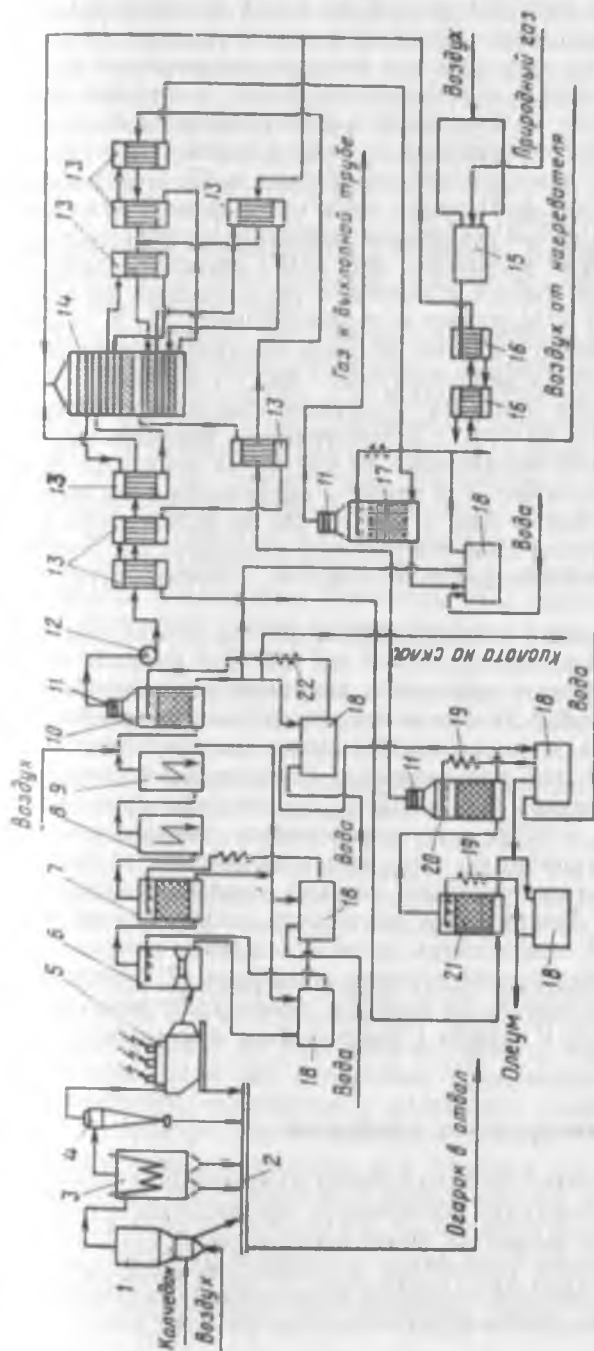


Рис 15.11. Технологическая схема производства сорбиной кислоты из колчедана по методу ДКДА:

1 — печь; 2 — система гидроудаления огара; 3 — катализатор; 4 — катализатор; 5 — катализатор; 6 — катализатор; 7 — катализатор; 8 — катализатор; 9 — катализатор; 10 — катализатор; 11 — катализатор; 12 — катализатор; 13 — катализатор; 14 — катализатор; 15 — катализатор; 16 — катализатор; 17 — катализатор; 18 — катализатор; 19 — катализатор; 20 — катализатор; 21 — катализатор; 22 — катализатор.

10, орошаемую 93—94%-ной серной кислотой при температуре 28—30 °С. Кислота циркулирует между сушильной башней 10 и сборником 18; часть кислоты отводится как готовая продукция на склад. Для поддержания постоянной концентрации H_2SO_4 в сборник 18 вводят 98—99%-ную кислоту из моногидратных абсорберов 17 и 20. Для поддержания постоянной температуры на стадии осушки циркулирующую кислоту охлаждают в воздушном холодильнике 22. Перед сушильной башней обжиговый газ разбавляют воздухом с целью снижения в нем концентрации SO_2 до 9% и увеличения избытка кислорода в соответствии с оптимальными условиями окисления диоксида серы.

После сушильной башни обжиговый газ проходит через фильтр-брызгоуловитель 11 и поступает в турбогазодувку 12. В теплообменниках 13 газ нагревается за счет теплоты продуктов реакции до температуры зажигания катализатора (420—440 °С) и поступает на первый слой контактного аппарата. В первом слое катализатора происходит окисление SO_2 на 74% с одновременным повышением температуры до 600 °С. После охлаждения до 465 °С газ поступает на второй слой контактного аппарата, где степень превращения достигает 86%, а температура газа возрастает до 514 °С. После охлаждения до 450 °С газ поступает на третий слой контактного аппарата, где степень превращения x_{SO_2} увеличивается до 94—94,5 %, а температура повышается до 470 °С.

Затем в соответствии с требованиями метода ДКДА реакционный газ охлаждают в теплообменниках 13 до 100 °С и направляют на абсорбцию первой ступени: сначала в олеумный абсорбер 21, затем в моногидратный абсорбер 20. После моногидратного абсорбера и фильтра-брызгоуловителя газ вновь нагревают до температуры 430 °С и подают на четвертый слой катализатора. Концентрация диоксида серы в газе составляет теперь 0,75—0,85 %. В четвертом слое происходит окисление SO_2 на ~80%, сопровождающееся повышением температуры до 449 °С. Реакционную смесь вновь охлаждают до температуры 409 °С и направляют на последний (пятый) слой контактного аппарата. Общая степень превращения после пяти стадий контактирования составляет 99,9%. Газовую смесь после охлаждения направляют в моногидратный абсорбер второй ступени абсорбции 17. Непоглощенный газ, состоящий в основном из воздуха, пропускают через фильтр 11 для выделения брызг и тумана и выбрасывают в атмосферу через вытяжную трубу.

§ 2. Технология минеральных удобрений

Минеральные удобрения являются одним из важнейших для народного хозяйства видов продукции химической промышленности. Рост численности населения выдвигает перед всеми странами мира одну и ту же проблему — умелое управление способностью природы воспроизводить жизненные ресурсы и прежде всего продовольственные. Задача расширенного воспроизводства продуктов питания уже давно реша-

ется путем применения в сельском хозяйстве минеральных удобрений. Научными прогнозами и перспективными планами предусматривается дальнейшее увеличение мирового выпуска минеральных и органоминеральных удобрений, удобрений с регулируемым сроком действия и других видов вносимых в почву добавок.

В нашей стране выпускают практически все известные минеральные удобрения, а также необходимые в сельском хозяйстве кормовые добавки для животноводства и химические средства защиты растений.

Классификация минеральных удобрений. Минеральные удобрения классифицируют по трем главным признакам: агрохимическому назначению, составу и свойствам.

По агрохимическому назначению удобрения делят на **п р я м ы е**, являющиеся источником питательных элементов для растений, и **к о с в е н н ы е**, служащие для мобилизации питательных веществ почвы путем улучшения ее физических, химических и биологических свойств. К косвенным удобрениям принадлежат, например, известковые удобрения, применяемые для нейтрализации кислых почв, структурообразующие удобрения, способствующие агрегированию почвенных частиц тяжелых и суглинистых почв и др.

Прямые минеральные удобрения могут содержать один или несколько разных питательных элементов. По количеству питательных элементов удобрения подразделяют на **п р о с т ы е** (односторонние, одинарные) и **к о м п л е к с н ы е**.

В простые удобрения входит только один из трех главных питательных элементов: азот, фосфор или калий. Соответственно простые удобрения делят на **а з о т н ы е**, **ф о с ф о р н ы е** и **к а л и й н ы е**.

Комплексные удобрения содержат два или три главных питательных элемента. По числу главных питательных элементов комплексные удобрения называют **д в о й н ы м и** (например, типа NP или PK) и **т р о й н ы м и** (NPK); последние называют также **п о л н ы м и**. Удобрения, содержащие значительные количества питательных элементов и мало балластных веществ, называют **к о н ц е н т р и р о в а н н ы м и**.

Комплексные удобрения, кроме того, разделяют на **с м е ш а н н ы е** и **с л о ж н ы е**. Смешанными называют механические смеси удобрений, состоящие из разнородных частиц, получаемые простым тукосмешением. Если же удобрение, содержащее несколько питательных элементов, получается в результате химической реакции в заводской аппаратуре, оно называется сложным.

Удобрения, предназначенные для питания растений элементами, стимулирующими рост растений и требующимися в весьма малых количествах, называются **м и к р о у д о б р е н и я м и**, а содержащиеся в них питательные элементы — **м и к р о э л е м е н т а м и**. Такие удобрения вносят в почву в очень небольших количествах. К ним относятся соли, содержащие бор, марганец, медь, цинк и другие элементы.

По агрегатному состоянию удобрения подразделяют на твердые и жидкие (например, аммиак, водные растворы и суспензии).

Большое значение имеют физические свойства удобрений. Водорастворимые удобрительные соли должны быть сыпучими, легко рассеваться, не быть сильно гигроскопичными, не слеживаться при хранении; должны обладать такими свойствами, чтобы сохраняться на почве в течение некоторого времени, не слишком быстро вымываться дождевой водой и не сдуваться ветром. Этим требованиям в наибольшей мере отвечают крупнокристаллические гранулированные удобрения, производство и применение которых непрерывно возрастают. Гранулированные удобрения можно вносить на поля механизированными методами с помощью туковых машин и сеялок в количествах, строго соответствующих агрохимическим требованиям.

Эффективным средством для уменьшения слеживания является обработка поверхности гранул поверхностно-активными веществами. В последние годы стали распространенными способы создания вокруг гранул различных оболочек, которые, с одной стороны, предохраняют удобрение от слеживания, а с другой — позволяют регулировать во времени процесс растворения питательных веществ в почвенных водах, т. е. создавать долговременно действующие удобрения.

Ниже рассмотрены некоторые процессы получения фосфорных, азотных и комплексных удобрений.

Разложение фосфатного сырья и получение фосфорных удобрений. Природные фосфаты (апатиты, фосфориты) используют в основном для получения минеральных удобрений. Качество полученных фосфорных соединений оценивают по содержанию в них P_2O_5 — общего, растворимого в воде, растворимого в аммиачном растворе цитрата аммония (цитратно растворимого).

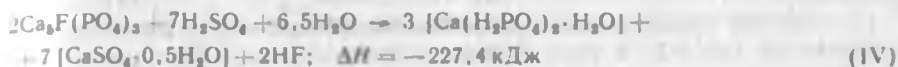
Существует ряд методов переработки природных фосфатов: механические, термические и методы кислотного разложения.

Одним из методов механической обработки является измельчение фосфатов. Полученная фосфоритная мука при использовании в кислых почвах очень медленно растворяется в почвенных водах и таким образом становится долговременно действующим удобрением.

Фосфорные удобрения могут быть получены термическим разложением фосфатов при температурах 1200–1800 °C. Так получают термофосфаты, обесфторенные фосфаты, плавленые магнезиевые и термощелочные фосфаты.

Однако основным методом получения фосфорных удобрений является химическое разложение фосфатного сырья минеральными кислотами, чаще всего серной. В результате сернокислотной переработки получают простой суперфосфат и фосфорную кислоту, которую в свою очередь, перерабатывают в двойной суперфосфат, преципитат и сложные удобрения.

Производство простого суперфосфата. Сущность производства простого суперфосфата состоит в превращении природного фторапатита, нерастворимого в воде и почвенных растворах, в растворимые соединения, преимущественно в монокальцийфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Процесс разложения может быть представлен следующим суммарным уравнением:



Практически в процессе производства простого суперфосфата разложение протекает в две стадии. На первой стадии около 70% апатита реагирует с серной кислотой. При этом образуются фосфорная кислота и полугидрат сульфата кальция:



Эта стадия представляет собой химическое растворение, осложненное осаждением на зернах фосфата плотных или сравнительно рыхлых пористых корок сульфата кальция. Плотные корки сильно затрудняют диффузию жидкой фазы к поверхности фосфата и поэтому реакция замедляется; рыхлые корки замедляют реакцию в меньшей степени. Структура образующейся корки обусловлена скоростью кристаллизации твердой фазы, зависящей главным образом от пересыщения раствора сульфатом кальция, которое определяется в свою очередь концентрацией серной кислоты, температурой и другими факторами.

Выкристаллизовавшиеся микрокристаллы сульфата кальция образуют структурную сетку, удерживающую большое количество жидкой фазы, и суперфосфатная масса затвердевает (схватывается). Первая стадия процесса разложения начинается сразу после смешения реагентов и заканчивается в течение 20—40 мин в суперфосфатных камерах.

После полного израсходования серной кислоты начинается вторая стадия разложения, в которой оставшийся апатит (30%) разлагается фосфорной кислотой:



Образующийся монокальцийфосфат в отличие от сульфата кальция не сразу выпадает в осадок. Он постепенно насыщает раствор фосфорной кислоты, после чего начинает выкристаллизовываться в виде $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Реакция (VI) протекает значительно медленнее, чем реакция (V), что объясняется низкой активностью фосфорной кислоты и кристаллизацией твердых фаз. Она начинается в суперфосфатных камерах и длится еще в течение 5—20 сут хранения суперфосфата на складе. После дозревания на складе разложение фторапатита считают практически законченным, хотя в суперфосфате еще остается не большое количество неразложившегося фосфата и свободной фосфорной кислоты.

Функциональная схема получения простого суперфосфата представлена на рис. 15.12. Основные процессы проходят на первых трех стадиях: смешения сырья, образования и затвердевания суперфосфатной пульпы, дозревания суперфосфата на складе.

Для обеспечения высокой скорости гетерогенного процесса серно-кислотного разложения фосфатов используют ряд технологических приемов:

1) серную кислоту для разложения фосфатов берут в небольшом избытке (в 1,07—1,14 раза больше стехиометрического количества);

2) используют 68,5—69,5%-ную серную кислоту; такая концентрация является оптимальной для кристаллизации сульфата кальция и дальнейшего разложения фосфатов;

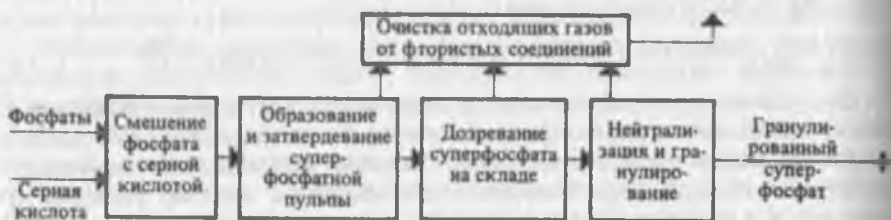


Рис. 15.12. Функциональная схема производства простого суперфосфата

3) температуру в суперфосфатной камере поддерживают на уровне 115—120 °С, что обеспечивает достаточную скорость разложения и в то же время позволяет получить продукт (суперфосфат), обладающий хорошими физическими свойствами.

Для получения товарного продукта более высокого качества суперфосфат после дозревания подвергают нейтрализации твердыми добавками (известняком, фосфоритной мукой и т. п.) и гранулируют.

На рис. 15.13 изображена технологическая схема получения простого суперфосфата непрерывным способом с использованием кольцевой вращающейся камеры. Серную кислоту, подогретую до 55—65 °С, из напорного бака 4 направляют в кислотный смеситель 2, где разбавляют водой до образования 68—68,5%-ной H_2SO_4 . Через щелевой расходомер 3 серную кислоту непрерывно подают в смеситель 25, где в течение нескольких минут смешивают с апатитовым концентратом, поступающим из бункера 1 через весовой дозатор 26. Образующаяся при смешении густая сметанообразная пульпа при температуре 110—115 °С непрерывно поступает в суперфосфатную камеру 24. Здесь продолжается начавшаяся в смесителе реакция разложения фосфата серной кислотой. После затвердевания суперфосфатную массу вырезают ножами фрезера 22. Срезанный суперфосфат через центральную (разгрузочную) трубу 23 удаляют из камеры и ленточным транспортером 21 подают на склад. С транспортера суперфосфат попадает

на разбрасыватель 20, разбивающий комки суперфосфата. При этом часть влаги испаряется и суперфосфат охлаждается.

Отходящие из камеры фторсодержащие газы поступают на очистку в абсорбционные камеры, орошаемые водой или разбавленной кремнефтористоводородной кислотой. При циркуляции в камерах получается 8—10%-ный раствор H_2SiF_6 , который отводят на переработку.

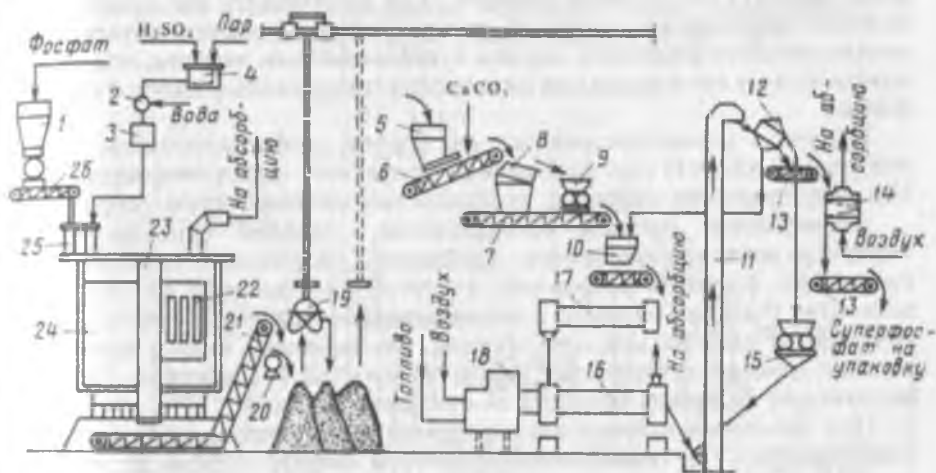


Рис 15.13. Технологическая схема получения простого гранулированного суперфосфата:

1 — бункер; 2 — кислотный смеситель; 3 — щелочной расходомер; 4 — напорный бак; 5 — бункер для выжаренного суперфосфата; 6, 7, 13, 21 — транспортеры; 8, 12 — грохоты; 9, 15 — валковые дробилки; 10 — бункер для нейтрализованного суперфосфата; 11 — элеватор; 14 — холодильник; 16 — барабанный сушилка; 17 — барабанный гранулятор; 18 — топка; 19 — грейферный кран; 20 — разбрасыватель; 22 — фрезер; 23 — центральная (разгрузочная) труба; 24 — суперфосфатная камера; 25 — шнековый смеситель; 26 — весовой дозатор

Суперфосфат выдерживают в течение 5—20 сут на складах, где он хранится в кучах высотой 6—10 м. В течение этого времени с помощью грейферного крана 19 суперфосфат 2—3 раза перелопачивают для охлаждения.

Выжаренный суперфосфат смешивают с сухим известняком для нейтрализации, отсеивают от крупных частиц на грохоте 8 и измельчают в валковой дробилке 9. Затем в барабанном грануляторе 17 порошкообразный суперфосфат смешивают с ретуром*, увлажняют и при вращении барабана окатывают в гранулы округлой формы.

Влажные гранулы сушат в барабанной сушилке 16 топочными газами. Высушенный продукт классифицируют на виброгрохоте 12. Фракция гранул размером 1—4 мм является товарным продуктом. Его охлаждают воздухом в аппарате 14 с псевдоожиженным слоем твер-

* Ретуром называют часть готового продукта, не удовлетворяющую техническим требованиям на него (например, состоящую из гранул меньшего или большего размера, чем требуемый) и возвращаемую в процесс.

дой фазы и подают на затаривание. Мелкую фракцию вновь направляют на грануляцию, а крупную измельчают в дробилке 15 и возвращают элеватором 11 на грохот.

Простой гранулированный суперфосфат — дешевое фосфорное удобрение. Однако он имеет существенный недостаток — низкое содержание основного компонента (19—21% усвояемого P_2O_5) и высокую долю балласта — сульфата кальция. Его производят, как правило, в районах потребления удобрений, так как экономичнее доставлять концентрированное фосфатное сырье к суперфосфатным заводам, чем перевозить на дальние расстояния низкоконцентрированный простой суперфосфат.

Получить концентрированное фосфорное удобрение можно, заменив серную кислоту при разложении фосфатного сырья на фосфорную. На этом принципе основано производство двойного суперфосфата.

Производство двойного суперфосфата. Двойной суперфосфат — концентрированное фосфорное удобрение, получаемое разложением природных фосфатов фосфорной кислотой. Он содержит 42—50% усвояемого P_2O_5 , в том числе в водорастворимой форме 27—42% P_2O_5 , т. е. в 2—3 раза больше, чем простой. По внешнему виду и фазовому составу двойной суперфосфат похож на простой суперфосфат. Однако он почти не содержит балласта — сульфата кальция.

При разложении природных фосфатов фосфорной кислотой протекает реакция (VI), совпадающая со второй стадией производства простого суперфосфата. Фосфорную кислоту для проведения этой реакции предварительно получают также из фосфатного сырья, например путем его разложения концентрированной серной кислотой (экстракционная фосфорная кислота), либо путем высокотемпературного восстановления элементного фосфора с последующим его окислением и гидратацией (термическая фосфорная кислота).

Двойной суперфосфат можно получать по технологической схеме, аналогичной схеме получения простого суперфосфата. Такой метод получения двойного суперфосфата называется камерным. Его недостатками являются длительное складское дозревание продукта, сопровождающееся неорганизованными выделениями вредных соединений фтора в атмосферу, и необходимость применения концентрированной фосфорной кислоты.

Более прогрессивным и экологичным является поточный метод производства двойного суперфосфата. В нем используют для разложения сырья более дешевую неупаренную фосфорную кислоту. Метод является полностью непрерывным (отсутствует стадия длительного складского дозревания продукта).

Технологическая схема поточного метода производства гранулированного двойного суперфосфата из фосфоритной муки и неупаренной экстракционной фосфорной кислоты показана на рис. 15.14.

В реакторы 4 подают фосфоритную муку и фосфорную кислоту. В течение ~1 ч при 70—90 °С происходит разложение фосфоритов на 55—60%. Вытекающую из реакторов пульпу разделяют на два пото-

ка. Часть ее (около половины) высушивают топочными газами в распылительной сушилке. Высушенный мелкозернистый материал подвергают гранулированию. Для этого его смешивают в шнековом смесителе-грануляторе 8 со второй частью пульпы. Сюда же подают небольшое количество ретура. Затем гранулы, содержащие 20—22% влаги, высушивают в прямоточной барабанной сушилке до влажности 3—4%.

В процессе сушки разложение исходного сырья продолжается и общая степень разложения сырья увеличивается до 80—90%.

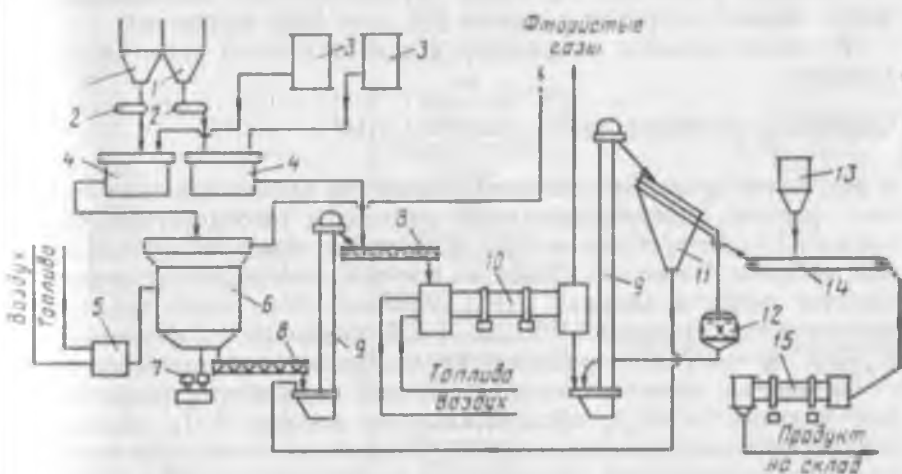


Рис. 15.14. Поточная схема производства гранулированного двойного суперфосфата из фосфоритной муки и неупаренной экстракционной фосфорной кислоты:

1 — бункер для фосфоритной муки; 2 — весовой дозатор; 3 — инициальный бак для фосфорной кислоты; 4 — реактор; 5 — топка; 6 — распылительная сушилка; 7 — привод гребка; 8 — шнек; 9 — барабанная сушилка; 10 — грохот; 11 — дробилка; 12 — бункер для мелкого мела; 14 — ленточный транспортер; 15 — барабанный нейтрализатор

Продукт, выходящий из барабанной сушилки, направляют на грохочение. Гранулы размерами от 1 до 4 мм нейтрализуют мелом в барабанном нейтрализаторе 15. Частицы крупнее 4 мм измельчают в дробилке, смешивают с мелочью (< 1 мм) и возвращают в смеситель-гранулятор в качестве ретура.

