

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра химических технологий
и переработки энергоносителей

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

УДК 66.0 (073)

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ: Методические указания к практическим занятиям / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *О.В. Зырянова, Т.А. Александрова*. СПб, 2019. 57 с.

Изложены цели и задачи дисциплины «Общая химическая технология». Приведены примеры расчетов основных показателей химико-технологических процессов.

Предназначены для студентов бакалавриата направления 18.03.01 «Химическая технология».

Научный редактор проф. *Н.К. Кондрашева*

Рецензенты: Научно-технический совет ООО «Институт Гипроникель»

ВВЕДЕНИЕ

Цель изучения дисциплины - формирование у студентов знаний в области теоретических основ и получение практических навыков в области химического производства, понимание иерархической организации процессов в химическом производстве и общих закономерностей химических процессов.

Цели практических занятий - совершенствовать умения и навыки решения практических задач.

Главным содержанием этого вида учебных занятий является работа каждого обучающегося по овладению практическими умениями и навыками профессиональной деятельности.

Химическая технология — наука об экономически, экологически и социально обоснованных способах и процессах переработки сырья с коренным изменением его состава и свойств путем проведения химических и физико-химических превращений в продукты потребления и средства производства.

Данная дисциплина базируется на знаниях, полученных студентами при изучении таких дисциплин, как «Общая и неорганическая химия», «Органическая химия», «Физическая химия», «Математика», «Физика», «Процессы и аппараты химической технологии», «Термодинамика». Знания, полученные студентами при изучении данной дисциплины, необходимы для усвоения материала по таким дисциплинам как «Химическая технология неорганических веществ», «Основы проектирования и оборудование», «Химия и технология комплексной переработки минерального сырья». Указанные связи дисциплины «Общая химическая технология» дают студенту системное представление о комплексе изучаемых дисциплин в соответствии с государственным образовательным стандартом, что обеспечивает соответствующий теоретический уровень и практическую направленность в системе обучения и будущей деятельности выпускника. Полученные знания необходимы студентам при подготовке, выполнении и защите выпускной квалификационной работы и при решении научно-исследовательских, проектно-конструкторских, производственно-

технологических, организационно-управленческих задач в будущей профессиональной деятельности.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Согласно закону сохранения материи, масса веществ, поступающих и какую-либо систему, равна массе веществ, покидающих эту систему, независимо от того, какие физические или химические изменения они претерпевают.

В нефтехимических процессах суммарное количество поступающих на переработку сырья и реагентов равно суммарному количеству полученных продуктов переработки. Для нефтехимических процессов, являющихся чаще всего непрерывными, уравнения материального баланса принято составлять для часового прихода и расхода веществ:

$$\sum G_{\text{нач}} = \sum G_{\text{кон}}, \quad (1.1)$$

где $\sum G_{\text{нач}}$, $\sum G_{\text{кон}}$ - суммарное количество веществ, поступающих в систему и покидающих ее, соответственно, кг/ч.

$$\sum G_{\text{нач}} = G_{1\text{нач}} + G_{2\text{нач}} + \dots + G_{i\text{нач}}, \quad (1.2)$$

$$\sum G_{\text{кон}} = G_{1\text{кон}} + G_{2\text{кон}} + \dots + G_{i\text{кон}}. \quad (1.3)$$

Материальный баланс может быть составлен и для отдельных компонентов системы. Так, в системах, в которых не происходит химических превращений, например в процессах ректификации, абсорбции и др., должен соблюдаться баланс по каждому компоненту:

$$\sum G_{i\text{нач}} \cdot x_{i\text{нач}} = \sum G_{i\text{кон}} \cdot x_{i\text{кон}}, \quad (1.4)$$

где $G_{i\text{нач}}$, $G_{i\text{кон}}$ - количество i -го компонента в исходном сырье и в потоках, выводимых из системы, соответственно; $x_{i\text{нач}}$, $x_{i\text{кон}}$ - массовая концентрация компонента в исходном сырье и потоках, выводимых из системы, соответственно.

В системах, в которых протекают химические превращения, масса поступающего i -го компонента равна сумме масс превращенного и непревращенного i -го компонента:

$$G_{i\text{нач}} = G_{i\text{непр}} + G_{i\text{прев}}, \quad (1.5)$$

где $G_{i\text{непр}}$, $G_{i\text{прев}}$ - количество непревращенного и превращенного i -го компонента соответственно

Для систем, работающих с рециркуляцией газообразных веществ (прямая гидратация этилена, оксосинтез, гидрирование эфиров СЖК, окисление этилена в оксид и др.), обычно приходится составлять отдельно газовые балансы: для реагирующих веществ и инертных примесей, поступающих в систему с исходным потоком газа и образующихся в реакции, для каждого компонента системы или для групп компонентов.

В технических расчетах материальный баланс составляют для установки в целом или для отдельного аппарата.

В процессе производства нефтехимических продуктов всегда имеются потери. Это могут быть механические потери за счет неплотностей оборудования (насосов, компрессоров, аппаратов и трубопроводов), а также потери целевого продукта за счет неполного извлечения его из продуктов реакции в процессе их разделения.

С учетом механических потерь материальный баланс может быть представлен уравнением:

$$\sum G_{\text{нач}} = \sum G'_{\text{кон}} + G_{\text{пот}}, \quad (1.6)$$

где $G'_{\text{кон}} = G_{\text{кон}} - G_{\text{пот}}$.

В уравнении (1.6) $G'_{\text{кон}}$ включает и ту часть целевого продукта, которая теряется при извлечении его из продуктов реакции, поскольку ее учитывают в составе побочных продуктов. Если же баланс составляют для каждого продукта, то потерн при извлечении включают в общий состав потерь.