Простой и двойной суперфосфаты содержат P_2O_5 в легко усваиваемой растениями форме. Однако в последние годы больше внимания стало уделяться выпуску удобрений с регулируемым сроком действия, в частности долговременно действующих. Для получения таких удобрений можно покрыть гранулы суперфосфата оболочкой, регулирующей высвобождение питательных веществ. Другой путь — смешение двойного суперфосфата с фосфоритной мукой. Например, таким долговременно действующим фосфатным удобрением является суперфос. Это удобрение содержит 37—38% P_2O_5 , в том числе около половины — в быстродействующей водорастворимой форме и около половины —

в медленнодействующей. Применение такого удобрения удлиняет срок его эффективного действия в почве.

Азотнокислотное разложение фосфатов. Получение сложных удобрений. Прогрессивным направлением в переработке фосфатного сырья является применение метода азотнокислотного разложения апатитов и фосфоритов. Этот метод позволяет использовать азотную кислоту не только как средство для разложения (перевода нерастворимых средних фосфатов в растворимую форму), но и как дополнительный источник питательных элементов. На основе азотнокислотного разложения фосфатов обычно получают сложные NP- или NPK-удобрения.

В основе процесса разложения фосфатов азотной кислотой лежит реакция



в результате проведения которой образуется азотнокислотная вытяжка — раствор, содержащий нитрат кальция и свободную фосфорную кислоту. Существует ряд методов дальнейшей обработки азотнокислотной вытяжки. Во многих процессах вытяжку нейтрализуют аммиаком, получая фосфаты аммония (NP-удобрения). Если перед гранулированием нейтрализованной пульпы к ней добавляют соли калия (KCl, K_2SO_4), то получают тройное NPK-удобрение — нитроаммофоску.

Во многих процессах азотнокислотной переработки фосфатов нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, образующийся по реакции (VII), удаляют из реакционной смеси вымораживанием. Разработка таких схем дает возможность комплексной переработки фосфатного сырья и создания практически безотходного производства, исключающего сброс отходов, в частности фосфогипса. Азотнокислотный метод разложения фосфатов позволяет наряду с получением NPK-удобрений попутно выделить из сырья такие ценные вещества, как стронций, редкоземельные элементы и т. д., находящие применение в различных отраслях народного хозяйства (электронике, металлургии и т. д.).

На рис. 15.15 представлена функциональная схема безотходного процесса получения нитроаммофоски и попутных продуктов — оксидов редкоземельных элементов, фторида кальция, аммиачной селитры и т. п.

Производство азотных удобрений. Важнейшим видом минеральных удобрений являются азотные: аммиачная селитра, карбамид, сульфат аммония, водные растворы аммиака и др. Азоту принадлежит исключительно важная роль в жизнедеятельности растений; он входит в состав хлорофилла, являющегося акцептором солнечной энергии, и белка, необходимого для построения живой клетки. Растения могут потреблять только связанный азот — в форме нитратов, солей аммония или амидов. Сравнительно небольшие количества связанного азота образуются из атмосферного за счет деятельности почвенных микроорганизмов. Однако современное интенсивное земледелие уже не может существовать без дополнительного внесения в почву азотных

удобрений, полученных в результате промышленного связывания атмосферного азота.

Азотные удобрения отличаются друг от друга по содержанию в них азота, по форме соединений азота (нитратные, аммонийные, амидные), фазовому состоянию (твердые и жидкие), различают также физиологически кислые и физиологически щелочные удобрения.

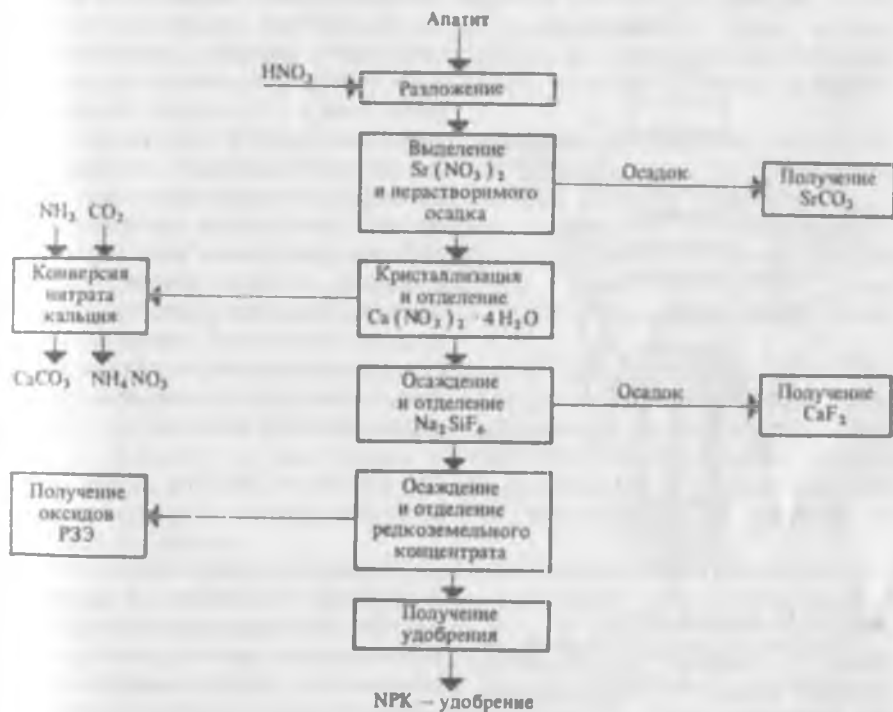


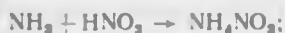
Рис. 15.15. Функциональная схема получения нитроаммофоски на основе азотно-кислотного разложения фосфатов

Производство аммиачной селитры. Аммиачная селитра, или нитрат аммония, NH_4NO_3 — кристаллическое вещество белого цвета, содержащее 35% азота в аммонийной и нитратной формах, обе формы азота легко усваиваются растениями. Гранулированную аммиачную селитру применяют в больших масштабах перед посевом и для всех видов подкормок. В меньших масштабах ее используют для производства взрывчатых веществ.

Аммиачная селитра хорошо растворяется в воде и обладает большой гигроскопичностью (способностью поглощать влагу из воздуха). Это является причиной того, что гранулы удобрения расплываются, теряют свою кристаллическую форму, происходит слеживание удобрений.

ний — сыпучий материал превращается в твердую монолитную массу.

Для получения практически неслеживающейся аммиачной селитры применяют ряд технологических приемов. Эффективным средством уменьшения скорости поглощения влаги гигроскопичными солями является их гранулирование. Суммарная поверхность однородных гранул меньше поверхности такого же количества мелкокристаллической соли, поэтому гранулированные удобрения медленнее поглощают влагу из воздуха. Иногда аммиачную селитру сплавляют с менее гигроскопичными солями, например с сульфатом аммония. В качестве аналогично действующих добавок применяют также фосфаты аммония, хлорид калия, нитрат магния. В основе процесса производства аммиачной селитры лежит гетерогенная реакция взаимодействия газообразного аммиака с раствором азотной кислоты:



$$\Delta H = -144,9 \text{ кДж} \quad (\text{VIII})$$

Химическая реакция протекает с большой скоростью; в промышленном реакторе она лимитируется растворением газа в жидкости. Для уменьшения диффузионного торможения большое значение имеет перемешивание реагентов.

Интенсивные условия проведения процесса в значительной мере могут быть обеспечены при разработке конструкции аппарата. Реакцию (VIII) проводят в непрерывно действующем аппарате ИТН (использование теплоты нейтрализации) (рис. 15.16). Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, состоящий из реакционной и сепарационной зон. В реакционной зоне имеется стакан 1, в нижней части которого расположены отверстия для циркуляции раствора. Несколько выше отверстий внутри стакана размещен барботер 2 для подачи газообразного аммиака, над ним — барботер 3 для подачи азотной кислоты. Реакционная парожидкостная смесь выходит из верхней части реакционного стакана; часть раствора выводится из аппарата ИТН и поступает в донейтрализатор, а оставшая часть (циркуляционная) вновь идет вниз. Выделившийся из парожидкостной смеси соковый пар отмывается на колпачковых тарелках 6 от брызг раст-

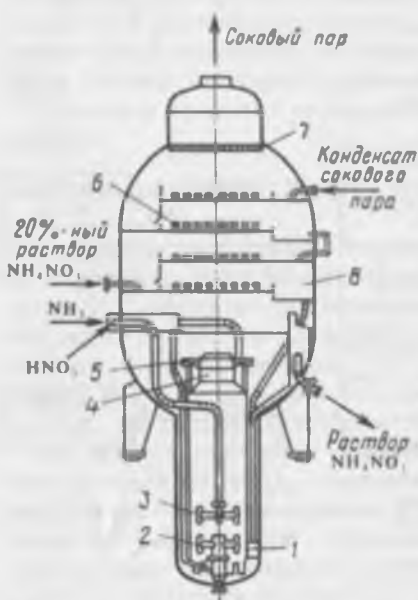


Рис. 15.16. Аппарат ИТН:

1 — реакционный стакан; 2 — барботер аммиака; 3 — барботер азотной кислоты; 4 — диффузор; 5 — завихритель; 6 — колпачковая тарелка; 7 — брызгоотбойник; 8 — промыватель

вора аммиачной селитры и паров азотной кислоты 20%-ным раствором селитры, а затем конденсатом сокового пара.

Теплота реакции (VIII) используется для частичного испарения воды из реакционной смеси (отсюда и название аппарата — ИТН). Разница в температурах в разных частях аппарата приводит к более интенсивной циркуляции реакционной смеси.

Технологический процесс производства аммиачной селитры включает кроме стадии нейтрализации азотной кислоты аммиаком также стадии упаривания раствора селитры, гранулирования плава, охлаждения гранул, обработки гранул поверхностно-активными веществами, упаковки, хранения и погрузки селитры, очистки газовых выбросов и сточных вод.

На рис. 15.17 приведена схема современного крупнотоннажного агрегата по производству аммиачной селитры АС-72 мощностью 1360 т/сут. Исходная 58—60%-ная азотная кислота подогревается в подогревателе 1 до 70—80 °С соковым паром из аппарата ИТН 3 и подается на нейтрализацию. Перед аппаратами 3 к азотной кислоте добавляют фосфорную и серную кислоты в таких количествах, чтобы в готовом продукте содержалась 0,3—0,5% P_2O_5 и 0,05—0,2% сульфата аммония.

В агрегате установлены два аппарата ИТН, работающие параллельно. Кроме азотной кислоты в них подают газообразный аммиак, предварительно нагретый в подогревателе 2 паровым конденсатом до 120—130 °С. Количество подаваемых азотной кислоты и аммиака регулируют таким образом, чтобы на выходе из аппарата ИТН раствор имел небольшой избыток кислоты (2—5 г/л), обеспечивающий полноту поглощения аммиака.

В нижней части аппарата происходит реакция нейтрализации при температуре 155—170 °С; при этом получается концентрированный раствор, содержащий 91—92% NH_4NO_3 . В верхней части аппарата водяные пары (так называемый соковый пар) отмываются от брызг аммиачной селитры и паров азотной кислоты. Часть теплоты сокового пара используется на подогрев азотной кислоты. Затем соковый пар направляют на очистку и выбрасывают в атмосферу.

Кислый раствор аммиачной селитры направляют в донейтрализатор 4, куда поступает аммиак, необходимый для взаимодействия с оставшейся азотной кислотой. Затем раствор подают в выпарной аппарат 5. Полученный плав, содержащий 99,7—99,8% селитры, при 175 °С проходит фильтр 21 и центробежным погружным насосом 20 подается в напорный бак 6, а затем в прямоугольную металлическую грануляционную башню 16.

В верхней части башни расположены грануляторы 7 и 8, в нижнюю часть которых подают воздух, охлаждающий падающие сверху капли селитры. Во время падения капель селитры с высоты 50—55 м при обтекании их потоком воздуха образуются гранулы удобрения. Температура гранул на выходе из башни равна 90—110 °С; горячие гранулы охлаждают в аппарате кипящего слоя 15. Это прямоугольный ап-

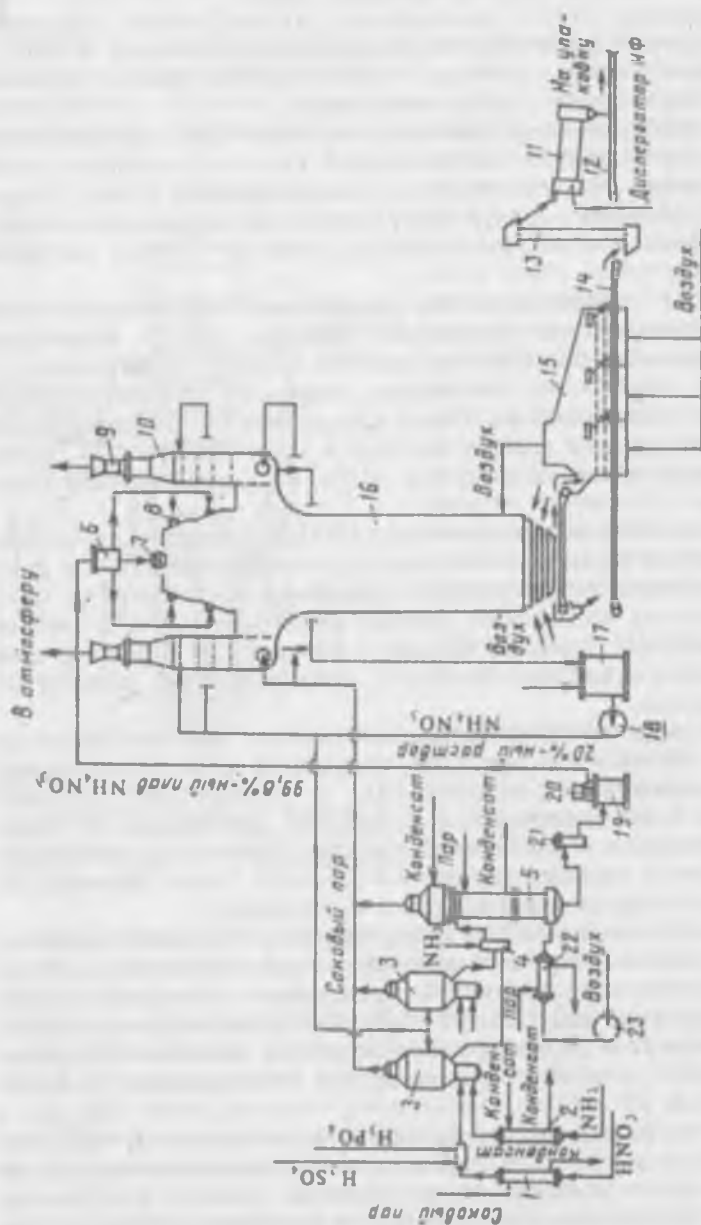


Рис. 15.17. Схема агрегата аммиачной селитры АС-72:

1 — подогреватель кислоты; 2 — подогреватель аммиака; 3 — аппараты ИТН; 4 — конейтральный аппарат; 5 — напорный бак; 6 — гранулятор; 7, 8 — грануляторы; 9, 10 — вентиляторы; 11 — промывной скруббер; 12 — транспортер; 13 — элеватор; 14 — аппарат кипящего слоя; 15 — грануляционная башня; 16 — насос; 17 — сборник; 18 — насос; 19 — бак для фазового для фазового; 20 — подогреватель воздуха; 21 — фазовый для фазового; 22 — подогреватель воздуха.

парат, имеющий три секции и снабженный решеткой с отверстиями. Под решетку вентиляторами подают воздух; при этом создается псевдооживленный слой гранул селитры, поступающих по транспортеру из грануляционной башни. Воздух после охлаждения попадает в грануляционную башню.

Гранулы аммиачной селитры транспортером 14 подают на обработку поверхностно-активными веществами во вращающийся барабан 11. Затем готовое удобрение транспортером 12 направляют на упаковку.

Воздух, выходящий из грануляционной башни, загрязнен частицами аммиачной селитры, а соковый пар из нейтрализатора и паровоздушная смесь из выпарного аппарата содержат непрореагировавший аммиак и азотную кислоту, а также частицы унесенной аммиачной селитры. Для очистки этих потоков в верхней части грануляционной башни расположены шесть параллельно работающих промывных скрубберов тарельчатого типа 10, орошаемых 20—30%-ным раствором аммиачной селитры, которая подается насосом 18 из сборника 17. Часть этого раствора отводится в нейтрализатор ИТН для промывки сокового пара, а затем подмешивается к раствору селитры, и, следовательно, используется для выработки продукции. Очищенный воздух отсасывается из грануляционной башни вентилятором 9 и выбрасывается в атмосферу.

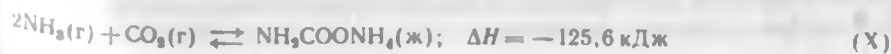
Производство карбамида. Карбамид (мочевина) среди азотных удобрений занимает второе место по объему производства после аммиачной селитры. Рост производства карбамида обусловлен широкой сферой его применения в сельском хозяйстве. Он обладает большей устойчивостью к выщелачиванию по сравнению с другими азотными удобрениями, т. е. менее подвержен вымыванию из почвы, менее гигроскопичен, может применяться не только как удобрение, но и в качестве добавки к корму крупного рогатого скота. Карбамид, кроме того, широко используется для получения сложных удобрений, удобрений с регулируемым сроком действия, а также для получения пластмасс, клеев, лаков и покрытий.

Карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — белое кристаллическое вещество, содержащее 46,6% азота. Его получение основано на реакции взаимодействия аммиака с диоксидом углерода:



Таким образом, сырьем для производства карбамида служат аммиак и диоксид углерода, получаемый в качестве побочного продукта при производстве технологического газа для синтеза аммиака. Поэтому производство карбамида на химических заводах обычно комбинируют с производством аммиака.

Реакция (IX) — суммарная; она протекает в две стадии. На первой стадии происходит синтез карбамата:



На второй стадии протекает эндотермический процесс отщепления воды от молекул карбамата, в результате которого и происходит образование карбамида:



Реакция образования карбамата аммония — обратимая экзотермическая реакция, протекающая с уменьшением объема. Для смещения равновесия в сторону продукта ее необходимо проводить при повышенном давлении. Для того чтобы процесс протекал с достаточно высокой скоростью, необходимы и повышенные температуры. Повышение давления компенсирует отрицательное влияние высоких температур на смещение равновесия реакции в обратную сторону. На практике синтез карбамида проводят при температурах 150—190 °С и давлении 15—20 МПа. В этих условиях реакция протекает с высокой скоростью и практически до конца.

Разложение карбамата аммония — обратимая эндотермическая реакция, интенсивно протекающая в жидкой фазе. Чтобы в реакторе не происходило кристаллизации твердых продуктов, процесс необходимо вести при температурах не ниже 98 °С [эвтектическая точка для системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_2\text{COONH}_4$]. Более высокие температуры смещают равновесие реакции вправо и повышают ее скорость. Максимальная степень превращения карбамата в карбамид достигается при 220 °С. Для смещения равновесия этой реакции вводят также избыток аммиака, который, связывая реакционную воду, удаляет ее из сферы реакции. Однако добиться полного превращения карбамата в карбамид все же не удастся. Реакционная смесь помимо продуктов реакции (карбамида и воды) содержит также карбамат аммония и продукты его разложения — аммиак и CO_2 .

Для полного использования исходного сырья необходимо либо предусмотреть возвращение непрореагировавших аммиака и диоксида углерода, а также углеаммонийных солей (промежуточных продуктов реакции) в колонну синтеза, т. е. создание рецикла, либо отделение карбамида от реакционной смеси и направление оставшихся реагентов на другие производства, например на производство аммиачной селитры, т. е. проведение процесса по открытой схеме.

В последнем случае плав, выходящий из колонны синтеза, дросселируют до атмосферного давления; равновесие реакции (X) при температурах 140—150 °С практически полностью смещается влево и весь оставшийся карбамат разлагается. В жидкой фазе остается водный раствор карбамида, который упаривают и направляют на грануляцию. Рецикл образовавшихся газообразных аммиака и диоксида углерода в колонну синтеза потребовал бы их сжатия в компрессоре до давления синтеза карбамида. Это сопряжено с техническими трудностями, связанными с возможностью образования карбамата при низких температурах и высоким давлением уже в компрессоре и забивки машин и трубопроводов твердыми частицами.

Поэтому в закрытых схемах (схемах с рециркуляцией) обычно применяют только жидкостный рецикл. Существует ряд технологических схем с жидкостным рециклом. К числу наиболее прогрессивных принадлежат так называемые схемы с полным жидкостным рециклом и с применением стриппинг-процесса. Стриппинг (отдувка) заключается в том, что разложение карбамата аммония в плаве после колонны синтеза ведут при давлении, близком к давлению на стадии синтеза, продув-

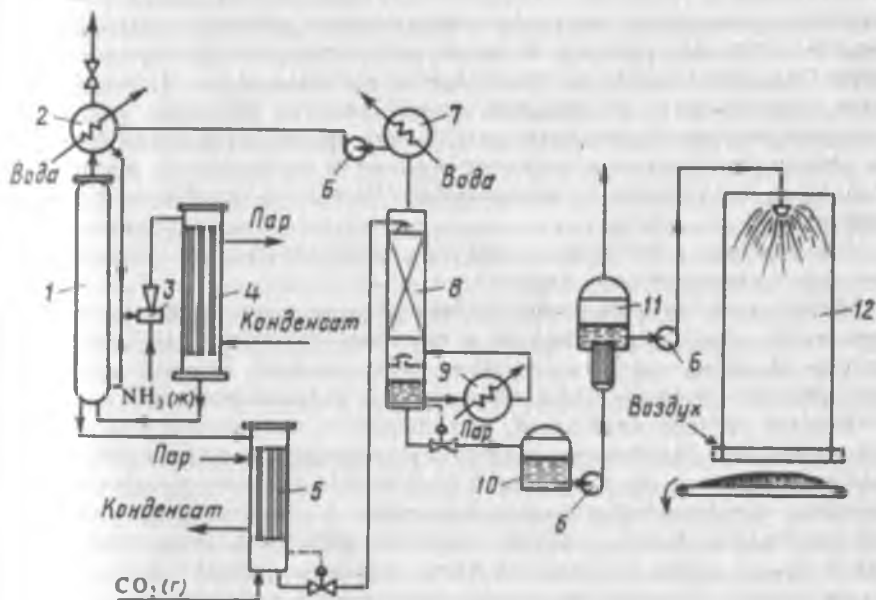


Рис. 15.18 Упрощенная технологическая схема получения карбамида с полным жидкостным рециклом и применением процесса стриппинга:

1 — колонна синтеза карбамида; 2 — скруббер высокого давления; 3 — инжектор; 4 — карбамидный конденсатор высокого давления; 5 — отдувочная колонна; 6 — насосы; 7 — конденсатор низкого давления; 8 — ректификационная колонна низкого давления; 9 — подогреватель; 10 — сборник; 11 — выпарной аппарат; 12 — грануляционная башня

кой плава сжатым CO_2 или сжатым аммиаком. В этих условиях диссоциация карбамата аммония происходит за счет того, что при продувке плава диоксидом углерода резко снижается парциальное давление аммиака и происходит смещение равновесия реакции (X) влево. Такой процесс отличается использованием теплоты реакции образования карбамата и более низким расходом энергии.

На рис. 15.18 приведена упрощенная схема крупнотоннажного агрегата синтеза карбамида с жидкостным рециклом и применением стриппинг-процесса. В ней можно выделить узел высокого давления, узел низкого давления и систему грануляции. Водный раствор карбамата аммония и углеаммонийных солей, а также аммиак и диоксид углерода поступают в нижнюю часть колонны синтеза 1 из конденсатора вы-

сокого давления 4. В колонне синтеза при температуре 170—190 °С и давлении 13—15 МПа заканчивается образование карбамата и протекает реакция синтеза карбамида. Расход реагентов подбирают таким образом, чтобы в реакторе молярное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ составляло 2,8—2,9. Жидкая реакционная смесь (плав) из колонны синтеза карбамида поступает в отдувочную колонну 5, где стекает по трубкам вниз. Противотоком к плаву подают сжатый в компрессоре до давления 13—15 МПа диоксид углерода, к которому для образования пассивирующей пленки и уменьшения коррозии оборудования добавлен воздух в количестве, обеспечивающем в смеси концентрацию кислорода 0,5—0,8%. Отдувочная колонна обогревается водяным паром. Парогазовая смесь из колонны 5, содержащая свежий диоксид углерода, поступает в конденсатор высокого давления 4. В него же вводят жидкий аммиак. Он одновременно служит рабочим потоком в инжекторе 3, подающем в конденсатор раствор углеаммонийных солей из скруббера 2 и при необходимости часть плава из колонны синтеза. В конденсаторе образуется карбамат. Выделяющуюся при реакции теплоту используют для получения водяного пара.

Из верхней части колонны синтеза непрерывно выходят непрореагировавшие газы, поступающие в скруббер высокого давления 2, в котором большая часть их конденсируется за счет водного охлаждения, образуя водный раствор карбамата и углеаммонийных солей.

Водный раствор карбамида, выходящий из отдувочной колонны 5, содержит 4—5% карбамата. Для окончательного его разложения раствор дросселируют до давления 0,3—0,6 МПа и затем направляют в верхнюю часть ректификационной колонны 8. Жидкая фаза стекает в колонне вниз по насадке противотоком к парогазовой смеси, поднимающейся снизу вверх; из верхней части колонны выходят NH_3 , CO_2 и водяные пары. Водяные пары конденсируются в конденсаторе низкого давления 7, при этом растворяется основная часть аммиака и диоксида углерода. Полученный раствор направляют в скруббер 2. Окончательная очистка газов, выбрасываемых в атмосферу, производится абсорбционными методами (на схеме не показана).

70%-ный водный раствор карбамида, выходящий из нижней части ректификационной колонны 8, отделяют от парогазовой смеси и направляют после снижения давления до атмосферного сначала на выпарку, а затем на грануляцию. Перед распылением плава в грануляционной башне 12 к нему добавляют кондиционирующие добавки, например мочевиноформальдегидную смолу, чтобы получить неслеживающееся удобрение, не портящееся при хранении.

§ 3. Охрана окружающей среды в производстве серной кислоты и удобрений

Увеличение единичной мощности агрегатов по производству серной кислоты и удобрений может привести к загрязнению окружающей среды даже при сравнительно невысоких концентрациях вредных вы-

бросов. Поэтому основной тенденцией в развитии технологических процессов является создание замкнутых малоотходных или безотходных схем, сокращение до минимума сброса вредных веществ в атмосферу и в сточные воды.

В производстве серной кислоты для более полного использования диоксида серы применяют схемы двойного контактирования и двойной абсорбции; возможно применение схем, работающих при повышенном давлении, циклических схем.

Существующие в настоящее время технологические установки для производства серной кислоты загрязняют биосферу диоксидом и триоксидом серы; промывные воды очистного отделения содержат такие токсичные вещества, как соединения мышьяка. Для снижения выбросов диоксида серы в схемах с невысокой степенью контактирования (98% и ниже) необходимо предусмотреть санитарную очистку газа. Для такой очистки могут быть применены абсорбционные методы, например сульфит-гидросульфитный, основанный на взаимодействии SO_2 с водными растворами сульфита аммония, и др. Для очистки от триоксида серы, а особенно от серной кислоты в форме аэрозоля (тумана) отходящие газы пропускают через брызгоуловители и специальные фильтры. При необходимости на выхлопе сернокислотной системы предусматривают электрофильтры. Сточные воды сернокислотного производства должны быть подвергнуты тщательной очистке от соединений мышьяка.

При производстве фосфорных удобрений велика опасность загрязнения атмосферы фтористыми газами. Улавливание соединений фтора важно не только с точки зрения охраны окружающей среды, но также и потому, что фтор является ценным сырьем для получения фреонов, фторопластов, фторкаучуков и т.д. Для поглощения фтористых газов используют абсорбцию водой с образованием кремнефтористоводородной кислоты. Соединения фтора могут попасть и в сточные воды на стадиях промывки удобрений, газоочистки. Целесообразно для уменьшения количества таких сточных вод создавать в процессах замкнутые водооборотные циклы. Для очистки сточных вод от фтористых соединений могут быть применены методы ионного обмена, осаждения с гидроксидами железа и алюминия, сорбция на оксиде алюминия и др.

Сточные воды производства азотных удобрений, содержащие аммиачную селитру и карбамид, направляют на биологическую очистку, предварительно смешивая их с другими сточными водами в таких соотношениях, чтобы концентрация карбамида не превышала 700 мг/л, а аммиака — 65—70 мг/л.

Важной задачей в производстве минеральных удобрений является очистка отходящих газов от пыли. Особенно велика возможность загрязнения атмосферы пылью удобрений на стадии грануляции. Поэтому газ, выходящий из грануляционных башен, обязательно подвергается пылеочистке сухими и мокрыми методами.

Вопросы и упражнения для повторения и самостоятельной проработки

1. Составьте химические и функциональные схемы производства серной кислоты контактным методом из серы, серного колчедана и из отходящих газов цветной металлургии.
2. Используя диаграмму кристаллизации серной кислоты (см. рис. 15.1), определите, какой концентрации растворы серной кислоты целесообразно производить, перевозить и хранить в условиях климата, преобладающего на большей части территории СССР.
3. Как влияет выбор сырья для производства серной кислоты на технологическую схему процесса? Каковы основные различия в технологических схемах получения серной кислоты из серы и из колчедана?
4. Является ли реакция сжигания серы в промышленных печах гомогенной или гетерогенной? Ответ обоснуйте.
5. Каковы основные элементы конструкций печей для сжигания серы? Как в них обеспечивается необходимый технологический режим?
6. Обоснуйте выбор температурного режима сжигания серы и обжига колчедана.
7. Рассчитайте максимально возможную температуру, которая может быть получена в печи сжигания серы в адиабатическом режиме, если для процесса серы и сухой воздух берут в стехиометрическом соотношении, температура расплавленной серы 150°C , температура воздуха 20°C .
8. Составьте материальный баланс печи сжигания серы производительностью 100 т/сут. Степень окисления серы 100% . Коэффициент избытка сухого воздуха $1,5$.
9. Составьте материальный баланс печи обжига колчедана КС-450. Производительность печи по колчедану 450 т/сут. Содержание серы в сухом колчедане 43% . Содержание влаги в колчедане $1,5\%$. Содержание SO_2 в сухом обжиговом газе $14,5\%$. Температура поступающего воздуха 20°C , его относительная влажность 50% .
10. В чем преимущество печей КС при осуществлении процесса обжига колчедана перед другими типами печей? Как в этих печах регулируют температуру обжига?
11. Какие задачи решаются на стадиях сухой и мокрой очистки обжигового газа? Каковы физико-химические основы стадий очистки?
12. Обоснуйте выбор температурного режима, состава обжигового газа, конструкции реакторов на стадии контактного окисления диоксида серы в производстве серной кислоты?
13. Составьте таблицу материального баланса контактного аппарата для каталитического окисления диоксида серы производительностью $50\,000\text{ м}^3/\text{ч}$ (при нормальных условиях) исходного газа следующего состава (%): SO_2 — 7; O_2 — 11; N_2 — 82. Суммарная степень окисления SO_2 в SO_3 составляет $99,5\%$.
14. В чем состоят преимущества схем ДКДА перед схемами с одинарным контактированием? За счет чего достигается увеличение степени превращения диоксида серы при проведении процесса по схеме ДКДА?
15. Почему оптимальным абсорбентом для поглощения триоксида серы является $98,3\%$ -ная серная кислота?
16. Почему в схемах получения серной кислоты, где одним из продуктов является олеум, после олеумного абсорбера расположен моногидратный абсорбер?
17. Какие можно предложить методы снижения содержания SO_2 в отходящих газах установок получения серной кислоты?
18. Какие принципы положены в основу различных способов классификации минеральных удобрений?
19. Руководствуясь физико-химическими основами процессов получения простого и двойного суперфосфатов, обоснуйте выбор технологического режима.
20. Почему технологический процесс получения простого суперфосфата включает стадию хранения (дозревания) на складе?

21. Какие можно предложить методы получения комплексных НРК-удобрений?

22. Руководствуясь физико-химическими основами получения аммиачной селитры, обоснуйте выбор технологического режима и конструкции аппарата ИТН.

23. Какие меры принимают для снижения слеживаемости аммиачной селитры?

24. Из каких стадий состоит процесс получения карбамида?

25. Каковы основные источники загрязнения окружающей среды при производстве минеральных удобрений? Как уменьшить газовые выбросы и вредные выбросы со сточными водами в производстве фосфорных удобрений, аммиачной селитры, карбамида?

Глава 16

Технология нефти

Сырая нефть впервые в значительных количествах была добыта в 1880 г. С тех пор ее добыча росла экспоненциально и сейчас в мировом масштабе ежегодно составляет $3,2 \cdot 10^9 \text{ м}^3$. Сырая нефть является смесью химических веществ, содержащей сотни компонентов. Основную массу нефти составляют углеводороды — алканы, циклоалканы, арены. Содержание в нефтях алканов (предельных углеводородов) может составлять 50—70%. Циклоалканы могут составлять 30—60% общего состава сырой нефти, большинство из них является моноциклическими. Наиболее часто можно обнаружить циклопентан и циклогексан. Непредельные углеводороды (алкены), как правило, в нефти отсутствуют. Арены (ароматические углеводороды) составляют меньшую долю от общего состава по сравнению с алканами и циклоалканами. В легкокипящих фракциях нефти преобладают простейший ароматический углеводород бензол и его производные.

В основу классификации нефтей положено преимущественное содержание какого-либо одного или нескольких классов углеводородов, причем количество основного компонента, определяющего название нефти, должно составлять не менее 50%. Так, различают нефти парафиновые (например, некоторые грозненские, башкирские, нефти Татарии), нафтеновые (некоторые бакинские), парафино-нафтеновые (сураханская), парафино-нафтенно-ароматические (некоторые майкопские), ароматические (чусовская).

Помимо углеводородов в составе органической части нефти находятся смолы и асфальтовые вещества, представляющие собой высокомолекулярные соединения углерода, водорода, серы и кислорода, сернистые соединения, нафтеновые кислоты, фенолы, азотистые соединения типа пиридина, хинолина, различные амины и др. Все эти вещества являются нежелательными примесями нефти. Для очистки от них требуется сооружение специальных установок. Сернистые соединения, вызывающие коррозию аппаратуры, наиболее вредны как при переработке нефти, так и при использовании нефте-

продуктов. По содержанию серы нефти классифицируют на малосернистые (бакинская, грозненская), содержащие от 0,1 до 0,5% серы; сернистые (волжская и башкирская) — до 2,5—3% серы; высокосернистые (чувовская) — до 5% серы.

К минеральным примесям нефти относят воду, присутствующую, как правило, в двух видах — легко отделяемую от нефти при отстаивании и в виде стойких эмульсий. Вода содержит растворенные в ней минеральные соли — NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 и др. Зола составляет в нефти сотые и тысячные доли процента. Кроме того, нефть содержит механические примеси — твердые частицы песка и глины.

Фракционный состав нефти определяется фракционной перегонкой, при которой нефть разделяется на фракции по температурам кипения. По плотности фракций, кипящих при одинаковой температуре, нефть классифицируют на легкую и тяжелую. Фракционный состав нефти предопределяет пути ее промышленной переработки.

Для переработки и использования нефти и нефтепродуктов большое значение имеют следующие свойства: температуры застывания, вспышки, воспламенения и самовоспламенения, взрывоопасность.

§ 1. Важнейшие нефтепродукты

Из нефти в процессе переработки получают топливо (жидкое и газообразное), смазочные масла и консистентные смазки, растворители, индивидуальные углеводороды — этилен, пропилен, метан, ацетилен, бензол, толуол, ксилол и др., твердые и полутвердые смеси углеводородов (парафин, вазелин, церезин), нефтяные битумы и пеки, технический углерод (сажу), нефтяные кислоты и их производные.

Жидкое топливо, получаемое нефтепереработкой, подразделяют на моторное и котельное. Моторное топливо, в свою очередь, делят на карбюраторное, реактивное и дизельное. Карбюраторное топливо включает в себя авиационные и автомобильные бензины, а также тракторное топливо — лигроины и керосины. Топливо для авиационных реактивных двигателей представляет собой фракции керосина различного состава или их смесь с бензиновыми фракциями (авиакеросины). Дизельное топливо включает в себя газойли, соляровые фракции, применяемые в поршневых двигателях внутреннего сгорания с зажиганием от сжатия. Котельное топливо сжигается в топках тепловозов, пароходов, тепловых электростанций, в промышленных печах и подразделяется на мазут топочный, топливо МП для мартеновских печей.

К газообразному топливу относят углеводородные сжиженные топливные газы, применяемые для коммунально-бытового обслуживания. Это смеси пропана и бутана в разных соотношениях.

Смазочные масла, предназначенные для обеспечения жидкостной смазки в различных машинах и механизмах, подразделяют в зависимости от применения на промышленные, турбинные, компрессорные, трансмиссионные, изоляционные, моторные. Специальные масла предназначены не для смазки, а для применения в качестве ра-

бочих жидкостей в тормозных смесях, в гидравлических устройствах, в пароструйных насосах, а также в трансформаторах, конденсаторах, маслonaполненных электрокабелях в качестве электроизолирующей среды. Названия этих масел отражают область их использования, например трансформаторное, конденсаторное и т. п.

Консистентные смазки представляют собой нефтяные масла, загущенные мылами, твердыми углеводородами и другими загустителями. Все смазки делят на два класса: универсальные и специальные. Смазки отличаются большим многообразием, их насчитывается свыше ста наименований.

Индивидуальные углеводороды, получаемые в результате переработки нефти и нефтяных газов, служат сырьем для производства полимеров и продуктов органического синтеза. Из них наиболее важны предельные — метан, этан, пропан, бутан и др.; непредельные — этилен, пропилен; ароматические — бензол, толуол, ксилолы. Помимо перечисленных индивидуальных углеводородов продуктами переработки нефти являются предельные углеводороды с большой молекулярной массой (C_{16} и выше) — парафины, церезины, применяемые в парфюмерной промышленности и в виде загустителей для консистентных смазок.

Нефтяные битумы, получаемые из тяжелых нефтяных остатков путем их окисления, используют для дорожного строительства, для получения кровельных материалов, для приготовления асфальтовых лаков и полиграфических красок и др.

Одним из главных продуктов переработки нефти является моторное топливо, которое включает авиационные и автомобильные бензины. Важное свойство бензина, характеризующее его способность противостоять преждевременному воспламенению в камере сгорания, — детонационная стойкость. Стук в двигателе указывает обычно на то, что произошло опережающее взрывное воспламенение и энергия израсходована бесполезно.

Детонационную характеристику бензина определяют в стандартном одноцилиндровом двигателе при переменном давлении и оценивают значением октанового числа. Октановое число (о. ч.) — условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная процентному (по объему) содержанию изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с *n*-гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытуемому бензину в стандартных условиях испытания. По эмпирической шкале, введенной в 1927 г., принимают октановое число для *n*-гептана, который очень легко детонирует, равным нулю, а для изооктана, обладающего высокой стойкостью к детонации, равным 100. Если, например, испытуемый бензин по детонационной стойкости оказался при испытаниях эквивалентным смеси, состоящей из 80% изооктана и 20% *n*-гептана, то его октановое число равно 80. Со времени введения шкалы были найдены эталоны, превосходящие по детонационной стойкости изооктан, и в настоящее время октановая шкала расширена до 120.

Определение октанового числа различных углеводородов показало, что в ряду алканов октановое число повышается по мере их разветвления и понижается с возрастанием длины углеводородной цепи. Октановое число алкенов выше, чем соответствующих алканов, и повышается по мере смещения двойной связи к центру молекул. У циклоалканов октановое число выше, чем у алканов. Наиболее высокими октановыми числами обладают ароматические углеводороды; так, например, октановое число *n*-пропилбензола равно 105, этилбензола — 104, толуола — 107.

Бензин, полученный в процессе прямой перегонки нефти, состоит в основном из алканов с октановым числом 50—70. Для повышения октанового числа осуществляют обработку, в результате которой углеводороды бензина изомеризуются с образованием более благоприятных структур, а также используют антидетонаторы — вещества, которые добавляют к бензинам в количестве не более 0,5% с целью значительного увеличения их детонационной стойкости.

В качестве антидетонатора впервые начали применять тетраэтилсвинец (ТЭС) $Pb(C_2H_5)_4$, промышленный выпуск которого начался в 1923 г. Применяют также и другие алкилы свинца, например тетраметилсвинец. К новым добавкам относятся карбонилы переходных металлов. Антидетонаторы, в частности ТЭС, применяют в смеси с этилбромидом, дибромэтаном, дихлорэтаном, монохлорнафталином (этиловая жидкость). Бензины с добавлением этиловой жидкости называются **э т и л р о в а н н ы м и**. Этиловая жидкость очень ядовита, и при обращении с ней и этилированными бензинами необходимо соблюдать специальные правила предосторожности.

§ 2. Первичная переработка нефти

Подготовка нефти к переработке. Сырая нефть содержит растворенные в ней газы, называемые попутными, воду, минеральные соли, различные механические примеси. Подготовка нефти к переработке сводится к выделению из нее этих включений и нейтрализации химически активных примесей.

Выделение из нефти попутных газов производится в газоотделителях путем уменьшения растворимости газов за счет снижения давления. Затем газы направляются для дальнейшей переработки на газобензиновый завод, где из них извлекают газовый бензин, этан, пропан, бутан. Окончательное отделение газов от нефти происходит в стабилизационных установках, где они отгоняются в специальных ректификационных колоннах.

В специальном подогревателе выделяют из нефти легкие бензиновые фракции, а затем, добавив в нее деэмульгатор, направляют в отстойные резервуары. Здесь происходит освобождение нефти от песка и глины и обезвоживание. В настоящее время для разрушения эмульсий и удаления воды применяют различные способы, в том числе термохимическую обработку под давлением. Более качественным способом

разрушения эмульсий является электрический способ, заключающийся в пропускании нефти между электродами, включенными в цепь переменного электрического тока высокого напряжения (30—45 тыс. В). При обезвоживании нефти происходит и удаление значительной части солей (обессоливание). Установки, служащие для удаления солей из нефти способом, сочетающим термохимическое отстаивание с обработкой эмульсии в электрическом поле, называются электрообессоливающими (ЭЛОУ).

Присутствующие в нефти химически активные примеси в виде серы, сероводорода, солей, кислот нейтрализуются с помощью растворов щелочей или аммиака. Этот процесс, имеющий целью предотвращение коррозии аппаратуры, называется защелачиванием нефти.

Кроме того, подготовка нефти к переработке включает сортировку и смешение нефтей для получения более равномерного по составу сырья.

Перегонка нефти. Первичная перегонка нефти — первый технологический процесс переработки нефти. Установки первичной переработки имеются на каждом нефтеперерабатывающем заводе.

Перегонка, или дистилляция, — это процесс разделения смеси взаимнорастворимых жидкостей на фракции, которые отличаются по температурам кипения как между собой, так и с исходной смесью. При перегонке смесь нагревается до кипения и частично испаряется; получают дистиллят и остаток, которые по составу отличаются от исходной смеси. На современных установках перегонка нефти проводится с применением однократного испарения. При однократном испарении низкокипящие фракции, перейдя в пары, остаются в аппарате и снижают парциальное давление испаряющихся высококипящих фракций, что дает возможность вести перегонку при более низких температурах.

При однократном испарении и последующей конденсации паров получают две фракции: легкую, в которой содержится больше низкокипящих компонентов, и тяжелую, в которой содержится меньше низкокипящих компонентов, чем в исходном сырье, т. е. при перегонке происходит обогащение одной фазы низкокипящими, а другой высококипящими компонентами. При этом достичь требуемого разделения компонентов нефти и получить конечные продукты, кипящие в заданных температурных интервалах, с помощью перегонки нельзя. В связи с этим после однократного испарения нефтяные пары подвергают ректификации.

Ректификация — диффузионный процесс разделения жидкостей, различающихся по температурам кипения, за счет противоточного многократного контактирования паров и жидкости.

На установках первичной перегонки нефти однократное испарение и ректификация, как правило, совмещаются. Для перегонки нефти используют одноступенчатые и двухступенчатые трубчатые установки.

Теплоту, необходимую для проведения процесса, получают в трубчатых печах.

Первичная перегонка нефти осуществляется на трубчатых установках. В зависимости от общей схемы нефтеперерабатывающего завода и свойств поступающей для переработки нефти перегонку ведут либо на атмосферных трубчатых установках (АТ), либо на установках, сочетающих атмосферную и вакуумную перегонку, — атмосферно-вакуумных трубчатых установках (АВТ).

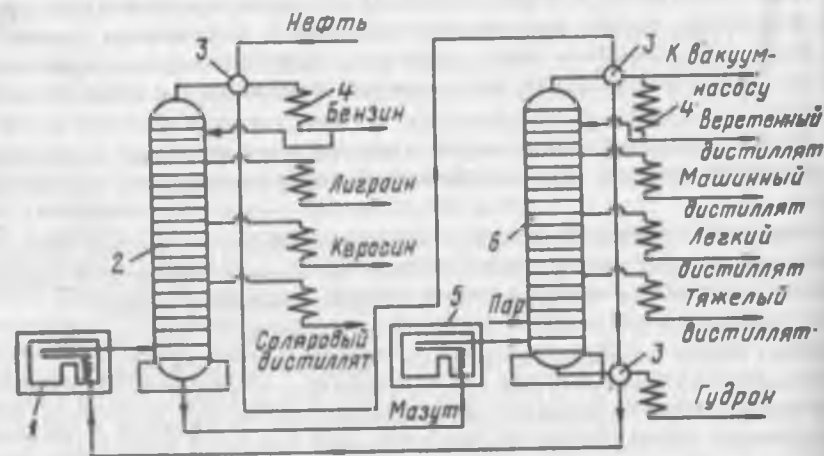


Рис. 16.1. Схема атмосферно-вакуумной установки для перегонки нефти:
1, 5 — трубчатые печи; 2, 6 — ректификационные колонны; 3 — теплообменники; 4 — конденсаторы

Нефть, как показано на рис. 16.1, подается на перегонку через теплообменники, где она нагревается до 170—175 °С теплотой продуктов перегонки (утилизация теплоты), и поступает в трубчатую печь 1. Нагретая до 350 °С нефть подается в испарительную часть колонны 2, работающей под атмосферным давлением. Здесь происходит так называемое однократное испарение нефти. При впуске в испаритель нефть, нагретая в трубчатой печи, мгновенно испаряется вследствие резкого снижения давления; при этом расходуется часть теплоты. Пары низкокипящих фракций устремляются вверх навстречу стекающей вниз жидкости — флегме, при соприкосновении с которой они охлаждаются и частично конденсируются. Жидкость при этом нагревается и из нее испаряются более летучие фракции, т. е. жидкость обогащается труднолетучими углеводородами, а пары — легколетучими. По высоте колонны отбираются дистилляты различного состава в строго определенных интервалах температур. Так, при 300—350 °С конденсируется и отбирается соляровое масло, при 200—300 °С — керосин, при 160—200 °С — лигроиновая фракция. Из верхней части колонны выводятся пары бензина, которые охлаждаются и конденсируются в

теплообменниках 3 и 4. Часть жидкого бензина подают на орошение колонны 2. В ее нижней части собирается мазут, который подвергают дальнейшей перегонке для получения из него смазочных масел во второй ректификационной колонне 6, работающей под вакуумом. При перегонке мазута вакуум применяется с целью предотвращения расщепления углеводородов под воздействием высоких температур. Предварительно мазут направляют во вторую трубчатую печь 5, где он нагревается до 400—420 °С. Образовавшиеся пары поступают в ректификационную колонну 6, в которой поддерживается остаточное давление 5,3—8,0 кПа. Стекающая вниз по колонне неиспарившаяся жидкость продувается острым водяным паром для облегчения условий испарения легких компонентов и для снижения температуры в нижней части колонны. Ассортимент продуктов вакуумной перегонки мазута зависит от варианта переработки — масляной или топливной. По масляной схеме получают несколько фракций — легкий, средний и тяжелый масляные дистилляты; по топливной схеме получают одну фракцию, называемую вакуумным газойлем, используемым как сырье каталитического крекинга или гидрокрекинга. Дистилляты, получаемые по первой схеме, подвергают специальной очистке и затем смешивают в различных соотношениях для получения тех или иных сортов масел. Из нижней части колонны выводится гудрон — остаток перегонки нефти. Гудрон используется как сырье для термического крекинга, коксования, производства битума и высоковязких масел.

Выход продукции на установках прямой перегонки зависит от состава исходной нефти и от технологической схемы установки. На одном и том же заводе из одинакового сырья на разных перегонных установках получают различное количество товарных продуктов.

§ 3. Деструктивная переработка нефти

В результате первичной перегонки нефти из нее в виде отдельных фракций удается выделить вещества, которые в ней уже присутствовали. Применение деструктивных методов переработки нефти позволяет получать новые вещества, являющиеся товарными продуктами, необходимыми в различных отраслях народного хозяйства.

Термические процессы

Первоначально получили развитие термические процессы переработки нефти — процессы расщепления углеводородов под влиянием теплового воздействия. В зависимости от условий и назначения процессы термической переработки подразделяют на термический крекинг, пиролиз, коксование.

Кинетика и механизм термических процессов. Нефть состоит из большого числа индивидуальных углеводородов, и реакции компонентов нефтяного сырья при высоких температурах чрезвычайно многообразны. Наряду с термическим распадом молекул осуществляются

реакции синтеза и частично изомеризации, причем многие из этих реакций обратимы. Применение законов химической термодинамики дает возможность определить вероятность протекания реакции, максимальную степень превращения и равновесный состав продуктов.

Зависимость от температуры изменения свободной энергии образования некоторых углеводородов показана на рис. 16.2. Как видно из рисунка, термодинамическая стабильность углеводородов (за исключением ацетилена C_2H_2) снижается с повышением температуры, а в гомологическом ряду она падает с ростом молекулярной массы. При высокой температуре арены значительно более устойчивы, чем алканы и циклоалканы. В настоящее время для описания термических реакций углеводородов принят радикально-цепной механизм, который складывается из трех стадий: инициирование цепи, продолжение цепн, обрыв цепи.

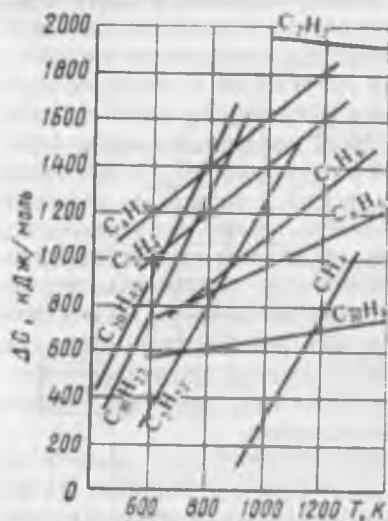


Рис. 16.2. Температурная зависимость энергии Гиббса образования углеводородов из простых веществ

Инициирование цепи. Распад углеводородов на радикалы (иницирование цепи) осуществляется преимущественно по связи $C-C$; разрыва $C-H$ -связи не происходит, так как для этого требуется значительно больше энергии: энергия $C-C$ -связи 360 кДж/моль, энергия $C-H$ -связи 412 кДж/моль. Связи $C-C$ в циклоалканах несколько менее прочны, чем в нормальных алканах. В аренах связи $C-H$ и $C-C$ прочнее, чем

в алканах, а связи, сопряженные с ароматическим кольцом, ослаблены. Сопряжение с кольцом понижает прочность связи примерно в такой же мере, как и сопряжение с двойной связью.

Реакции радикалов (продолжение цепи). Ненасыщенные соединения со свободной валентной связью, не распадающиеся мгновенно на более устойчивые соединения, называются свободными радикалами. Радикалы обладают высокой реакционной способностью и вступают в различные реакции с очень большой скоростью. Свободные радикалы, сталкиваясь с молекулами исходного сырья, продолжают цепную реакцию образования новых радикалов. Время жизни свободных радикалов очень мало, порядка 10^{-3} — 10^{-4} с. Основная масса продуктов реакции получается в результате развития именно цепной реакции через свободные радикалы, а не в результате разрыва углеродной цепи.

Различают следующие реакции радикалов:

1) замещение



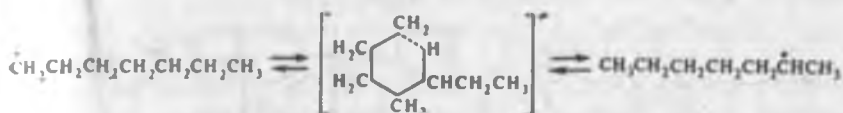
2) распад радикалов с образованием ненасыщенных молекул и новых свободных радикалов



3) присоединение радикалов по кратной связи



4) изомеризация (предполагают, что изомеризация протекает через циклическое переходное состояние)



Обрыв цепи. При достижении равновесия вероятность встречи свободных радикалов друг с другом становится не меньшей, чем вероятность их соударения с молекулами исходного сырья. Взаимодействие двух свободных радикалов приводит к обрыву цепи, так как при этом образуется стабильный углеводород:



Для реакций термического разложения применимы кинетические уравнения первого порядка. Однако четкое математическое описание всего комплекса термических реакций не представляется пока возможным, поскольку термическое разложение даже простейших углеводородов включает множество элементарных актов, и, кроме того, на кинетику цепной реакции оказывают влияние продукты реакции.

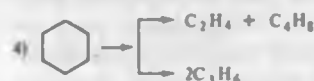
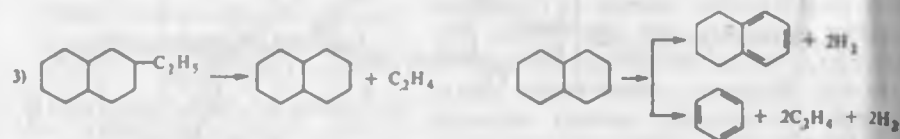
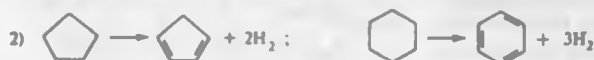
Ниже рассмотрены термические превращения углеводородов в газовой фазе. Согласно рис. 16.2 углеводороды по термической стабильности при высокой температуре можно расположить в следующем порядке: алканы — циклоалканы — алкены — арены.

Превращение алканов. Разрыв цепи нормальных углеводородов обычно происходит в середине с образованием насыщенного и ненасыщенного углеводородов; параллельно может происходить дегидрирование:



Превращение циклоалканов. Термодинамически наиболее характерны следующие типы реакций: 1) деалкилирование, или укорочение, боковых парафиновых цепей; 2) дегидрирование кольца с образова-

нием циклоалкенов и ароматических углеводородов; 3) частичная или полная дециклизация полициклических углеводородов после деалкилирования; 4) распад моноциклических углеводородов на алкены и алканы:

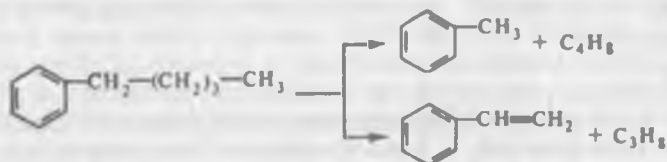


Превращение алкенов. Алкены отсутствуют в сырье для крекинга, но образуются при термическом разложении углеводородов других классов, и их термические превращения определяют состав конечных продуктов крекинга. Разложение алкенов может протекать в различных направлениях:



Высшие алкены по термической устойчивости приближаются к высшим алканам.

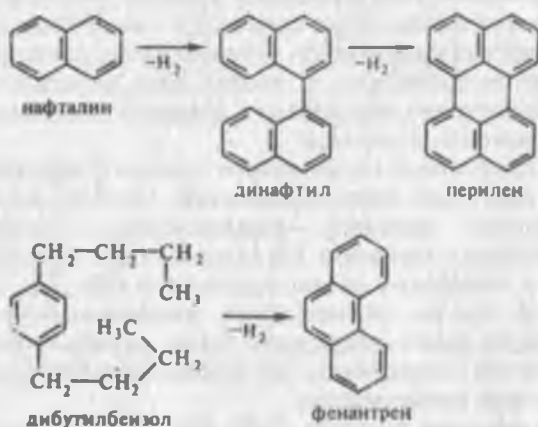
Превращение аренов. Арены наиболее термически устойчивы. Их термическая стабильность сильно изменяется в зависимости от строения. Арены с длинными боковыми цепями способны деалкилироваться:



В условиях термических процессов незамещенные арены подвергаются дегидроконденсации и уплотнению по цепному механизму. Бензол конденсируется по схеме



Развитие реакций конденсации разнообразных циклических углеводородов в конечном итоге приводит к образованию карбоидов (кокса). Постепенное увеличение молекулярной массы, повышение содержания углерода и потерю водорода в результате конденсации ароматических структур можно проиллюстрировать следующими схемами:



Если целью процесса не является получение нефтяного кокса, то реакции коксообразования весьма нежелательны.

На основании рассмотрения химических превращений углеводородов различного строения в условиях термических процессов можно сделать вывод, что для деструктивной переработки нефтяного сырья характерны следующие основные реакции: деалкилирование, полимеризация, циклизация алкенов, дециклизация циклоалканов, деструктивная конденсация алкенов, конденсация аренов, реакции глубокого уплотнения до кокса. От преобладания и глубины протекания того или иного типа превращений углеводородов сырья и зависит качественный и количественный состав целевых продуктов.

Термический крекинг. Термический крекинг осуществляется при 470—540 °С под давлением 2—7 МПа. Термическое разложение углеводородов начинается при 380—400 °С. С увеличением температуры скорость крекинга сильно увеличивается, поскольку процесс протекает в кинетической области. Повышение температуры крекинга при постоянных давлении и степени превращения сырья приводит к увеличению содержания в продуктах легких компонентов, к снижению выхода тяжелых фракций и кокса. Выход газа при этом заметно увеличивается, причем растет содержание в нем непредельных углеводородов.

При росте давления повышается температура кипения сырья и продуктов крекинга. Изменением давления можно влиять на фазовое состояние в зоне крекинга и проводить крекинг в паровой, жидкой и смешанной фазах. В паровой фазе обычно проводится крекинг бензина, керосино-газойлевых фракций. При парофазном крекинге давление существенно влияет на состав продуктов крекинга, поскольку при повышении давления увеличивается скорость протекания вторичных реакций — полимеризации и гидрирования непредельных углеводородов, конденсации ароматических углеводородов и ряда других. При этом уменьшается выход газа.

Влияние давления на жидкофазный крекинг тяжелых видов сырья (мазута, гудрона) невелико. При крекинге в смешанной фазе давление способствует гомогенизации сырья — газ частично растворяется в жидкости, уменьшая ее плотность, а газовая фаза уплотняется. Следует отметить, что применение повышенных давлений позволяет уменьшить размеры реакционных аппаратов.

Основными продуктами термического крекинга являются углеводородный газ — сырье для нефтехимического синтеза, крекинг-бензин, керосино-газойлевая фракция, термогазойль и крекинг-остаток. Бензины термического крекинга характеризуются низкой химической стабильностью и невысоким октановым числом (66—68). По детонационной стойкости они не соответствуют современным требованиям к горючему автомобильных двигателей. Для использования крекинг-бензина в качестве компонента автомобильного бензина необходима его дополнительная стабилизация.

Керосино-газойлевая фракция (200—250 °C) является ценным компонентом флотского мазута. После гидроочистки газойль может использоваться как компонент дизельного топлива.

Термогазойль — сырье для производства технического углерода.

Крекинг-остаток (выше 350 °C) используется в качестве котельного топлива для теплоэлектростанций, морских судов, печей промышленных предприятий. Качество крекинг-остатка как котельного топлива выше, чем качество прямогонного мазута. Крекинг-остаток характеризуется более высокой теплотой сгорания, более низкими температурой застывания и вязкостью, что особенно важно, так как облегчает условия его транспортировки как котельного топлива по системе подводящих трубопроводов и распыл в форсунках.

С целью получения максимального выхода крекинг-остатка — маловязкого котельного топлива — некоторые установки нефтеперерабатывающих заводов реконструированы и работают в режиме легкого крекинга — висбрекинга.

Термическому крекингу подвергают различные виды сырья: от легкого прямогонного бензина до гудрона и тяжелых фракций вторичного происхождения, получаемых при каталитическом крекинге и коксовании. Технологическая схема процесса зависит от вида перерабатываемого сырья. Общим для всех установок термического крекинга является наличие трубчатой печи, предназначенной не только для

нагревания и частичного или полного испарения сырья, но и для проведения в ней химических превращений. В этом ее отличие от печей перегонных установок. Общий вид и устройство различных типов трубчатых печей схематически показаны на рис. 16.3. Под воздействием высокой температуры и давления крекинг нефтяного сырья происходит непосредственно в трубках змеевиков. Сравнительно небольшой диаметр трубок обеспечивает быстрый вывод образовавшейся парожидкостной смеси из взрыво- и пожароопасной высокотемпературной зоны крекинга. В целях обеспечения требуемой степени пре-

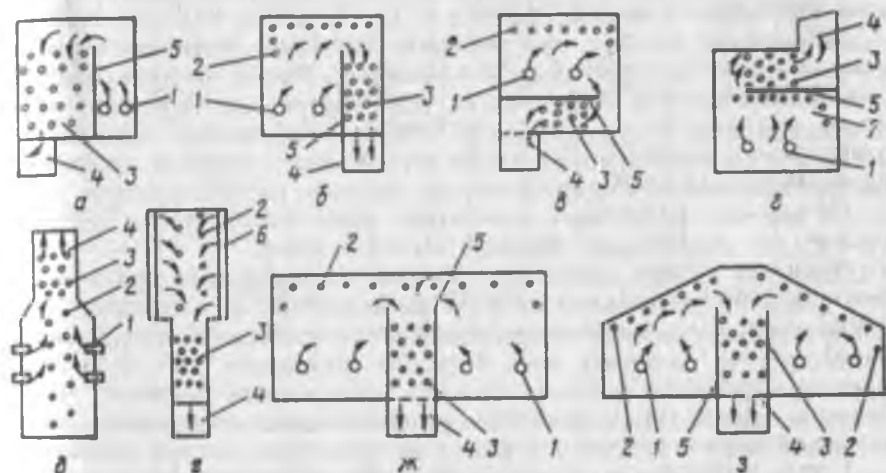


Рис. 16.3. Основные типы трубчатых печей:

а — конвекционная; однокамерные с различным расположением конвекционной камеры: б — боковой, в — нижним, г — верхним, д — вертикальная цилиндрическая, е — беспламенного горения; двухкамерные двухпоточные: ж — с горизонтальным сводом, з — с наклонным сводом; 1 — горелки (форсунки); 2 — радиантный змеевик; 3 — конвекционный змеевик; 4 — дымоход; 5 — перевальная стенка; 6 — панельные горелки

вращения на большинстве установок предусматриваются специальные камеры, в которых используется теплота продуктов крекинга, выходящих из печи. Вследствие довольно большого объема камеры продукты могут долго (до 100 с) находиться в ней, и это способствует углублению крекинга.

На современных установках термического крекинга, как правило, применяется рециркуляция.

Пиролиз. Пиролиз — наиболее жесткий процесс термической переработки нефти. Он проводится при 700—1000 °С и давлении, близком к атмосферному, и предназначается для получения высокоценных низших алкенов (олефиновых углеводородов) — сырья нефтехимического синтеза.

Наилучшим видом сырья для получения алкенов в процессе пиролиза являются алканы. При расщеплении нормальных алканов имеют

Экономические показатели установок замедленного коксования и коксования в кипящем слое приблизительно одинаковы. Достоинством замедленного коксования является больший выход кокса.

Термокаталитические процессы

До 1940 г. для деструктивной переработки нефтяного сырья применялись исключительно термические методы. В настоящее время 90% нефти перерабатывается с использованием термокаталитических процессов, таких, как каталитический крекинг, риформинг, гидрогенолиз сернистых соединений и др. Применение катализаторов в процессах нефтепереработки позволило резко увеличить выход из нефти ценных продуктов и повысить их качество и, кроме того, вырабатывать значительное количество ароматических углеводородов для нужд химической промышленности. Каталитические процессы менее энергоемки по сравнению с термическими, протекают с большей скоростью при более низких температурах и давлениях. Первоначальное развитие и промышленное применение получил каталитический крекинг.

Каталитический крекинг. Первыми катализаторами каталитического крекинга были природные глины — аморфные алюмосиликаты ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$). Эти катализаторы термически малоустойчивы и дают невысокий выход бензина — не выше 20—30%.

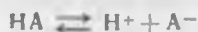
В настоящее время природные алюмосиликаты практически полностью вытеснены синтетическими кристаллическими алюмосиликатными катализаторами, содержащими в своем составе цеолиты (5—20%). Использование цеолитсодержащих катализаторов позволило увеличить выход бензина до 45—50% без ухудшения других показателей процесса.

Катализаторы каталитического крекинга должны обладать высокой механической прочностью, устойчивостью к истиранию, к действию водяного пара, высокой температуры и резким ее изменениям.

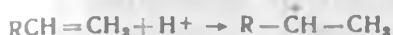
Особенностью катализаторов каталитического крекинга является их быстрая дезактивация. Поры катализатора закоксовываются через 10—15 мин работы. Поэтому необходимо чередовать крекинг с регенерацией катализатора, которая заключается в выжигании кокса и смолистых отложений с поверхности катализатора воздухом при 540—580 °C. Для предохранения катализатора от местных перегревов воздух при этом разбавляют инертными газами.

Реакции углеводородов на катализаторах каталитического крекинга протекают по цепному карбокатионному механизму. Наряду с крекингом углеводороды в условиях процесса вступают в реакции алкилирования, деалкилирования, изомеризации, полимеризации, гидрирования.

Механизм каталитического крекинга можно представить в виде цепных реакций. Зарождение цепи происходит под действием иона водорода катализатора:



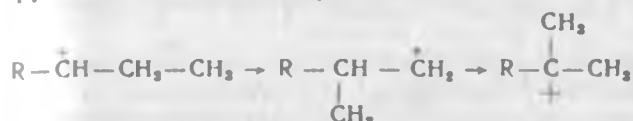
где НА — условное изображение алюмосиликатного катализатора в виде кислоты. Ионы карбония легче всего образуются при взаимодействии протона катализатора с алкенами:



Этот механизм реакции доказан опытами с мечеными атомами (дейтерием).

Для ионов карбония наиболее характерны следующие превращения.

1. Перегруппировка в молекуле атомов водорода или метильных групп (скелетная изомеризация):



2. Взаимодействие с нейтральными молекулами с образованием новых ионов карбония:



3. Распад карбоний-иона с большим числом углеродных атомов:



Развитие цепи идет по линии разнообразных превращений ионов карбония и водородного обмена с нейтральными молекулами. Обрыв цепи происходит в результате реакции между ионом карбония (катионом) и анионом алюмосиликата:



Катализатор в конечном итоге восстанавливает свой химический состав, и процесс может начинаться снова.

Механизм каталитического крекинга значительно отличается от механизма термического крекинга, что обусловлено как специфичностью действия катализатора, так и кинетическими факторами. Основные особенности механизма каталитического крекинга следующие.

1. Последовательность, в соответствии с которой различные классы углеводородов вступают в реакции каталитического крекинга, иная, чем при термическом крекинге. Ниже приведены ряды основных групп углеводородов по убыванию их склонности к превращениям при термическом и каталитическом крекинге:

термический крекинг:

алканы > циклоалканы > алкены > алкилированные арены

каталитический крекинг:

алкены > арены с большим числом боковых цепей > циклоалканы > алканы

Указанная последовательность объясняется избирательностью адсорбции различных углеводородов на поверхности катализатора. В первую очередь на катализаторе адсорбируются ненасыщенные, богатые энергией соединения: диалкены, алкены, арены; наименьшей адсорбционной способностью обладают алканы. Ускорение реакций крекинга в присутствии катализаторов для алкенов и аренов в сотни и даже тысячи раз превышает ускорение расщепления алканов. Селективная адсорбция обуславливает ступенчатый последовательный ход процесса, при котором углеводороды, сильно сорбируемые катализатором, тормозят расщепление слабо сорбируемых веществ. При термическом же крекинге все компоненты сырья претерпевают превращения одновременно.

2. Развитие процессов перераспределения или диспропорционирования водорода. Молекулы углеводородов, адсорбированные на катализаторе, склонны дегидрироваться, что приводит к увеличению ненасыщенности и, как следствие, к более прочной адсорбции на катализаторе. В результате вновь образовавшиеся алкены начинают полимеризоваться и превращаться в конечный продукт процесса — кокс. При этом водород, теряемый молекулами, адсорбированными на катализаторе, насыщает различные осколки молекул и прежде всего изомеризованные алкены. Итак, одни молекулы теряют водород, другие насыщаются им, в чем и состоит процесс диспропорционирования. Постепенно все активные центры катализатора закрываются коксом, что влечет за собой необходимость восстановления его активности (регенерации катализатора). Кокс — неизбежный продукт основного каталитического процесса; при термическом же крекинге кокс образуется в результате вторичных химических превращений и является продуктом побочных высокотемпературных реакций конденсации.

3. Значительное развитие реакций изомеризации. В результате изомеризации ненасыщенных осколков и дальнейшего насыщения их водородом в продуктах крекинга накапливаются изоалкены, в частности для крекинг-газа характерно высокое содержание изобутана.

Особенности механизма каталитического крекинга резко сказываются на составе и свойствах конечных продуктов. Так, в газе меньше низкомолекулярных компонентов, но больше изобутана. Бензины обогащаются изоалканами и ароматическими углеводородами.

Основными преимуществами каталитического крекинга перед термическим являются более высокая скорость реакций в присутствии катализатора и большая ценность получаемых продуктов.

В табл. 16.2 приведена сравнительная характеристика процессов каталитического и термического крекинга.

Каталитический крекинг осуществляют на установках с движущимся шариковым катализатором и с пылевидным или микросферическим катализатором в кипящем слое.

На рис. 16.4 приведена технологическая схема с движущимся шариковым цеолитсодержащим катализатором.

Таблица 16.2. Сравнительная оценка процессов термического и каталитического крекинга

Условия процесса	Термический крекинг	Каталитический крекинг
Температура, °С	470—540	450—525
Давление, МПа	2,0—2,7	0,06—0,14
Характеристика продуктов:		
газ	В основном фракция C_1-C_2	В основном фракция C_3-C_4
бензин	Содержит значительное количество алканов нормального строения, алкенов и диенов, октановое число 66—68	Содержит много разветвленных алканов и аренов, октановое число 78—85

Широкое распространение получили установки каталитического крекинга в кипящем слое. Катализатор, применяемый для этих целей, изготавливают в виде мелких шариков (20—80 мкм) или частиц неправильной формы (12—120 мкм). Технологическая схема установки приведена на рис. 16.5.

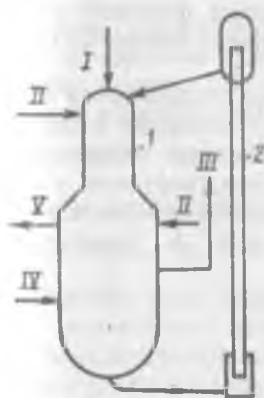


Рис. 16.4. Технологическая схема установки с движущимся катализатором:

1 — совмещенный реактор-регенератор; 2 — пневмотранспорт; потоки: I — сырье, II — водяной пар, III — дымовые газы, IV — воздух, V — продукты реакции

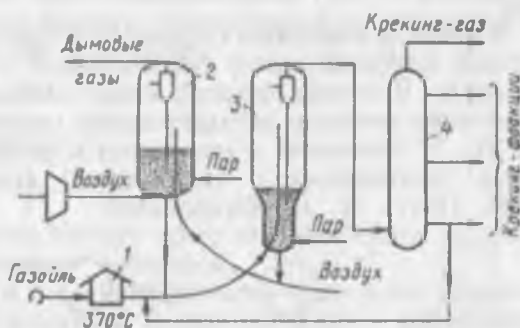


Рис. 16.5. Схема каталитического крекинга в pseudoboiling слое:

1 — трубчатая печь; 2 — регенератор с pseudoboiling слоем твердой фазы; 3 — реактор с восходящим потоком; 4 — ректификационная колонна

Сырье нагревается в печи 1, смешивается с рециркулятом и подается в подъемный стояк катализаторопровода, по которому катализатор, сырье и рециркулят поступают в реактор 3. Процесс кре-

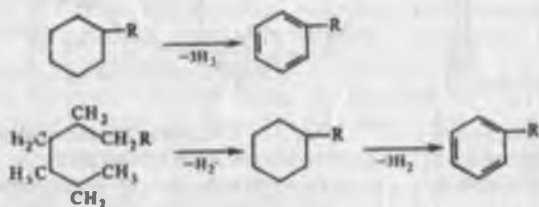
кирования начинается еще в стояке и заканчивается в кипящем слое реактора. Пары продуктов реакции и водяной пар, подаваемый в отпарную зону, уходят через верхний штуцер реактора и поступают в нижнюю часть ректификационной колонны 4. С верха колонны отводятся газ, водяные пары и пары бензина. С низа колонны насосом в реактор откачивается тяжелый газойль со взвешенной в нем катализаторной пылью.

Катализатор из кипящего слоя реактора медленно опускается в отпарную зону, куда подают водяной пар, с помощью которого с поверхности удаляются пары нефтепродуктов. Далее катализатор поступает в катализаторопровод, откуда воздушный поток поднимает его в регенератор 2. Основная часть воздуха для выжига кокса подается непосредственно в регенератор. Для съема избыточной теплоты в змеевики регенератора подводят пар или воду. Дымовые газы, образовавшиеся при выжиге кокса, отводят сверху и направляют в котел-утилизатор, а затем в электрофильтр для улавливания катализаторной пыли.

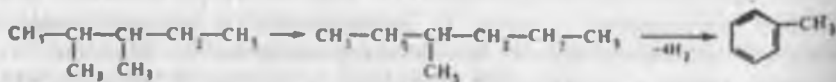
Для увеличения средней скорости движения катализатора может быть применен реактор с восходящим или полусквозным потоком катализатора.

Каталитический риформинг. Каталитический риформинг используют для повышения октанового числа бензиновых фракций и для получения аренов, являющихся ценным сырьем нефтехимического синтеза.

В процессе риформинга молекулы углеводородов подвергаются перестройке (реформируются) без изменения числа углеродных атомов в молекуле. В основе процесса лежат реакции, открытые и изученные советскими учеными: дегидрирование циклоалканов (нафтенов) в арены (Н. Д. Зелинский и его школа) и дегидроциклизация (дегидрирование, сопряженное с циклизацией) алканов (Б. А. Казанский, А. Ф. Платз, Б. Л. Молдавский):



Если исходный алкан содержит менее шести атомов углерода в основной цепи, то ароматизации предшествует изомеризация алкана с удлинением основной цепи:

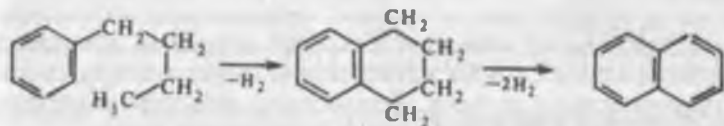


При объяснении механизма дегидроциклизации предполагают два пути:



В результате этих реакций происходит дегидрирование циклоалканов с образованием ароматических углеводородов, выход которых растёт с повышением температуры и снижением давления. В процессе риформинга ароматизация циклоалканов является наиболее желательной реакцией.

Дегидроциклизация алкилароматических углеводородов ведет к образованию конденсированных ароматических систем:



Кроме рассмотренных целевых реакций при риформинге протекают и побочные процессы, часто нежелательные. Так, в некоторой степени происходит крекинг высших углеводородов с образованием низших газообразных алкенов и алканов:



и затем гидрирование алкенов:



Поэтому газы риформинга состоят почти исключительно из алканов, значительно разбавленных водородом.

Нежелательной является и реакция дегидроконденсации ароматических углеводородов с образованием полициклических и конденсированных соединений, которая приводит к значительному закоксуыванию катализатора. Поскольку реакция дегидроконденсации обратимая, проведение риформинга под давлением водорода предотвращает выделение кокса и удлиняет срок службы катализатора. Одним из первых процессов каталитического риформинга был освоен так называемый гидроформинг, который осуществляется под давлением водорода 1,5—2,5 МПа в присутствии алюмомолибденового катализатора при 480—550 °С.

В промышленности для риформинга применяют платиновые (носитель — оксид алюминия, промотированный фтором или хлором; алюмосиликат; цеолит и др.) или полиметаллические катализаторы, содержащие кроме платины другие металлы: рений, иридий, кадмий,

свинец, палладий, германий (носители те же). В качестве промоторов, увеличивающих активность, селективность и термическую стабильность, предложены также редкие элементы — иттрий и церий.

Наиболее широкое распространение получил алюмоплатиновый катализатор, а сам процесс риформинга на этом катализаторе известен под названием платформинга. Содержание платины в катализаторе составляет 0,3—0,65 %. Повышение содержания платины повышает активность катализатора и приводит к увеличению октанового числа бензина. Факторами, ограничивающими содержание платины в катализаторе, являются ускорение реакций деметилирования и расщепления циклоалканов, уменьшающих выход бензина, а также ее высокая стоимость.

Катализаторы платформинга могут стабильно работать без регенерации от 6 месяцев до 1 года, но проявляют высокую чувствительность к сернистым и азотистым соединениям, примесям свинца и мышьяка. Нежелательной примесью в сырье является влага, которая вступает во взаимодействие с хлором катализатора. Образующийся при этом хлороводород вызывает сильную коррозию оборудования. Для продления срока службы катализатора сырье платформинга подвергают гидроочистке и осушке. Регенерация дезактивированного катализатора осуществляется медленным выжиганием кокса.

Полиметаллические катализаторы обладают стабильностью биметаллических и характеризуются большей селективностью и эффективностью. Стабильность катализатора повышается при добавке редкоземельных элементов, обеспечивающих высокую дисперсность платины. Разработаны катализаторы, менее требовательные к содержанию в сырье влаги, соединений серы и азота.

Основными продуктами процесса являются водородсодержащий газ и жидкая фракция — риформат. Водород используют частично для восполнения потерь циркулирующего водородсодержащего газа. Большая же часть его направляется на установки гидрокрекинга и гидроочистки нефтепродуктов. Выход водорода с концентрацией 90% в процессе платформинга составляет 0,7—1,5%.

Риформат используют как высокооктановый компонент автомобильных бензинов (октановое число 95) или направляют на выделение аренов. Из бензинов каталитического риформинга можно выделить индивидуальные арены: бензол, толуол, этилбензол, все изомеры ксилолов, нафталин, псевдокумол и некоторые другие продукты, используемые в органическом синтезе. Для выделения углеводородов применяют экстракцию.

Платформинг осуществляют при 470—540 °С и давлении 2—4 МПа в среде водородсодержащего газа. Основные реакции риформинга обратимы и эндотермичны, и в целом процесс каталитического риформинга также эндотермичен. Следовательно, в реакторе при проведении процесса с неподвижным слоем катализатора температура по ходу потока понижается. Понижение температуры ведет к уменьшению равновесных степеней превращения и скорости реакций. Для обеспечения

Таблица 16.3. Показатели работы установки риформинга по схеме с тремя реакторами

Показатели работы установки	Реактор		
	1	2	3
Температура, °С:			
на входе	502	502	502
на выходе	433	472	496
Падение температуры, °С	69	31	6
Количество катализатора, % от общей загрузки	15	35	50
Октановое число	65,5	79,5	90,0
Основные реакции	Дегидрогенизация, дегидроизомеризация	Дегидрогенизация, дегидроизомеризация, гидрокрекинг, дегидроциклизация	Гидрокрекинг, дегидроциклизация

оптимальных условий ведения процесса его осуществляют в трех последовательно соединенных реакторах с предварительным подогревом исходной смеси на входе в каждый из них. Поскольку реакции дегидрогенизации эндотермичны, реакционная смесь быстро охлаждается. В первом по направлению сырьевого потока реакторе количество катализатора должно быть гораздо меньше, чем в остальных, так как ввиду большой концентрации реагентов реакции протекают в нем чрезвычайно быстро и поглощение теплоты наиболее велико. Количество катализатора в процентах от общей его загрузки между реакторами распределяется в отношении 15 : 35 : 50. Изменение температуры в последнем реакторе, содержащем до половины общего количества катализатора, самое незначительное, поскольку увеличивается выход продуктов гидрокрекинга, сопровождающегося выделением теплоты. В табл. 16.3 приведены условия работы установок риформинга по схеме с тремя реакторами. Процесс осуществляют также на циклических установках с регенерацией и на установках с движущимся катализатором, непрерывно регенерируемым в специальном аппарате.

§ 4. Очистка нефтепродуктов

Нефтепродукты в большинстве случаев не являются готовым товарным продуктом, так как содержат всевозможные примеси, присутствие которых обуславливает нестабильность их свойств, делает их некондиционными.

Для удаления нежелательных примесей применяют химические и физико-химические методы очистки: обработку щелочью и серной кис-

лотой, карбамидную депарафинизацию, адсорбцию, каталитическую очистку, экстракцию и другие методы.

Щелочная очистка. Щелочная очистка (защелачивание) предназначена для удаления из нефтепродуктов кислых (нафтеновые и жирные кислоты, фенолы) и сернистых соединений (H_2S , меркаптаны).

Свободные кислоты вступают в реакцию со щелочью с образованием солей (мыла):



Фенол взаимодействуют со щелочью с образованием фенолятов:



Сероводород реагирует с образованием кислых и средних солей:

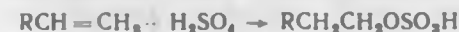


Меркаптаны дают при взаимодействии со щелочью меркаптиты:



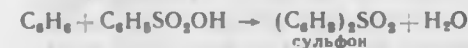
При проведении щелочной очистки трудности вызывало окончательное удаление влаги из очищенного дистиллята. Введение в схему электроосадителя значительно улучшило степень осушки. К недостаткам щелочной очистки следует отнести безвозвратную потерю дорогого реагента и образование трудноутилизируемых сернисто-щелочных стоков.

Сернокислотная очистка. Этот способ применяется для удаления из нефтепродуктов алкенов, аренов, смолистых, азотистых и отчасти сернистых соединений. С алкенами серная кислота образует кислые и средние эфиры:



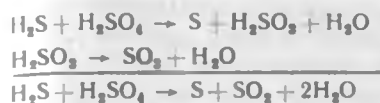
Кислые эфиры растворяются в серной кислоте, а средние — в очищенном продукте, поэтому их образование нежелательно.

Арены сульфированы только концентрированной серной кислотой, взятой в избытке. В результате образуются сульфокислоты и сульфон, растворимые в серной кислоте:



Смолистые вещества, как правило, полностью переходят в кислый гудрон, представляющий собой отработанную кислоту с растворенными в ней продуктами реакций.

Сероводород окисляется с образованием элементарной серы и диоксида серы:



Меркантаны с серной кислотой образуют дисульфиды и диоксид серы:



Сернокислотной очистке присущи недостатки: громоздкость оборудования, большое количество реагентов и др.

Адсорбционная и каталитическая очистка. Адсорбционная очистка служит для удаления непредельных углеводородов из ароматических, для освобождения светлых нефтепродуктов от смолистых, асфальтеновых и других нежелательных соединений. В качестве адсорбентов используют естественные глины, силикагели, алюмогели, активированный уголь, синтетические алюмосиликаты и другие твердые вещества.

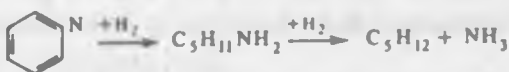
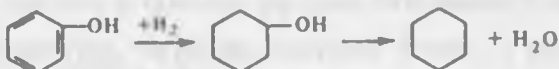
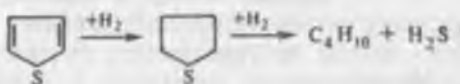
Каталитическая очистка применяется для повышения качества нефтепродуктов, полученных при первичной перегонке и вторичных процессах нефтепереработки. В промышленной практике распространены следующие методы очистки с применением катализаторов: очистки от сернистых, азотистых, кислородных, металлоорганических соединений в присутствии алюмокобальтмолибденовых и алюмоникельмолибденовых катализаторов под давлением водорода (гидроочистка), очистка от непредельных углеводородов с использованием синтетических алюмосиликатов (тритинг); очистка от сернистых соединений с помощью природных бокситов и алюмосиликатов; каталитическая демеркаптанизация (процесс Мерокс). Процесс Мерокс в последние годы получил широкое применение в СССР и за рубежом. Демеркаптанизация осуществляется на специальном катализаторе в щелочной среде:



Катализатор процесса Мерокс чувствителен к сероводороду, поэтому необходима предварительная этаноламиновая или щелочная очистка сырья.

Гидроочистка. Гидроочистке подвергают почти все нефтяные топлива, как прямогонные, так и вторичного происхождения: бензин, керосин, реактивное и дизельное топливо, вакуумный газойль. Процесс гидроочистки применяют для облагораживания компонентов смазочных масел и парафинов.

Преобразования сернистых, кислородных и азотистых соединений при гидроочистке можно проиллюстрировать следующими примерами:



При гидроочистке одновременно происходит также гидрирование нестабильных непредельных углеводородов до соответствующих предельных.

Очистка с помощью селективных растворителей. Этот метод очистки наиболее широко применяется в производстве смазочных масел. В качестве селективных растворителей в промышленности используют жидкий диоксид серы, нитробензол, фурфурол, фенол, крезол, дихлорэтан, карбамид, пропиленкарбонат и др.

При селективной очистке растворители поглощают нежелательные компоненты, не затрагивая совсем или растворяя лишь в незначительной степени основные компоненты нефтепродуктов, или, наоборот, хорошо растворяют углеводороды, а незначительные примеси осаждаются из раствора и легко отделяются.

Применяемые методы экстракции с использованием селективных растворителей подразделяют на однократные, многократные, периодические и противоточные. Наиболее эффективен противоточный метод, при котором очищаемый продукт непрерывно движется навстречу растворителю.

Адсорбционные методы. Для удаления сероводорода наибольшее распространение получила очистка этаноламинами, фенолятами, фосфатами. В основе этих методов лежат следующие обратимые реакции:



Для избирательной очистки от сероводорода газов, содержащих оксид и диоксид углерода, применяют мышьяково-содовый метод.

§ 5. Охрана окружающей среды при нефтепереработке

Общая масса углеводородов нефти, попадающих ежегодно в океан, оценивается в 5—10 млн. т. Статистические данные указывают на то, что основная доля загрязнений приходится на транспортирование

нефти. Например, при ее транспортировании в океанических танкерах операции погрузки, разгрузки, очистки танков, загрузки балласта сопровождаются большой потерей нефти.

Загрязнение океана нефтепродуктами происходит не только во время ее транспортирования. Реки и городские стоки вносят примерно такой же вклад в его загрязнение.

Еще больше углеводородов нефти попадает в атмосферу в результате испарения и неполного сгорания топлива. При нефтепереработке и сгорании нефти низкого качества, которая используется в печах и бойлерах перегонных заводов, в атмосферу выбрасываются такие соединения, как сероводород, меркаптаны, оксид углерода, оксиды азота, а также твердые частицы, образующиеся в процессе каталитического крекинга при регенерации катализатора. При очистке нефтепродуктов происходит утечка углеводородов из щелей в клапанах и грубопроводах, в реакторах и резервуарах для хранения; большое количество вредных веществ выносится сточными водами. Небезызвестно, что выхлопные газы автомобилей также являются источником загрязнения воздуха (оксид углерода, углеводороды и другие органические соединения, оксиды азота, серосодержащие соединения).

Для предотвращения загрязнения окружающей среды продуктами переработки нефти осуществляется комплекс мероприятий, существенно влияющих на чистоту атмосферного воздуха и водоемов. Так как свыше 40% от общего объема выбросов углеводородов в атмосферу приходится на долю резервуарных парков, резкого снижения их потерь удается добиться, применяя для хранения нефти и светлых нефтепродуктов резервуары с понтонами и плавающей крышей.

Предотвращению потерь углеводородов способствует также соединение резервуаров между собой газоуравнительными линиями, позволяющими выделять пары, вытесняемые из резервуара при заливании в него продукта не в атмосферу, а в соседний резервуар. Практика эксплуатации нефтеперерабатывающих заводов показала, что в ряде случаев можно вообще отказаться от сооружения резервуарных парков, перейти к использованию так называемой жесткой связи между установками — поставщиками и потребителями сырья. В середине 70-х годов на схему жесткой связи или иначе «прямого питания» были переведены многие установки каталитического риформинга и гидроочистки.

Узлы водооборотного водоснабжения и очистные сооружения канализационных систем — второй по величине источник загрязнения атмосферы углеводородами и сероводородом. Наиболее эффективное средство борьбы с потерями — сокращение загрязнения оборотной воды и канализационных стоков нефтью и нефтепродуктами, применение более эффективных радиальных отстойников. Сооружение аппаратов воздушного охлаждения вместо водяных кожухотрубчатых холодильников, замена сальниковых уплотнений насосов торцевыми, внедрение герметичных насосов и компрессоров без смазки создали условия для значительного уменьшения потерь нефтепродуктов с водой и стоками.

Для снижения вредного влияния выбросов от факельных свечей на нефтеперерабатывающих заводах добиваются максимально возможного сокращения сброса паров и газов в факельные системы, улавливают и возвращают на повторную переработку поступающие в факельную систему продукты, улучшают условия сгорания на факельной свече.

В результате проведения комплекса мероприятий, в том числе герметизации резервуаров и дренажных устройств, насосного оборудования и арматуры, улучшения товарно-транспортных операций, повышения эффективности улавливания нефтепродуктов в водоочистных сооружениях, продувок при подготовке оборудования к ремонту удалось значительно сократить потери нефти и нефтепродуктов.

Эффективным методом защиты окружающей среды является внедрение малоотходных или безотходных процессов, позволяющих уменьшать или исключать сброс отработанных реагентов, шлаков, снизить водопотребление, нейтрализовать дымовые и отходящие газы.

Важной проблемой для отрасли остается сокращение выбросов диоксида серы. Эффективное средство предотвращения образования SO_2 — удаление серы из сырья установок каталитического крекинга.

Для этого все вновь строящиеся установки каталитического крекинга сернистого сырья оборудованы блоками гидроочистки вакуумного дистиллята.

Предотвращение выброса оксида углерода достигается созданием систем дожигания CO , а для очистки от катализаторной пыли служат эффективные системы улавливания, состоящие из циклонов и электрофильтров.

Загрязнения водоемов продуктами переработки нефти можно избежать, если при проектировании и эксплуатации предприятия использовать:

- широкое применение систем оборотного водоснабжения;
- максимальное использование воздушного охлаждения вместо водяного;
- внедрение глубокой очистки стоков с последующим возвратом их в оборотное водоснабжение;
- исключение залповых сбросов сточных вод;
- более полную утилизацию технологических конденсатов внутри установок;
- исключение применения в вакуумных системах конденсаторов смешения;
- отказ от охлаждения горячих стоков и конденсатов путем непосредственного смешения с водой;
- включение в случае необходимости в состав завода установок по упариванию воды из содесодержащих стоков, утилизации сернисто-щелочных стоков и шламов.

Выполнение этих требований позволяет свести к минимуму потребление свежей воды, сбрасывать в водоем только очищенные сточные воды.

вопросы для повторения и самостоятельной проработки

1. Каковы состав и свойства нефти? Какое значение нефть имеет как сырье химической промышленности?
2. Какие важнейшие нефтепродукты получают на нефтеперерабатывающих заводах?
3. Что такое октановое число? От чего оно зависит? Какие существуют способы увеличения октанового числа?
4. Как осуществляется подготовка нефти к первичной переработке? Каково назначение отдельных стадий подготовки?
5. В чем различие между физическими и химическими методами переработки нефти и нефтепродуктов?
6. Каковы физико-химические основы первичной переработки нефти? Почему перегонку мазута осуществляют под вакуумом?
7. Какие термические процессы переработки нефти вы знаете?
8. Объясните механизм термических процессов. Какими химическими превращениями сопровождается термический крекинг? Проиллюстрируйте ответ примерами химических реакций.
9. В чем отличие трубчатой печи установок термического крекинга от печей перегонных установок?
10. Основываясь на особенностях механизма каталитического крекинга, проведите сравнение процессов термического и каталитического крекинга нефтепродуктов. В чем заключаются основные преимущества каталитического крекинга перед термическим?
11. Какими свойствами должны обладать катализаторы каталитического крекинга? Какова их особенность? Как осуществляется регенерация катализатора?
12. Охарактеризуйте установки каталитического крекинга в кипящем слое и с движущимся катализатором.
13. Объясните сущность и назначение основных методов очистки нефтепродуктов.
14. Как решаются вопросы охраны окружающей среды при нефтепереработке?

Глава 17

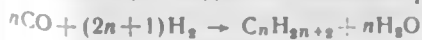
Синтезы на основе оксида углерода и водорода

Органический синтез на основе оксида углерода и водорода получил широкое промышленное развитие.

Каталитический синтез углеводородов из CO и H_2 впервые осуществлен Сабатье, синтезировавшим CH_4 на никелевом катализаторе, и Орловым, получившим этилен на железопалладиевом катализаторе, нанесенном на кокс.

Из оксида углерода и водорода термодинамически возможно образование углеводородов любой молекулярной массы, типа и строения. Из CO и H_2 синтезированы углеводородные смеси широкого фракционного состава (от C_1 до C_{30} , редко до C_{100} и выше), включающие алканы и алкены.

Синтез алканов и алкенов из CO и H_2 на кобальтовых катализаторах в общем виде может быть представлен уравнениями реакций:

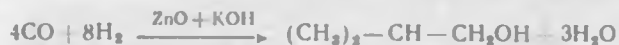


на железном катализаторе — уравнениями



Образование CO_2 на железных катализаторах обусловлено реакцией $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Фишером и Тропшем было обнаружено, что при катализе окислами некоторых металлов получается смесь углеводородов и кислородсодержащих соединений, в том числе метанола. Добавление щелочей к оксидным катализаторам ведет к образованию высших спиртов, среди которых преобладает изобутанол:



Таким образом, синтеза из оксида углерода и водорода протекают в различных направлениях в зависимости от применяемых катализаторов и рабочих условий. Так, на никелевых катализаторах при 0,1 МПа и 160—200 °С образуются алканы и алкены с числом углеродных атомов более 2, а выше 200 °С — главным образом метан. На кобальтовых катализаторах при 0,1—1 МПа и температуре 170—200 °С получают алканы и алкены, причем преимущественно алканы линейного строения. На железных катализаторах при 2—3 МПа и 200—250 °С образуются смеси алканов и алкенов в основном разветвленного строения, а также кислородсодержащие соединения. На рутениевых катализаторах при высоких давлениях (50—150 МПа) и температуре 100—120 °С получают высокомолекулярные парафиновые углеводороды (с молекулярной массой до $2 \cdot 10^4$ и более).

Необходимо отметить, что термодинамическая вероятность и экспериментальные возможности синтеза из CO и H_2 различных кислородсодержащих соединений расширяются, если брать смеси $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\text{C}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$, использовать вводимые извне инициаторы, специальные реакционные среды, активные и комплексообразующие растворители, применять более высокие давления (до 1000 МПа).

Впервые синтез Фишера—Тропша был реализован в Германии в 1936 г. с целью получения синтина (синтетического бензина).

В настоящее время на основе смесей оксида углерода и водорода в промышленном масштабе производят такие крупнотоннажные продукты, как метанол, жидкие алифатические углеводороды и метан.

§ 1. Синтез метанола

Метанол по значению и масштабам производства является одним из важнейших многотоннажных продуктов, выпускаемых современной химической промышленностью. Он широко применяется для получения пластических масс, синтетических волокон, синтетического каучука, в качестве растворителя и т. п.

Области применения метанола все расширяются: он является, в частности, перспективным продуктом для транспорта энергии на дальние расстояния (см. гл. 11), возможным компонентом автомобильных бензинов, сырьем для микробиологического синтеза и т. д.

Производство метанола синтезом из оксида углерода и водорода впервые было организовано в Германии в 1923 г. Динамика мирового производства метанола показана в табл. 17.1 на примере развитых капиталистических стран. Из таблицы видно, что в течение 10 лет производство метанола в среднем удваивается. Выпуск метанола в СССР также постоянно увеличивается. Так, если в 1970 г. он составлял ~1 млн. т, то в 1980 г. уже 1,9 млн. т, а в 1987 г. — 3,3 млн. т.

Таблица 17.1. Производство метанола в развитых капиталистических странах (тыс. т в год)

Страна	1960 г.	1965 г.	1970 г.	1975 г.	1980 г.
США	892	1300	2242	2250	4000
Япония	193	430	938	1360	2000
ФРГ	333	603	863	1200	1600
Италия	112	150	285	300	400
Франция	70	123	212	400	530
Англия	57	160	212	340	400

Метанол получают различными методами, отличающимися исходным сырьем, способами его переработки в технологический газ, а также условиями проведения синтеза метанола.

Ниже приведены сведения о доле различных источников сырья, используемых при получении технологического газа для синтеза метанола в СССР.

Природный газ	71,6
Синтез-газ производства ацетилена	15,7
Газы нефтепереработки	3,8
Твердое топливо	8,9

Твердое топливо сохраняет в качестве сырья определенное значение. Разработка процесса газификации угля с целью получения синтез-газа, содержащего H_2 , CO_2 , CO , может изменить структуру сырьевой базы производства метанола и таким образом неудобный для транспортирования уголь будет превращен в удобный для хранения, транспортирования и использования метанол.

Физико-химические основы процесса. Синтез метанола основан на обратимых реакциях, описываемых уравнениями:



Реакции (I) и (II) экзотермичны и протекают с уменьшением объема. Из этого следует, что для достижения максимальных значений выхода метанола и степени превращения синтез-газа необходимо проведение процесса при низких температурах и высоких давлениях.

Максимально достижимая степень превращения синтез-газа при этом ограничена условиями равновесия реакций получения метанола, которые изучены экспериментально и теоретически. Для расчета константы равновесия реакции (I) получено уравнение

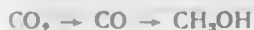
$$\lg K_p = \frac{3748,7}{T} - 9,2833 \lg T + 3,1475 \cdot 10^{-3} T - 4,2613 \cdot 10^{-7} T^2 + 13,8144. \quad (17.1)$$

Константу равновесия реакции (II) можно рассчитать, исходя из значений константы равновесия реакции (I), а также используя константу равновесия реакции, которая сопровождается образованием метанола:

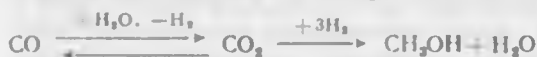


При этом $K_2 = K_1/K_3$. Такой метод расчета констант равновесия в данном случае применим, так как уравнение (II) можно получить, вычтя из уравнения (I) уравнение (III) (см. гл. 2).

Следует отметить, что ранее процесс получения метанола из оксидов углерода трактовался как последовательное восстановление диоксида углерода до оксида, а затем оксида углерода до метанола:



Группой исследователей института нефтехимического синтеза АН СССР экспериментально доказан механизм синтеза метанола из оксидов углерода, согласно которому на оксидных катализаторах (медь-цинк-алюминиевом и цинк-хромовом) метанол образуется из диоксида углерода, присутствующего в исходном газе или образующегося при конверсии оксида углерода водяным паром. Синтез метанола из CO и H_2 отражается схемой:



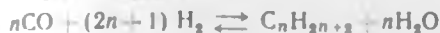
Следовательно, «прямой» синтез метанола из диоксида углерода и водорода является основным путем его образования.

Таблица 17.2. Содержание метанола при равновесии газовой смеси при исходном молярном отношении водорода и оксида углерода 2 : 1

Давление, МПа	Молярная доля метанола (%) при температурах, °С		Давление, МПа	Молярная доля метанола (%) при температурах, °С	
	300	350		300	350
5	10,5	—	25,0	66,0	31,9
7,5	—	4,9	30,0	75,5	40,4
10,0	26,3	8,2	40,0	86,0	55,5
15,0	40,8	16,0	50,0	89,6	66,7
20,0	54,0	24,0			

В табл. 17.2 приведены равновесные концентрации метанола, рассчитанные для исходной смеси, состоящей из водорода и оксида углерода, взятых в молярном отношении 2 : 1.

Из табл. 17.2 видно, что содержание метанола в газовой смеси растет с повышением давления и снижением температуры. Однако для увеличения скорости реакции необходимо повышение температуры. При этом, выбирая оптимальный температурный режим, следует учитывать образование побочных соединений: метана, высших спиртов, кислот, альдегидов, кетонов и эфиров:



Эти реакции обуславливают бесполезный расход синтез-газа и удорожают очистку метанола.

Применяемый для синтеза метанола катализатор должен обладать высокой селективностью, т. е. максимально ускорять образование метанола при одновременном подавлении побочных реакций. Для синтеза метанола предложено много катализаторов. Лучшими оказались катализаторы, основными компонентами которых являются оксид цинка или медь.

На первых крупнотоннажных установках процесс осуществлялся при давлении около 30 МПа на цинк-хромовом катализаторе. В последующие годы получили широкое распространение схемы синтеза при пониженном давлении на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах.

Катализаторы синтеза метанола весьма чувствительны к каталитическим ядам, поэтому первой стадией процесса является очистка газа от сернистых соединений. Сернистые соединения отравляют цинк-хромовые катализаторы обратимо, а медьсодержащие катализаторы — необратимо. Необходима также тщательная очистка газа от карбонила железа, который образуется в результате взаимодействия оксида углерода с железом аппаратуры. На катализаторе карбонил железа разлагается с выделением элементного железа, что способствует образованию метана.

Для составления математической модели процесса необходимо располагать уравнениями, связывающими скорость реакции с параметрами процесса. Изучению кинетики синтеза метанола посвящено много работ. Скорость реакции на цинк-хромовом катализаторе (процесс изучался во взвешенном слое и лимитирующей стадией принималась адсорбция водорода) может быть описана уравнением

$$w = k_1 \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}^{2.5}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{2.5}} - k_2 \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{2.5}}{p_{\text{CO}}^{2.5}} \quad (17.2)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций; p — парциальное давление.

Для расчета скорости на медь-цинк-алюминиевом катализаторе применимо уравнение

$$w = k_1 \left(\frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^2} - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{H}_2} K} \right) \quad (17.3)$$

где k_1 — константа скорости прямой реакции; K — константа равновесия.

Константа скорости k_1 в уравнении (17.3) может быть рассчитана по формуле

$$k_1 = 7,734 \cdot 10^6 \exp(-22\,700/RT), \quad (17.4)$$

Зависимость выхода метанола от температуры представлена на рис. 17.1. Кривая зависимости количества образовавшегося метанола от температуры проходит через экстремум при всех составах газа, причем максимальный выход метанола наблюдается при 255–270 °С.

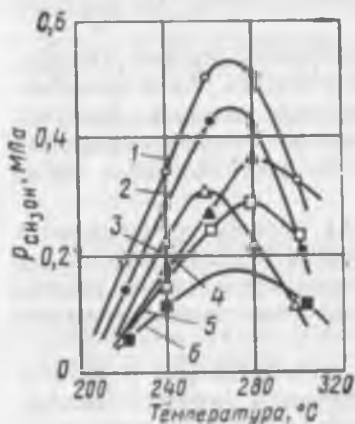


Рис. 17.1. Зависимость выхода метанола от температуры при парциальных давлениях CO соответственно 1,08 (1, 4); 0,47 (2, 5) и 2,0 (3, 6) МПа:

1, 2, 3 — время контакта 0,29 с; 4, 5, 6 — время контакта 0,10 с

Интервал оптимальных температур, соответствующих наибольшему выходу продукта, определяется активностью катализатора, объемной скоростью газовой смеси и давлением. Процессы низкого давления (5–10 МПа) на медьсодержащих катализаторах осуществляют при температурах 220–280 °С. Для цинк-хромового катализатора характерны более высокие давления (20–30 МПа) и температуры (350–400 °С).

Влияние давления на синтез метанола иллюстрируется рис. 17.2.

Максимальное давление, применяемое в промышленных синтезах, составляет 40 МПа; выше этого давления ускоряются побочные реакции и, кроме того, увеличение затрат на компрессию газа ухудшает экономические показатели процесса. В синтезах низкого давления по-

вышение давления ограничено термической стабильностью медных катализаторов.

С возрастанием объемной скорости газа выход метанола падает. Это справедливо для синтеза как при высоком, так и при низком давлении. Такая закономерность основана на том, что с увеличением объемной скорости уменьшается время контакта газа с катализатором и, следовательно, концентрация метанола в газе, выходящем из реактора (см. рис. 17.1).

На рис. 17.3 показана зависимость производительности катализатора при 30 МПа от объемной скорости. С увеличением объемной скорости подачи сырья содержание метанола в газе снижается, однако за счет большего объема газа, проходящего в единицу времени через тот же объем катализатора, производительность последнего увеличивается. На практике процесс синтеза осуществляют при объемных скоростях 20 000—40 000 ч⁻¹.

Степень превращения синтез-газа за один его проход через реактор ограничена положением равновесия реакции образования CH_3OH из CO и H_2 и допустимым перепадом температуры по слою ка-

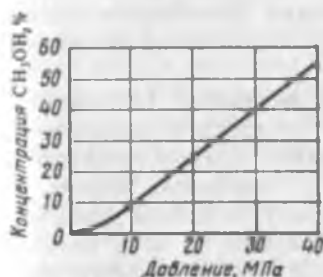


Рис. 17.2. Зависимость выхода метанола от давления при 350 °С и молярном отношении $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$

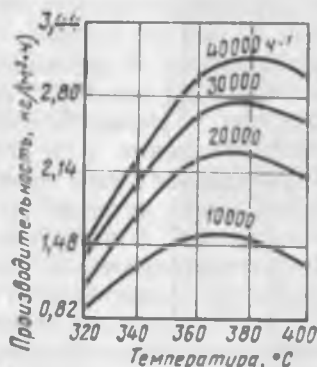


Рис. 17.3 Зависимость производительности катализатора при 30 МПа от объемной скорости

тализатора при адиабатическом режиме процесса. Степень превращения CO за проход составляет 15—50%, при этом в контактных газах содержится только ~ 4% CH_3OH . С целью возможно более полной переработки синтез-газа необходимо его возвращение в цикл после выделения метанола и воды. Коэффициент рециркуляции r можно рассчитывать, используя зависимость между степенью превращения CO за проход и желаемой общей степенью превращения:

$$x_{\text{CO}} = x_{\text{CO}}^* \frac{1+r}{1+r(1-c_A/c_0)} \quad (17.5)$$

где x_{CO} — общая степень превращения CO ; x_{CO}^* — степень превращения за проход; c_0 — концентрация CO во входящем газе; c_A — концентрация CO в газе, выходящем после конденсации.

При циркуляции в синтез-газе накапливаются инертные примеси (метан, азот, аргон) и их концентрацию регулируют частичной отдувкой газа.

Увеличение содержания инертных компонентов в газе равнозначно уменьшению парциального давления реагирующих веществ, что

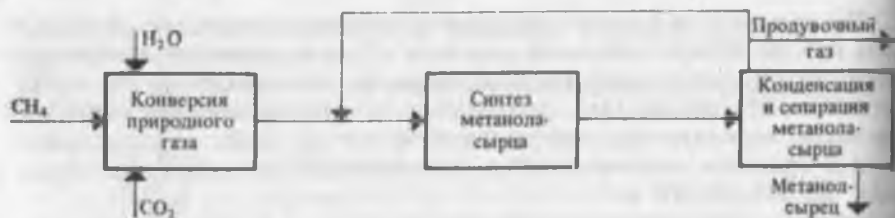


Рис 17.4 Функциональная схема синтеза метанола

снижает производительность катализатора. Состав газовой смеси существенно влияет на степень превращения сырья и производительность катализатора. В промышленных условиях всегда работают с некоторым избытком водорода; максимальная производительность наблюдается при молярном отношении $H_2 : CO = 4$, на практике поддерживают отношение 2,15—2,25.

Технологические схемы производства метанола. Технологический процесс получения метанола из оксида углерода и водорода включает ряд операций, обязательных для любой технологической схемы синтеза. Газ предварительно очищается от карбонила железа, сернистых соединений, подогревается до температуры начала реакции и поступает в реактор синтеза метанола. По выходе из зоны катализа из газов выделяется образовавшийся метанол, что достигается охлаждением смеси, которая затем сжимается до давления синтеза и возвращается в процесс. Функциональная схема производства метанола приведена на рис. 17.4.

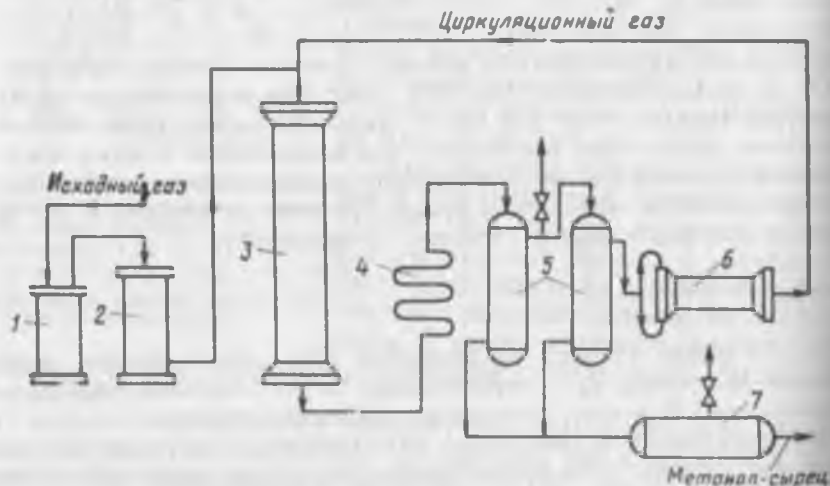


Рис 17.5. Схема агрегата синтеза с совмещенной насадкой колонны:

1, 2 — фильтры (масляный и угольный), 3 — колонна синтеза; 4 — холодильник конденсатор, 5 — сепараторы; 6 — компрессор, 7 — сборник

Технологические схемы различаются аппаратным оформлением главным образом стадий синтеза, включающей основной аппарат — колонну синтеза и теплообменник. На рис. 17.5 представлена схема агрегата синтеза высокого давления с так называемой совмещенной насадкой колонны. Сжатый до 32 МПа синтез-газ проходит очистку в масляном фильтре 1 и в угольном фильтре 2, после чего смешивается с циркуляционным газом. Смешанный газ, пройдя кольцевой зазор между катализаторной коробкой и корпусом колонны, поступает в межтрубное пространство теплообменника, расположенного в нижней части колонны (рис. 17.6). В теплообменнике газ нагревается до 330—340 °С и по центральной трубе, в которой размещен электроподогреватель, поступает в верхнюю часть колонны и проходит последовательно пять слоев катализатора. После каждого слоя катализатора, кроме последнего, в колонну вводят определенное количество холодного циркуляционного газа для поддержания необходимой температуры. После пятого слоя катализатора газ направляется в теплообменник, где охлаждается с 300—385 до 130 °С, а затем в холодильник-конденсатор типа «труба в трубе» 4 (рис. 17.5). Здесь газ охлаждается до 30—35 °С и продукты синтеза конденсируются. Метанол-сырец отделяют в сепараторе 5, направляют в сборник 7 и выводят на ректификацию. Газ проходит второй сепаратор 6 для выделения капель метанола, компримируется до давления синтеза турбоциркуляционным компрессором 6 и возвращается на синтез. Продувочные газы выводят перед компрессором и вместе с танковыми газами используют в качестве топлива.

Размещение теплообменника внутри корпуса колонны значительно снижает теплопотери в окружающую среду, что улучшает условия автотермической работы агрегата, исключает наличие горячих трубопроводов, т. е. делает эксплуатацию более безопасной и снижает общие капиталовложения. Кроме того, за счет сокращения длины трубопроводов снижается сопротивление системы, что позволяет использовать турбоциркуляционные компрессоры вместо поршневых.

Процесс производства метанола при низком давлении включает практически те же стадии, но имеет некоторые особенности. На

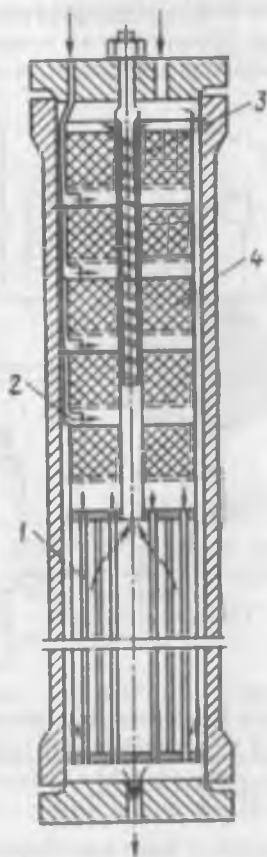


Рис. 17.6. Колонна синтеза метанола:

1 — теплообменник; 2 — холодный байпас; 3 — электроподогреватель; 4 — катализатор

рис. 17.7 приведена схема агрегата синтеза метанола при 5 МПа из природного газа мощностью 300 тыс. т/год.

Природный газ сжимается турбокомпрессором 1 до давления 3 МПа, подогревается в подогревателе 2 за счет сжигания в межтрубном пространстве природного газа и направляется на сероочистку в аппараты 3 и 4, где последовательно осуществляется каталитическое гидрирование органических соединений серы и поглощение образующегося сероводорода адсорбентом на основе оксида цинка. После этого газ смеси-

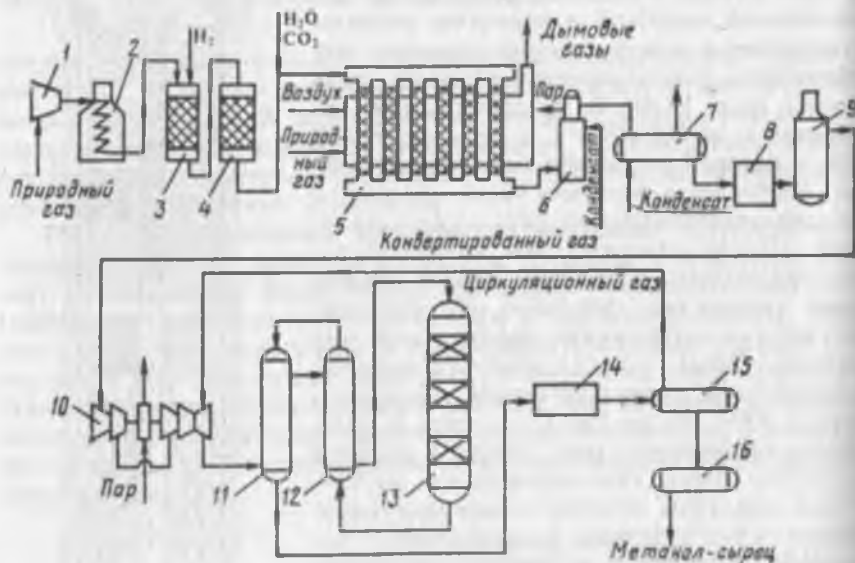


Рис. 17.7. Схема производства метанола при давлении 5 МПа:

1, 10 — турбокомпрессоры; 2 — подогреватель природного газа; 3 — реактор гидрирования сернистых соединений; 4 — адсорбер; 5 — трубчатый конвертер; 6 — котел-утилизатор; 7, 11, 12 — теплообменники; 8, 14 — холодильники конденсаторы; 9, 15 — сепараторы; 13 — колонна синтеза; 16 — сборник

вается с водяным паром и диоксидом углерода в соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 3,3 : 0,24$. Смесь направляют в трубчатый конвертер 5, где на никелевом катализаторе происходит пароуглекислотная конверсия при 850—870 °С. Теплоту, необходимую для конверсии, получают в результате сжигания природного газа в специальных горелках. Конвертированный газ поступает в котел-утилизатор 6, где охлаждается до 280—290 °С. Затем теплоту газа используют в теплообменнике 7 для подогрева питательной воды, направляемой в котел-утилизатор. Пройдя воздушный холодильник 8 и сепаратор 9, газ охлаждается до 35—40 °С. Охлажденный конвертированный газ сжимают до 5 МПа в компрессоре 10, смешивают с циркуляционным газом и подают в теплообменники 11, 12, где он нагревается до 220—230 °С. Нагретая газовая смесь поступает в колонну синтеза 13,

температурный режим в которой регулируют с помощью холодных байпасов. Теплоту реакционной смеси используют в теплообменниках 11, 12 для подогрева поступающего в колонну газа. Далее газовая смесь охлаждается в холодильнике-конденсаторе 14, сконденсировавшийся метанол-сырец отделяется в сепараторе 15 и поступает в сборник 16. Циркуляционный газ возвращают на синтез, продувочные и танковые газы передают на сжигание в трубчатую печь.

Вследствие снижения температуры синтеза при низком давлении процесс осуществляется в условиях, близких к равновесию, что позволяет увеличить производительность агрегата.

На рис. 17.8 изображен реактор для синтеза при низком давлении.

Конструкция и изготовление реакторов для проведения процесса при низком давлении проще благодаря более мягким условиям синтеза. При этом применяют реакторы как шахтные, так и трубчатые. В реакторах для синтеза при низком давлении особое внимание уделяют теплосъему, так как медьсодержащие катализаторы по сравнению с цинк-хромовыми значительно более чувствительны к колебаниям температуры. В шахтных реакторах температурный режим регулируют с помощью байпасов, холодный газ вводят через специальные распределительные устройства. В трубчатых реакторах катализатор находится в трубках, охлаждаемых кипящей водой. Температуру катализатора поддерживают постоянной по всей длине реактора с помощью регуляторов давления, причем перегревы катализатора практически исключены. Выгрузка отработанного катализатора протекает тоже достаточно просто — путем снятия колосниковых решеток. Диаметр реакторов достигает 6 м при длине 8—16 м.

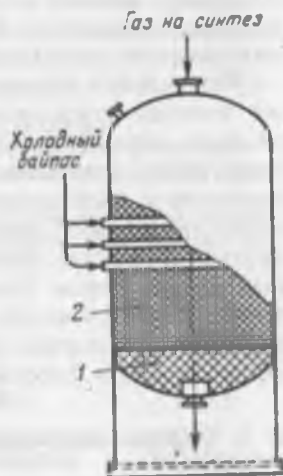


Рис. 17.8. Колонна синтеза метанола при низком давлении:
1 — фарфоровые шары; 2 — катализатор

§ 2. Новые направления в развитии производства метанола

В последние годы области использования метанола необычайно расширились. Непрерывно растет число продуктов, для получения которых в качестве сырья используется метанол. Производство формалина, карбамидных смол, уксусной кислоты, синтетических каучуков, химических средств защиты растений, поливинилового спирта и ацеталей, антифризов, денатурирующих добавок — вот далеко не полный перечень областей использования метанола. Значительно возрос интерес к метанолу как к важному и экономически эффективному сырью для получения водорода и синтез-газа, которые широко применяют в металлургии, в производстве аммиака, в процессе обессеривания

нефтепродуктов. Существенно расширяется использование метанола для получения уксусной кислоты, для очистки сточных вод от вредных соединений азота, для производства кормового белка. В последнее время предполагают, что метанол найдет широкое применение в качестве источника энергии, газового топлива для тепловых электростанций, моторного топлива и как компонент автомобильных бензинов. Благодаря добавке метанола улучшаются антидетонационные свойства бензина, повышается КПД двигателя и уменьшается содержание вредных веществ в выхлопных газах.

Расширение сферы применения метанола требует энергичных мер по совершенствованию его производства. Можно выделить несколько основных направлений, по которым намечено осуществлять техническое совершенствование процесса. Это укрупнение мощности единичного оборудования, использование бесконверсионной переработки синтез-газа, комбинирование синтеза метанола с производством других продуктов азотной промышленности, применение центробежных компрессоров. Надежность работы центробежных компрессоров, как наиболее сложного и ответственного машинного оборудования технологической линии, является в то же время критерием надежности и стабильности работы агрегата синтеза в целом.

§ 3. Охрана окружающей среды в производстве метанола

Газовые выбросы в производстве метанола подразделяют на две категории: постоянные и периодические. К постоянным относятся отходящие газы и пары, выделяющиеся из метанола-сырца на стадии дистилляции, а также продувочные газы из емкостей. Основной категорией выбросов в атмосферу являются периодические, которые возникают при остановках агрегатов, отдельных машин, аппаратов, узлов технологической линии. Из остановленных систем выбрасываются при продувке оставшиеся в них газы и пары. Основным направлением уменьшения периодических выбросов газов в окружающий воздушный бассейн является повышение надежности всех узлов системы, сведение количества остановок и пусков агрегатов до минимума, удлинение пробегов между ремонтами.

Источником загрязнения биосферы в производстве метанола являются сточные воды. В них содержится до 0,3 % метанола и других кислородсодержащих соединений углерода. В основном это воды от промывки шламов и емкостей вместе с отходами со стадии очистки метанола. Практически полная очистка сточных вод достигается только при их биологической обработке. Биологическое окисление проводят в аэротенках с активным илом. Предельно допустимая концентрация метанола в сточных водах, поступающих на биохимическую очистку, до 200 мг/л. Как правило, до поступления на биологические очистные сооружения сточные воды производства метанола многократно разбавляются сточными водами других производств и хозяйственно бытовыми водами.

вопросы для повторения и самостоятельной проработки

1. Каковы основные перспективные области применения метанола? Какие виды сырья используются для его синтеза?
2. Составьте функциональную схему получения газа для синтеза метанола. Что ее отличает от схемы получения технологического газа для синтеза аммиака?
3. Составьте химическую схему синтеза метанола, учитывающую реакции образования побочных соединений.
4. Объясните механизм синтеза метанола.
5. Какими свойствами должны обладать катализаторы синтеза метанола?
6. Обоснуйте оптимальные условия синтеза метанола. Проанализируйте влияние температуры, давления, объемной скорости газа на выход метанола. Чем вызвано ограничение повышения давления?
7. Чем обусловлена циркуляционная схема синтеза метанола?
8. Почему необходимо часть циркуляционного газа удалять из цикла?
9. Составьте функциональную схему синтеза метанола. Нарисуйте эскиз колонны синтеза.
10. В чем состоят особенности производства метанола при низком давлении?
11. В каких направлениях проходит совершенствование производства метанола?

Глава 18

Особенности процессов биотехнологии

Биотехнология — использование живых организмов и биологических процессов в производстве. Биотехнология использует достижения биохимии, микробиологии, молекулярной биологии и генетики, иммунологии, биоорганической химии и широко применяется в ферментном производстве, пищевой, фармацевтической, горнорудной и химической промышленности, процессах биологической очистки сточных вод и др.

Главная особенность биотехнологии состоит в том, что ее процессы протекают при температуре и давлении, близких к нормальным, не требуя высоких энергетических затрат. Благодаря этим особенностям биотехнология, имея высокую экономическую эффективность, приобретает все более важное значение среди новейших направлений научно-технического прогресса.

Современная биотехнология — комплексная многопрофильная отрасль, включающая такие разделы, как микробиологический синтез, генетическая и клеточная инженерия, инженерная энзимология.

§ 1. Микробиологический синтез

В основе микробиологического синтеза лежат сложные биохимические превращения, обеспечивающие получение требуемой биомассы или продуктов ее жизнедеятельности.

Микробиологический синтез происходит в клетках микроорганизмов или вне их под действием выделяемых микроорганизмами ферментов (энзимов). В технологических процессах используются микроор-

ганизмы, способные размножаться с большой скоростью (выделены бактерии и дрожжи, биомасса которых увеличивается в 500 раз быстрее, чем у самых урожайных сельскохозяйственных культур), а также к сверхсинтезу — избыточному образованию продуктов обмена веществ (аминокислот, витаминов, нуклеотидов и др.), превышающему потребности микробной клетки. Такие микроорганизмы выделяют из природных источников или выводят искусственно (методами генетической инженерии и др.).

Технологический процесс микробиологического синтеза (рис. 18.1) состоит из подготовки высокопроизводительной культуры микроорганизма (продуцента); приготовления питательной среды (субстрата);

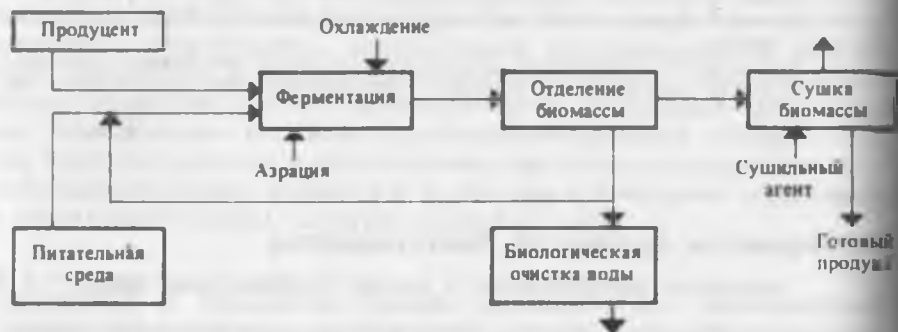


Рис. 18.1. Функциональная схема получения биомассы

выращивания продуцента; культивирования продуцента в заданных условиях, в ходе которого осуществляется микробиологический синтез (эту стадию называют обычно ферментацией); сгущения и отделения биомассы или выделения и очистки целевого продукта. Для сгущения используют сепараторы, флотаторы, фильтры, выпарные аппараты. Сгущенная биомасса поступает в сушильные устройства, после которых и получают готовый продукт. Часть отработанной культуральной жидкости, выделенной при сгущении биомассы, возвращается в ферментер, другая часть подвергается биологической очистке и выводится из технологического процесса.

Рост и развитие микроорганизмов происходят под воздействием большого числа факторов, определяемых условиями окружающей среды. Главными из этих факторов являются: питательная среда (субстрат), кислород и физико-химические параметры (температура, давление, pH и окислительно-восстановительный потенциал).

Питательная среда состоит из углеродсодержащих соединений и минеральных веществ. В качестве источников углерода для роста микроорганизмов могут использоваться различные углеродсодержащие соединения, например *n*-парафины, метан, газойль и др. К наиболее благоприятным источникам углерода относятся углеводы. В настоящее время в промышленности широко используется получение белка

из очищенных жидких парафинов. В перспективе предполагается крупномасштабное использование метанола. Технологический процесс биосинтеза белка из метанола относительно прост и не требует значительных энергозатрат.

К необходимым элементам минерального питания относятся азот, фосфор, магний, калий, железо, цинк и марганец. Кроме того, питательная среда содержит ряд элементов, присутствующих в микроколичествах: молибден, медь, кобальт, кальций, никель, сера, хлор, натрий и др. Недостаток в питательной среде какого-либо элемента минерального питания приводит к заметным изменениям в развитии клеток и в их составе.

Для расчета необходимых концентраций элементов минерального питания используют зависимости, учитывающие балансовые соотношения элементов питания в процессе и их потребление микроорганизмами:

$$c^i = c_0^i - \alpha^i \mu x \frac{V}{v},$$

где c_0^i , c^i — исходная и остаточная концентрация элемента питания, кг/м³; α^i — расходный коэффициент по данному элементу, кг/кг; x — концентрация клеток, кг/м³; V — рабочий объем аппарата, м³; v — объемный расход, м³/ч; μ — удельная скорость роста микроорганизмов, ч⁻¹.

Существенное влияние на продуктивность микробиологического синтеза оказывает кислород. Он участвует в процессе дыхания аэробных микроорганизмов в качестве акцептора электронов в дыхательной цепи клетки, а также является компонентом субстрата, входящего в состав клеточной массы.

Зависимость для расходного коэффициента по кислороду (в кг O₂/кг биомассы) может быть представлена в виде

$$\alpha^{O_2} = a + b/\mu,$$

где a — коэффициент, учитывающий расход кислорода на ростовые процессы, кг O₂/кг биомассы; b — коэффициент, учитывающий расход кислорода на поддержание жизни, кг (кг·ч).

Так, для выращивания дрожжей на углеродном субстрате в практически реализуемой области скоростей роста указанная зависимость имеет вид

$$\alpha^{O_2} = 1.35 + 0.125/\mu.$$

Температура влияет как на показатели процесса роста биомассы, так и на внутриклеточный состав. Для углеводокисляющих дрожжей оптимальный интервал температур находится в диапазоне 305—307 К. Большинство метанокисляющих бактерий имеет температуру 303 К. В процессе биосинтеза выделяется большое количество теплоты, которую необходимо отводить.

Давление до $1,01 \cdot 10^4$ Па существенно на метаболизме клеток не сказывается. Давление в $1,01 \cdot 10^7$ Па и более угнетает рост и размножение большинства микроорганизмов.

Механизм влияния pH среды на активность, рост и размножение микроорганизмов достаточно сложен. Для различных микроорганизмов в диапазоне pH от 4 до 9 существуют свои оптимальные области. Для дрожжей, например, являются наилучшими значениями pH 4—6.

Выявлена экстремальная зависимость между окислительно-восстановительным потенциалом и удельной скоростью роста дрожжей.

В расчетах принимается, что продуктами биохимической реакции являются только биомасса, вода и диоксид углерода.

Основной стадией микробиологического синтеза является стадия биохимического превращения, осуществляемого в биохимическом реакторе (ферментере). В зависимости от способа биохимического превращения применяют реакторы непрерывного и периодического действия, а в зависимости от требований стерильности — стерильные (герметичные) аппараты и нестерильные. Конструктивное оформление реакторов зависит от вида субстратов — жидких (парафины, дистилляты, гидролизаты) или газообразных (метан, диоксид углерода), а также от расхода кислорода на проведение процесса и теплового эффекта реакции биосинтеза. К числу общих требований, предъявляемых к биохимическим реакторам, относится обеспечение интенсивного массо- и теплообмена, высокой степени гомогенизации и турбулизации среды в реакторе.

Микробиологическая промышленность специализируется в основном на производстве средств интенсификации сельского хозяйства, поставляя ему высокоэффективные кормовые добавки и препараты, повышающие продуктивность скота и птицы: кормовые дрожжи, аминокислоты (лизин), премиксы (комплексные добавки), витамины, ферменты, кормовые и ветеринарные антибиотики, микробиологические средства защиты растений от вредителей и болезней, бактериальные удобрения, способствующие росту урожайности продовольственных кормовых и технических культур. Расширяется также выпуск продуктов и препаратов для нужд текстильной, пищевой, медицинской, химической и других отраслей промышленности, для научных исследований. Перспективно применение микробных препаратов в кожевенной, меховой, парфюмерной, косметической промышленности, в льнопереработке, в производстве стиральных порошков, паст и других моющих средств.

§ 2. Генетическая инженерия

Генетическая инженерия — совокупность методов, позволяющих искусственно конструировать молекулы наследственного материала — дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Генетическая инженерия является одним из перспективных разделов биотехнологии, делающей возможным вносить в клетку гены практически из любого организма.

включая и гены человека, и расширить таким образом ее возможности как продуцента для медицины, сельского хозяйства и промышленности.

Методами генетической инженерии возможно создание штаммов — продуцентов белков человека: интерферона, инсулина, гормона роста, других ценных лекарств, диагностических препаратов, совершенствование или создание новых высокоэффективных штаммов для производства антибиотиков, аминокислот, витаминов, а также выделение новых культур микроорганизмов и создание биокатализаторов на основе иммобилизованных клеток микроорганизмов, которые найдут применение в химической, горнорудной, микробиологической и пищевой промышленности, производстве источников энергии.

Успешно развивается генетическая инженерия и в растениеводстве. Генетический синтез клеток может развить у растений такие свойства, как стойкость к условиям окружающей среды, повышенная интенсивность фотосинтеза, способность бактерий, обитающих на корнях растений, связывать азот из атмосферы в соединения, усваиваемые растениями. Активизация фотосинтеза и передача азотфиксирующей способности пшенице, рису и другим зерновым культурам способствует выведению сортов с более высоким содержанием белка. При этом попутно решается проблема экономии энергоресурсов, в частности газа и нефти, используемых в производстве азотных удобрений.

§ 3. Инженерная энзимология

Весьма перспективной является инженерная энзимология, т. е. использование ферментов в качестве биокатализаторов при промышленном получении широкой гаммы веществ. Ферменты повышают скорость реакций в миллионы раз. При этом ферменты позволяют существенно понизить температуру и давление при проведении процессов, используемых современной химической технологией, что приводит к значительному уменьшению энергоемкости и отказу от дорогостоящих неорганических катализаторов. Важно и то, что ферментативный синтез полимерных соединений в отличие от химического синтеза не вызывает загрязнения окружающей среды.

Одно из новых направлений в инженерной энзимологии — использование иммобилизованных ферментов, молекулы которых закреплены на поверхности твердого вещества — инертного носителя или в его порах. При этом фермент соединяют с твердой и нерастворимой основой, пользуясь химической сшивкой, сорбцией на поверхности твердых частиц или удержанием его в полостях пористого тела. В результате фермент оказывается нерастворимым, отделяется от реакционной массы, становится стабильным и, как правило, не утрачивает своей активности. В качестве носителей используются керамика, стекло, полимеры и другие материалы. Иммобилизованные ферменты применяют в аналитических исследованиях (созданные на их основе ферментные электроды позволяют определять в биологических пробах очень

малые добавки, до 10^{-2} г различных веществ), в тонком органическом синтезе. С иммобилизованными ферментами связаны крупные перспективы в технологии искусственной пищи (синтез белков, аминокислот, глюкозы), в медицине, в химическом анализе биологически активных соединений, в иммунологии, в микроэнергетике (в частности, в топливных элементах).

В биотехнологии достигнуты определенные успехи в использовании иммобилизованных клеток. В этих процессах живые клетки бактерий, дрожжей, растений или животных иммобилизуют в студнеобразной среде — полиакриламидном геле, желатине или каррагенине, сначала в условиях, когда они могут размножаться, а затем уже в рабочем режиме. Размножение может прекратиться, клетки переходят в покоящееся состояние или даже погибают, но их ферментативная система сохраняет свою активность. Процесс обычно протекает непрерывно. Уже известно довольно много промышленных процессов с применением иммобилизованных клеток. В частности, с помощью иммобилизованных дрожжевых клеток получают спирт из глюкозы. Разработан способ получения преднизона и преднизолона из кортизона и гидрокортизона.

На основе ферментативного синтеза предусматривается, в частности, организация промышленного производства простагландинов — биологически активных веществ, имеющих большую перспективу применения в медицине, а также в животноводстве и ветеринарии. Создается также технология ферментативного катализа целлюлозы, обеспечивающая выход сахаров более 90% от использованной целлюлозы. Осуществление этого процесса позволит в несколько раз увеличить производство ценных продуктов и даст большой экономический эффект.

Ферментативный гидролиз соломы, стеблей и початков кукурузы, стеблей хлопчатника, древесных и других целлюлозосодержащих отходов с последующим дрожжеванием позволяет полностью устранить в СССР дефицит кормового белка.

§ 4. Основные тенденции развития биотехнологии

В современных условиях биотехнология становится важнейшим фактором повышения эффективности общественного производства и дальнейшего ускорения научно-технического прогресса.

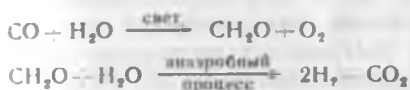
Биотехнология все теснее смыкается с химической технологией и направлена в первую очередь на удовлетворение потребностей человека в продовольствии, медикаментах, энергии, сырье и охране окружающей среды.

Биотехнология находит широкое применение в агропромышленном, химико-лесном и металлургическом комплексах, горнорудной промышленности и других отраслях народного хозяйства. Существенно возрастает значение биотехнологии в широком использовании биомассы как возобновляемого источника энергии и сырья.

Активно развивается техническая биоэнергетика*, базирующаяся на процессах био- и термохимической конверсии различных видов биомассы в газообразное, жидкое и твердое топливо.

Во многих странах становится традиционным получение биогаза анаэробной микробиологической конверсией отходов пищевой промышленности, животноводческих ферм, активного ила очистных сооружений и коммунальных отходов. Только за счет утилизации сельскохозяйственных отходов в СССР можно получить до 150 млн. т условного топлива в год. В настоящее время сельское хозяйство страны потребляет ежегодно до 63 млн. т нефтепродуктов.

Одним из перспективных направлений создания новых видов газообразного топлива является получение водорода. Большие количества молекулярного водорода получают при промышленном микробиологическом производстве ацетона и бутанола. Принципиально новые возможности открывает использование биофотоллиза воды системой двух культур микроорганизмов — микроскопических водорослей и анаэробных бактерий:



Значительные потенциальные возможности имеет получение этанола из биомассы путем ее ферментации. Существующие национальные программы ряда стран по производству этанола базируются на использовании традиционного сырья: кукурузного зерна (США), багасы (Бразилия). Бразилия произвела в 1984 г. 10 млн. т этанола и занимает ныне ведущее положение в мире по уровню использования этанола в энергетике и химической промышленности. Разрабатываются программы по получению этанола из богатых углеводами отходов ряда производств, например молочной сыворотки, являющейся отходом сыроварения (Франция — 6,5 млн. т в год, США — 12 млн. т в год).

Однако одним из наиболее перспективных является биотехнологический способ получения этанола из гидролизатов целлюлозосодержащего сырья. При сбраживании гидролизатов древесины можно получить этанол, кормовые дрожжи, фурфурол, уксусную кислоту и другие ценные продукты. В ряде стран, в том числе и в СССР, интенсивно ведутся исследования и разработка методов и технологии мягкого гидролиза целлюлозы ферментами.

Получение спиртов биоконверсией целлюлозы с целью использования их как топлива или сырья для химической промышленности является важной составной частью развивающейся технической биоэнергетики.

* Биоэнергетика — совокупность процессов преобразования энергии в биологических системах, а также раздел биологии, изучающий эти процессы.

Одной из важнейших задач, обеспечивающих успешное развитие технической биоэнергетики, является расширение исследований бактериальной газификации остаточной нефти в скважинах и торфа, конверсии биомассы водной флоры в биогаз, жидкие виды топлива и водород, прямого биосинтеза этанола из целлюлозы и получения водорода биоконверсией с использованием солнечной энергии.

К числу наиболее перспективных относятся технологические процессы получения кормовой микробной массы с использованием в качестве инградиентов питания бактерий природного газа и водорода. При этом для синтеза кормовой биомассы на водороде наиболее предпочтительны водородоокисляющие бактерии. Институтом биофизики Сибирского отделения АН СССР разработан технология микробиологического синтеза белка кормового и пищевого назначения на основе хемосинтезирующих водородоокисляющих микроорганизмов с получением биомассы карбоксидобактерий в интенсивной массовой культуре. Карбоксидобактерии — быстрорастущая группа хемоавтотрофных микроорганизмов, синтезирующая с использованием водорода и диоксида углерода биомассу с высоким (до 75%) содержанием полноценного по аминокислотному составу белка, отличающаяся высокой устойчивостью к воздействию оксида углерода. В настоящее время совместно с Институтом химии и химической технологии СО АН СССР разрабатывается технология выращивания карбоксидобактерий на синтез-газе, получаемом при газификации углей Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса.

К числу приоритетных проблем современной биотехнологии относятся также разработка научных основ биологических методов добычи и переработки минерального сырья и извлечения из него цветных и благородных металлов.

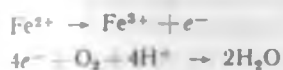
В настоящее время успешно развивается биогидрометаллургия металлов, в рамках которой разрабатываются способы извлечения металлов из руд, концентратов, горных пород и растворов под воздействием бактерий или их метаболитов при нормальных давлениях и температурах от 278 до 353 К.

Бактерии, способные выщелачивать металлы из руд, называют хемолитотрофными, т. е. буквально «поедающими скалы». Хемолитотрофные бактерии используют неорганические вещества в качестве окисляемых субстратов — доноров электронов. Окисляемый неорганический субстрат является для этих бактерий и источником энергии, и восстановителем. Такими субстратами могут быть молекулярный водород (водородные бактерии), оксид углерода (карбоксидобактерии), восстановленные соединения серы (тионовые бактерии), соединения азота (нитрофицирующие бактерии). Окислителем во всех перечисленных случаях является молекулярный кислород.

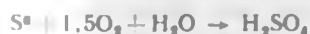
Для получения цветных и благородных металлов используют сульфидные руды. В основе биогидрометаллургии извлечения металлов из этих руд лежит процесс бактериального окисления сульфидных минералов и элементов с переменной валентностью S (0), S (II), Fe (II), U (IV).

См (I) в кислой среде, обеспечивающий вскрытие и перевод из нерастворимой сульфидной формы в растворимую сульфатную. Бактерии, осуществляющие эти реакции, получают энергию за счет окисления неорганических веществ, а углерод, необходимый для жизнедеятельности микроорганизмов, — из неорганических его форм (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}).

При бактериальном окислении сульфидных руд происходит перенос электронов от железа или серы на кислород. Как правило, по мере окисления вещества его растворимость увеличивается. Примером может служить реакция окисления Fe (II) бактериями *Thiobacillus ferrooxidans* (*T. ferrooxidans*)



Энергия для роста *T. ferrooxidans* получается за счет окисления либо железа, либо серы. При этом ион Fe^{2+} при участии бактерий превращается в ион Fe^{3+} . Из соединений серы *T. ferrooxidans* может окислять сульфиды, серу и вещества, содержащие ионы тиосульфата ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) или тетратрионата ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$), в ионы сульфата (SO_4^{2-}). Таким образом, Fe (II) окисляется бактериями до Fe (III), а сера — до серной кислоты по схеме:



Углерод *T. ferrooxidans* усваивает автотрофно из диоксида углерода, содержащегося в атмосфере. Ионы Fe^{3+} , взаимодействуя с продуктами выщелачивания сульфидных минералов, образуют хорошо растворимую серноокислую медь.

При обработке урановой руды на соединения урана бактерии непосредственно не воздействуют. Их роль заключается в образовании ионов Fe^{3+} из пирита и содержащихся в растворе ионов Fe^{2+} . Ионы Fe^{3+} активно взаимодействуют с минералами, в составе которых есть уран U (IV), и превращают его в U (VI), растворимый в слабой серной кислоте.

В настоящее время решены основные теоретические вопросы биотехнологии таких металлов, как медь, никель, цинк, кобальт, кадмий, мышьяк и некоторые другие элементы. Процессы бактериального выщелачивания широко используют для получения меди, урана и золота. В США, например, получают таким образом более 10% меди от общего объема добычи этого металла.

В СССР и ряде других стран успешно развиваются также методы бактериально-химического выщелачивания сложных медных, цинковых, никелевых, медно-цинковых, олово- и золотосодержащих мышьяковистых концентратов.

К числу перспективных направлений относится микробиологическое извлечение металлов из растворов, основанное на использовании способностей многих микроор-

ганизмов либо сорбировать ионы металлов, либо осаждать их. Микробиологические процессы извлечения металлов из растворов подразделяют на три группы: адсорбция металлов на поверхности микробных клеток, поглощение металлов клетками и их химические превращения.

Способность многих бактерий, водорослей и грибов накапливать неорганические вещества, поглощая их из растворов и сточных вод, нашла широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. С помощью микроорганизмов и водорослей можно извлечь из разбавленных растворов до 100% свинца, ртути, цинка, меди, никеля, кобальта, марганца, хрома, урана и некоторых других элементов, до 96—98% золота и серебра, до 84% платины, 93% селена. При этом бактериальные полисахариды эффективны для извлечения из растворов радиоактивных элементов, а также меди и кадмия.

Биогеотехнология позволяет вовлечь в переработку огромные запасы бедных и сложных по составу руд и отходов, забалансовые, а также расположенные на глубинах месторождения, обеспечивает комплексное и более полное, по сравнению с классическими методами добычи металлов, использование минерального сырья.

В целом же проблему переработки сложных комплексных руд можно решить только комбинированными методами, использующими микробиологические и химические процессы.

Бактерии способствуют растворению соединений серы, в том числе и органических, содержащихся в каменном угле, что делает возможным освобождать богатый серой уголь от этой вредной примеси до сжигания или термической переработки.

Установлено, что с помощью бактерий возможно уменьшение содержания метана в атмосфере угольных шахт. Для этой цели используют бактерии, интенсивно окисляющие метан до диоксида углерода и способные развиваться на весьма простых минеральных питательных средах. В условиях угольной шахты такие микроорганизмы за 2—4 недели окисляют до 70% метана.

Весьма перспективная область биогеотехнологии — использование микроорганизмов и их метаболитов для повышения нефтеотдачи нефтяных месторождений.

Расширяется использование биотехнологических методов для улучшения почвообразования. Решается также задача по организации производства биомассы микроорганизмов для биodeградации токсичных соединений фенолов и его производных, гербицидов, пестицидов, ксенобиотиков, а также биомассы микроорганизмов для очистки сточных вод производств химико-лесного, металлургического, топливно-энергетического, агропромышленного и других народнохозяйственных комплексов.

вопросы для повторения и самостоятельной проработки

1. Каковы основные особенности процессов биотехнологии по сравнению с другими химико-технологическими процессами?
2. В чем различия микробиологического синтеза, генетической инженерии и инженерной энзимологии?
3. Какова роль биотехнологии в широком использовании биомассы как возобновляемого источника энергии и сырья?
4. Каковы возможности биотехнологии, используемой для удовлетворения потребностей человека в продовольствии и медикаментах?
5. Какие задачи решает биогеотехнология?
6. Что такое биоэнергетика?
7. Приведите примеры использования биотехнологии в отраслях народного хозяйства.
8. Каковы перспективные тенденции развития биотехнологии?

Список литературы

- Амелин А. Г. Технология серной кислоты. — М.: Химия, 1983.
- Атрошенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. — М.: Химия, 1970.
- Биомасса как источник энергии / Под ред. С. Соуфера, О. Заборски. — М.: Мир, 1985.
- Биотехнология. Под ред. А. А. Баева. — М.: Наука, 1984.
- Данквертс П. В. Газожидкостные реакции. — М.: Химия, 1972.
- Закгейм А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. — М.: Химия, 1982.
- Караваев М. М., Мастеров А. П. Производство метанола. — М.: Химия, 1973.
- Карапетьянец М. Х. Химическая термодинамика. — М.: Химия, 1975.
- Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: Химия, 1973.
- Катализ в промышленности. — М.: Мир, 1986. Т. 1, 2.
- Кафаров В. В. Принципы создания безотходных химических производств. — М.: Химия, 1982.
- Кафаров В. В., Ветохин В. Н. Основы автоматизированного проектирования химических производств. — М.: Наука, 1987.
- Кафаров В. В., Перов В. Л., Мешалкин В. П. Принципы математического моделирования химико-технологических систем. — М.: Химия, 1974.
- Кузнецов И. Г., Троицкая Т. М. Защита воздушного бассейна от загрязнений вредными веществами химических предприятий. — М.: Химия, 1979.
- Кузнецов Л. Д., Дмитренко Л. М., Рабина П. Д., Соколовский Ю. А. Синтез аммиака. — М.: Химия, 1982.
- Лебедев И. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. — М.: Химия, 1975.
- Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. — М.: Химия, 1969.
- Легасов В. А., Бучаченко А. Л. Проблемы современной химии. — Успехи химии, 1986. Т. V, в. 12. С. 1949—1978.
- Лейтес И. Л., Сосна М. Х., Семенов В. П. Теория и практика химической энерготехнологии. — М.: Химия, 1988.
- Матрос Ю. Ш. Каталитические процессы в нестационарных условиях. — Новосибирск: Наука, 1987.
- Мельников Е. Я., Салтанова В. П., Наумова А. М., Блинова Ж. С. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений. — М.: Химия, 1983.
- Общая химическая технология. Под ред. И. П. Мухленова. 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Высшая школа, 1984. Ч. 1, 2.
- Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. 5-е изд. перераб. — Л.: Химия, 1983.
- Позин М. Е., Зинчук Р. Ю. Физико-химические основы неорганической технологии. — Л.: Химия, 1985.
- Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / Под ред. В. М. Олевского. — М.: Химия, 1985.
- Слинько М. Г. Моделирование химических реакторов. — Новосибирск: Наука, 1968.

Смирнов Н. Н., Волжинский А. И. Химические реакторы в примерах и задачах. — Л.: Химия, 1986.

Степанов А. В. Получение водорода и водородсодержащих газов. — Киев Наукова думка, 1982.

Третьяков Ю. Д., Олейников Н. Н., Можаяев А. П. Основы криохимической технологии. — М.: Высшая школа, 1987.

Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.

Химия нефти и газа Под ред. В. А. Проскурякова и А. Е. Драбкина — Л.: Химия, 1981.

Эммуэль Н. М., Киорре Д. Г. Курс химической кинетики. 4-е изд., перераб и доп. — М.: Высшая школа, 1984.

- Абсорбционные холодильные машины 261
- Абсорбция 194, 302
 - диоксида азота 408
 - — углерода 377
 - триоксида серы 436
- Автотермический режим 69
- Адиабатическое изменение температуры 133
- Адсорбция 221, 303
 - активированная 214
 - изотермы 223
- Азотная кислота, производство 397 сл.
- Азотнокислотное разложение фосфатов 448
- Аммиак
 - синтез 7, 34, 49, 161, 169, 207, 268, 280, 334, 384 сл.
 - окисление 25, 397
- Анализ ХТС 330, 341
- Анергия 47
- Аниониты 245
- Антидетонаторы 462
- Аппарат ИТН 450
- Аррениуса уравнение 59
- Атомные энерготехнологические установки 279 сл.
- Атмосферно-вакуумная установка 464

- Байпас 102, 351
- Баланс
 - материальный 67
 - тепловой 67
 - энергетический 45
- Бензин 461
- Безотходные технологические процессы 317 сл.
- Биогеотехнология 506
- Биомасса 500
- Биосфера 290
- Биотехнология 11, 499 сл.
- Биоэнергетика 505
- Боденштейна критерий 109
- Борескови уравнение 434

- Винт-Гоффа уравнение изотермы 32 сл.
 - — изобары, изохоры 38
- Вода 238
 - жесткость 241
 - классификация природных вод 239
 - окисляемость 241
 - щелочность 241
- Водооборотные циклы 308
- Водоподготовка 242 сл.
- Водород 11, 276
- Воздух 238, 247
- Вторичные ресурсы материальные 232
 - — энергетические 251
 - — — использование 256
- Выход продукта 21, 90

- Газ
 - водяной 362
 - конвертированный 364
 - природный 228, 234, 361, 364
 - попутный 361, 462
 - синтез-газ 362 сл.
 - технологический 362
- Газификация топлива 274, 283, 362
- Газожидкостные реакции 194 сл.
- Генетическая инженерия 502
- Генри закон 195
- Гетерогенно-каталитические процессы 18, 205 сл.
- Гетерогенные процессы 169 сл.
 - в системе «газ—твердое вещество» 174 сл.
 - — — «газ—жидкость» 194 сл.
- Гетерофазные процессы 170
- Гиббса энергия 30, 32
- Гибкие производственные системы 358
- Гомофазные процессы 170
- Графический метод
 - — определения концентрации реагента на выходе из реактора идеального смешения 84
 - — — распада каскада реакторов идеального смешения 96
 - — — решения системы уравнений

материального и теплового балан-
са 132 сл.

Графы 339

Гюи-Стодоу уравнение 47

Данквертса граничные условия 110

Двойное контактирование 320, 435

Десорбция 215, 223, 246

Дирака дельта-функция 117

Диссипация энергии 46

Диффузионная область 172, 189

Диффузионные стадии гетерогенных
процессов 172 сл.

Диффузия

- внешняя 177 сл., 183, 213
- внутренняя 179 сл., 185, 214
- конвективная 177
- молекулярная 173, 178
- продольная 107
- тейлоровская 104, 107
- турбулентная 103, 107

Единичная мощность агрегатов, уве-
личение 356 сл.

Жаропронзводительность 253

Жесткость воды 241 сл.

- — устранение 244

Загрязнения биосферы 290 сл.

Закон действующих масс 31, 54

Зоны

- застойные 102
- циркуляции 104

Иерархический подход 65

Известкование воды 243

Инженерная энзимология 503

Интенсивность 26

Интенсификация 30

Ионный обмен 244

Каскад реакторов идеального смеше-
ния 93 сл.

Катализаторы 61, 206

- активность 208
- конверсии метана 368
- конверсии оксида углерода 370
- крекинга 474
- напряженность 27
- окисления аммиака 401
- — диоксида серы 432
- риформинга 480

— синтеза аммиака 390

— — метанола 491

— технологические характеристики
208 сл.

Каталитический крекинг 271, 474

— риформинг 478

Катиониты 245

Кинетика химическая, использование
в технологии 51 сл.

Кинетическая область 172, 189

Кинетические уравнения 53, 224

Кислоты

- азотная 397 сл.
- серная 7, 421 сл.
- фосфорная 446

Коксование 273, 472

Колонна

- абсорбции нитрозных газов 409
- конденсационная 394
- синтеза аммиака 393
- — метанола 495

Конверсия

- аммиака 397
- метана 366
- оксида углерода 369
- природного газа 159, 371

Константа равновесия 31

- — зависимость от температуры
38
- — окисления диоксида серы 41,
433

- — синтеза аммиака 386
- — синтеза метанола 490
- — термодинамическая 33

Константа скорости реакции 54

- — гетерогенного процесса 181

Контактный метод получения серной
кислоты 424 сл.

Концентрирование азотной кислоты
415

Коэффициент

- диффузии, эффективный 179
- массоотдачи 195
- массопередачи 196
- молекулярной диффузии 173,
178
- рециркуляции 352
- ускорения абсорбции 199, 201 сл.
- эффективности использования
внутренней поверхности катализа-
тора 217

КПД

- эксергетический 48
- энергетический 46

Кривые отклика 113, 122

Критерии технологические эффектив-
ности 18 сл.

Ленгмюра изотерма адсорбции 223
Ленгмюра-Хиншельвуда модель 225
Ле Шателье принцип 36
Лимитирующая стадия 182
— — способы определения 188 сл.
Линия оптимальных температур 154
сл., 435

Массопередача между газом и жидкостью 198

Металлирование 383

Метанол, производство 9, 280, 488 сл.

Микробиологический синтез 80, 499

Минеральные удобрения 440 сл.

Множественность стационарных состояний 135

Моделирование 64

Модель

- диффузионная 107
- иконографическая 333, 338
- квазигомогенная 175
- математическая 64, 333
- обновления поверхности 200
- операционно-описательная 333
- пленочная 198
- символическая 337
- с фронтальным перемещением зоны реакции 175
- топологическая 338
- ячеечная 105

Мощность 26

Накопление 67, 73

Нестационарный режим 70, 149, 164

Нефтепродукты 460

Нефть 459 сл.

первичная переработка 462

деструктивная переработка 465

Обжиг колчедана 428 сл.

Обменная емкость 245

Обогащение сырья 237

Окисление

аммиака 25, 397

— диоксида серы 41, 154, 432 сл.

оксида азота 407

Оптимизация ХТС 331, 341

Оптимальный температурный режим 151 сл.

— — — способы осуществления 158 сл.

Отходы 232, 313

Охрана окружающей среды 13, 288 сл.

— — — азотной кислоты 418

— — — аммиака 394

— — — метанола 498

— — — серной кислоты и удобрений 456

— при нефтепереработке 484

Очистка

— адсорбционная 303

— абсорбционная 302

— биохимические методы 298, 307

— дымовых газов 376

— каталитические методы 303

— механические методы 297

— моноэтаноламиновая от диоксида углерода 377

— нефтепродуктов 481

— сжигового газа 430

— от аэрозолей 299

— отходящих газов 299, 376

— природного газа 365

— промышленных выбросов 297 сл.

— растворами поташа от диоксида углерода 380

— сточных вод 305

— термические методы 298, 303

— технологических газов 377

— химические методы 298

Параметры математической модели 105

Параметрическая чувствительность 150

Пекле диффузионный критерий 109

Первичная переработка нефти 462

Перенос

— диффузионный 72

— импульса 72

— конвективный 72

Переходная область 189

Печи

— для сжигания серы 427

— КС для обжига колчедана 429

— пиролиза 473

— трубчатые 374

Пиролиз 273, 471

Платформинг 480

Поверхностная химическая реакция 180 сл., 187, 214

Получение обжигового газа

— — — из колчедана 428

— — — — серы 426

Предельно допустимые концентрации (ПДК) 293

Производительность 26

Промотирование 212

Промышленные загрязнения биосферы 290

Профили линейных скоростей 86

Процессы

— химико-технологические 15

— химические 16

— единицы химической технологии 16

Равновесие химическое 20, 30 сл.

- в гетерогенных системах 34 сл.
- влияния давления 36
- инертного газа 36
- температуры 37
- законы смещения 35
- определение состава реакционной смеси 40
- расчет по термодинамическим данным 39
- устойчивые условия 30

Равновесная степень превращения 20, 40 сл.

Реакторы химические 63 сл.

- адиабатические 69
- идеального вытеснения 68, 85 сл.
- смешения 68, 77 сл.
- изотермические 69
- периодические 70, 78 сл.
- проточные 70, 80
- со структурой потоков идеальной 76 сл.
- — — неидеальной 102 сл.
- сравнение 88

Реакционное пространство 51

Регенерация 271

Ретур 445

Рециркуляция 352

Сегрегированные потоки 125

Селективность 24, 210

- дифференциальная 24, 57, 91
- интегральная 24
- катализатора 210

Синтез ХТС 330, 341

Система 16, 325

Скорость

- гетерогенных процессов 171
- химических реакций 51 сл.

Сложиваемость удобрений 449

Среднее время пребывания 81

Стандартное состояние 33

Стационарный режим 70, 146, 181, 196

Степень превращения 18 сл.

- равновесная 20, 40 сл.

Стехиометрические соотношения 19, 25

Сточные воды 294

- очистка 305

Структурная блок-схема 341

Схемы

- операторные 335

— структурные 335

— технологические 16, 336

— функциональные 335

— энерготехнологические 264

Сырьевая база

- азотной промышленности 361
- производства серной кислоты 422
- синтеза метанола 489
- химической промышленности 228

Сырье

- классификация 230
- комплексное использование 233
- принципы обогащения 237

Твердые отходы, переработка 313 сл.
Темкина-Пыжева уравнение 387

Температура зажигания 209

Теплоперенос в химических реакторах 69, 128 сл.

Теплота сгорания 253

Термический крекинг 469

Термодинамика, использование в технологии 29 сл.

Термодинамические расчеты 29 сл.

Термодинамический анализ 42 сл.

Технологическая топология 322

Технологические

- критерии эффективности 19 сл.
- операторы 336
- принципы создания ХТС 322, 327, 355
- связи 346
- характеристики катализаторов 208 сл.
- топлива 253

Технологический режим 16

Тиле модуль 220

Топливо-энергетические ресурсы 251

- классификация 251
- повышение эффективности использования 262

Топливо-энергетический комплекс СССР 256

Уголь, переработка 271 сл., 282

Удобрения

- азотные 448 сл.
- аммиачная селитра 499
- карбамид 453
- суперфосфат двойной 446
- простой 443
- фосфорные 442

Умягчение воды 244

Устойчивость 146

Уравнение материального баланса 67
— — — для элементарного объема 71
— теплового баланса 67, 129
Утилизационные установки 257

— — — простые 22
— — — сложные 23, 54
— — — формально простые 54
— — — элементарные 54
Химический процесс 16, 66

Ферментация 500
Фика законы 173
Фишера-Тропша синтез 488
Флотация 237, 307
Фосфогипс 320
Функции распределения времени пребывания 82, 112 сл.
— для диффузионной модели 120
— — реактора идеального вытеснения 117
— — — смещения 115
— — — ячеечной модели 118
— применение при расчете реакторов 122 сл., 191

Химизация 9
Химико-технологическая система 322
Химическая промышленность
— — — объем производства продукции 9
— — — тенденции развития 11
Химическая технология 4
— единичные процессы 16
— история развития 6
Химические реакции
— — — классификация 16

Цеолиты 212

Эксергетический
— баланс 45
— КПД 46
— метод 43 сл.
Эксергия 43 сл.
Экологические аспекты проектирования 316
Элементы ХТС 325
Энергетическая база химической промышленности 59
Энергия активации
— — кажущаяся 216, 225
Энергогазохимическая переработка углей Канско-Ачинского бассейна 274
Энерготехнология 264
Энергохимическая переработка угля на базе МГД-электростанции 276
Этаноламины 377

Ячеечная модель 105

Предисловие	3
Введение	4
§ 1. Химическая технология как наука	4
§ 2. Краткие сведения по истории развития химической технологии	6
§ 3. Значение химической технологии и химического машиностроения для народного хозяйства	8
§ 4. Основные тенденции развития современной химической промышленности	11
Часть I	
Химические процессы и реакторы	15
Глава 1. Химико-технологический процесс и его содержание	15
§ 1. Классификация химических реакций, лежащих в основе промышленных химико-технологических процессов	16
§ 2. Технологические критерии эффективности химико-технологического процесса	18
Глава 2. Термодинамические расчеты химико-технологических процессов	29
§ 1. Равновесие химических реакций	30
§ 2. Способы смещения равновесия	35
§ 3. Зависимость константы равновесия от температуры	38
§ 4. Расчет равновесия по термодинамическим данным	39
§ 5. Термодинамический анализ	42
Глава 3. Использование законов химической кинетики при выборе технологического режима	51
§ 1. Скорость гомогенных химических реакций	51
§ 2. Зависимость скорости химических реакций от концентрации реагентов; кинетические уравнения	53
§ 3. Способы изменения скорости простых и сложных реакций	56
Глава 4. Общие сведения о химических реакторах	63
§ 1. Математическое моделирование химических реакторов и протекающих в них химических процессов	64
§ 2. Классификация химических реакторов и режимов их работы	68
§ 3. Уравнение материального баланса для элементарного объема проточного химического реактора	71
Глава 5. Химические реакторы с идеальной структурой потока в изотермическом режиме	76
§ 1. Реактор идеального смешения	77
§ 2. Реактор идеального вытеснения	85
§ 3. Сравнение эффективности проточных реакторов идеального смешения и идеального вытеснения	88
§ 4. Каскад реакторов идеального смешения	93

Глава 6. Химические реакторы с неидеальной структурой потоков	102
§ 1. Причины отклонений от идеальности в проточных реакторах	102
§ 2. Модели реакторов с неидеальной структурой потоков	104
Глава 7. Распределение времени пребывания в проточных реакторах	112
§ 1. Функции распределения времени пребывания	112
§ 2. Экспериментальное изучение функций распределения	113
§ 3. Функции распределения времени пребывания идеальных и неидеальных проточных реакторов	115
§ 4. Применение функций распределения времени пребывания при расчете химических реакторов	122
Глава 8. Теплоперенос в химических реакторах	128
§ 1. Уравнение теплового баланса. Тепловые режимы химических реакторов	129
§ 2. Проточный реактор идеального смешения в неизотермическом режиме	130
§ 3. Периодический реактор идеального смешения в неизотермическом режиме	140
§ 4. Реактор идеального вытеснения в неизотермическом режиме	144
§ 5. Тепловая устойчивость химических реакторов	146
§ 6. Оптимальный температурный режим и способы его осуществления в промышленных реакторах	151
Глава 9. Гетерогенные процессы	169
§ 1. Общие особенности гетерогенных процессов	169
§ 2. Диффузионные стадии гетерогенных процессов	172
§ 3. Гетерогенные некаталитические процессы в системе «газ — твердое вещество»	174
§ 4. Гетерогенные процессы в системе «газ — жидкость» (газожидкостные реакции)	194
Глава 10. Гетерогенно-каталитические процессы	205
§ 1. Общие представления о катализе	206
§ 2. Технологические характеристики твердых катализаторов	208
§ 3. Основные стадии и кинетические особенности гетерогенно-каталитических процессов	213
Часть 2	
Общие принципы разработки химико-технологических процессов	228
Глава 11. Сырьевая и энергетическая базы химической промышленности	228
§ 1. Сырьевая база химической промышленности	228
§ 2. Рациональное и комплексное использование сырьевых ресурсов	233
§ 3. Принципы обогащения сырья	237
§ 4. Вода и воздух в химической промышленности	238
§ 5. Энергетическая база химической промышленности	249
§ 6. Основные направления повышения эффективности использования сырьевых и топливно-энергетических ресурсов	262
§ 7. Основы энерготехнологии, ее значение, сущность	264
Глава 12. Химическая технология и охрана окружающей среды	288
§ 1. Классификация промышленных загрязнений биосферы	290
§ 2. Источники загрязнения атмосферы	293
§ 3. Состав, свойства и классификация сточных вод	294

§ 4.	Очистка промышленных выбросов	297
§ 5.	Очистка отходящих газов химических производств	299
§ 6.	Основные направления научно-технического прогресса в области охраны воздушного бассейна	304
§ 7.	Очистка сточных вод химических производств	305
§ 8.	Создание водооборотных циклов	308
§ 9.	Основные направления научно-технического прогресса в области охраны водных ресурсов	312
§ 10.	Переработка твердых отходов	313
§ 11.	Экологические аспекты при проектировании новых, расширении и реконструкции действующих производств	316
§ 12.	Создание безотходных технологических процессов	317
Г л а в а 13.	Основы разработки химических производств	322
§ 1.	Постановка общей задачи разработки и создания химико-технологических систем	322
§ 2.	Использование методов и принципов системного исследования при разработке ХТС	324
§ 3.	Основные понятия и принципы системного подхода	325
§ 4.	Химическое предприятие как сложная система	326
§ 5.	Общая стратегия системного исследования. Основные этапы создания ХТС	327
§ 6.	Классификация моделей ХТС	333
§ 7.	Задачи анализа, синтеза и оптимизации ХТС	341
§ 8.	Типы технологических связей	346
§ 9.	Технологические принципы создания ХТС	355
§ 10.	Проблемы, возникающие при разработке и эксплуатации агрегатов большой единичной мощности	356

Часть 3

Примеры инженерного оформления химико-технологических процессов

Г л а в а 14.	Технология связанного азота	360
§ 1.	Сырьевая база азотной промышленности	361
§ 2.	Получение технологических газов	362
§ 3.	Очистка отходящих газов от оксидов азота	376
§ 4.	Очистка конвертированного газа от оксидов углерода	377
§ 5.	Синтез аммиака	384
§ 6.	Технология азотной кислоты	396
Г л а в а 15.	Технология серной кислоты и минеральных удобрений	421
§ 1.	Технология серной кислоты	421
§ 2.	Технология минеральных удобрений	440
§ 3.	Охрана окружающей среды в производстве серной кислоты и удобрений	456
Г л а в а 16.	Технология нефти	459
§ 1.	Важнейшие нефтепродукты	460
§ 2.	Первичная переработка нефти	462
§ 3.	Деструктивная переработка нефти	465
§ 4.	Очистка нефтепродуктов	481
§ 5.	Охрана окружающей среды при нефтепереработке	484
Г л а в а 17.	Синтезы на основе оксида углерода и водорода	487
§ 1.	Синтез метанола	488
§ 2.	Новые направления в развитии производства метанола	497
§ 3.	Охрана окружающей среды в производстве метанола	498

Глава 18. Особенности процессов биотехнологии	499
§ 1. Микробиологический синтез	499
§ 2. Генетическая инженерия	502
§ 3. Инженерная энзимология	503
§ 4. Основные тенденции развития биотехнологии	504
Список литературы	510
Предметный указатель	512

Учебное издание

**Кутепов Алексей Митрофанович, Бондарева Татьяна Ивановна,
Беренгартен Михаил Георгиевич**

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова Редактор В. Н. Борзенкова Младший редактор С. М. Ерохина. Художественный редактор Е. Д. Косырева Технический редактор З. В. Пужлина. Корректор Р. К. Косинова

ИБ № 7408

Изд. № ХИМ-90И Сдано в набор 02.03.90. Подп. в печать 18.07.90 Формат 60×88/16.
Бум. офс. № 1. Гарнитура литературная. Печать офсетная Объем 31,85 усл. печ. л. +
+0,25 усл. печ. л. форзац. 32,35 усл. кр.-отт. 34,72 уч.-изд. л. + 0,41 уч.-изд. л. форзац.
Тираж 20 000 экз. Зак 111 Цена 1 р. 50 к.
Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14

Московская типография № 4 Госкомпечати СССР
129041, Москва, Б. Переяславская, 46.