При составлении материальных балансов учитывают все производственные потерн, вследствие чего количество сырья и реагентов, поступающих на установку, больше, чем это необходимо

для получения заданного количества продукта. Однако технологический расчет аппаратуры отдельных установок составляют для общего количества поступающего на них сырья и реагента без учета потерь.

2. ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химические процессы характеризуются следующими основными показателями.

Количество вещества системы n - одна из основных величин, определяемая числом структурных элементов (атомов, молекул, ионов и других частиц), содержащихся в системе.

Молярная масса - отношение массы вещества к количеству вещества:

$$Mr = \frac{m}{n}. \quad (2.1)$$

Молярный объем - отношение объема вещества к количеству вещества:

$$V_m = \frac{V}{n}. \quad (2.2)$$

Молярная доля компонента смеси - отношение количества вещества компонента, содержащегося в смеси, к общему количеству вещества смеси:

$$x_i = \frac{n_i}{n}. \quad (2.3)$$

Объемная доля компонента смеси - отношение объема компонента, содержащегося в смеси, к общему объему смеси:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V}. \quad (2.4)$$

Показатель объемная доля используется, как правило, для характеристики газовых смесей и для идеальных газов на основании закона Авогадро совпадает с показателем молярная доля.

Массовая доля компонента смеси - отношение массы 1-го компонента, содержащегося в смеси, к общей массе смеси:

$$w_i = \frac{m_i}{m}. \quad (2.5)$$

Молярное отношение - отношение количества вещества компонента к количеству вещества остальной части смеси.

Объемное отношение - отношение объема компонента к объему остальной смеси.

Массовое отношение - отношение массы компонента к массе остальной смеси.

Молярная концентрация - отношение количества вещества компонента к общему объему смеси:

$$C_i = \frac{n_i}{V}. \quad (2.6)$$

Массовая концентрация - отношение массы компонента к общему объему смеси:

$$\rho_i = \frac{m_i}{V}. \quad (2.7)$$

Технологические расчеты ряда производств органического синтеза, в которых преобладают газофазные процессы, требуют применения газовых законов, характеризующих состояние газа и устанавливающих взаимосвязь параметров состояния. Приведенные в дальнейших расчетах объемные расходы газов отнесены к нормальным условиям ($T_0 = 273\text{K}$, $P_0 = 101325\text{Па}$).

Молярный объем любого идеального газа при нормальных условиях равен $22,4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ (закон Авогадро).

Для определения параметров состояния идеального газа используют уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T, \quad (2.8)$$

где p - давление газа, Па; V - объем газа, м^3 ; n - количество вещества, моль; m - масса газа, кг; M - молярная масса газа, кг/моль; R - универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T - температура, К.

Для приведения объема газа данной массы к реальным условиям применяют уравнение состояния:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} . \quad (2.9)$$

Для определения общего давления смеси газов используют закон Дальтона - давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений компонентов:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n . \quad (2.10)$$

Из этого следует, что парциальное давление компонента газовой смеси равно произведению общего давления на объемную (молярную) долю данного компонента:

$$p_i = p \cdot \varphi_i = p \cdot x_i . \quad (2.11)$$

3. РАСЧЕТ РАСХОДНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Расходные коэффициенты - величины, характеризующие расход различных видов сырья, воды, топлива, электроэнергии, пара на единицу полученной продукции. Особое значение имеют расходные коэффициенты по сырью, поскольку для большинства химических производств 60-70% себестоимости продукции приходится на эту статью расхода. Различают теоретические и практические расходные коэффициенты. Теоретические расходные коэффициенты учитывают расход исходного сырья с учетом стехиометрии реакции.

Рассмотрим простейшую реакцию $A \rightarrow B + C$, где B - целевой продукт.

Стехиометрический расходный коэффициент для этой реакции равен

$$\alpha_{\text{стех}} = \frac{M_A}{M_B} . \quad (3.1)$$

Расходный коэффициент с учетом селективности процесса:

$$\alpha_C = \frac{\alpha_{\text{стех}}}{c} . \quad (3.2)$$

Для процессов, протекающих в несколько стадий, расходный коэффициент рассчитывают, учитывая селективность каждой стадии:

$$\alpha_C = \frac{\alpha_{\text{срех}}}{(C_1 \cdot C_2 \cdot \dots \cdot C_n)}. \quad (3.3)$$

С учетом потерь расходный коэффициент равен

$$\alpha = \alpha_C \cdot \left(1 + \frac{a}{100}\right), \quad (3.4)$$

где a - суммарные потери на всех стадиях, % (масс.).

Если потери отнесены к количеству целевого продукта, то расходный коэффициент равен:

$$\alpha = \frac{\alpha_C}{\frac{a}{100}}. \quad (3.5)$$

В некоторых процессах для расчета расходных коэффициентов пользуются не селективностью, а выходом целевого продукта в расчете на пропущенное сырье. Так расходные коэффициенты рассчитывают для процессов, в которых сырье представляет собой сложную смесь, а реакция идет с большой глубиной. Примером такого процесса является пиролиз бензина или газойлевых фракций, когда не представляется возможным определить конверсию сырья. Расходный коэффициент в этом случае равен:

$$\alpha = \frac{G_A^H}{G_B} \cdot \left(1 + \frac{a}{100}\right). \quad (3.6)$$

Конверсия исходного сырья - количество превращенного сырья (компонента сырья), отнесенное к загрузке реактора, выраженное в процентах или долях единицы.

Пусть количество компонента A в загрузке реактора равно G_A^H , в продуктах реакции G_A^K (кг/ч) или N_A^H и N_A^K (кмоль/ч). Тогда конверсию компонента A (в %) можно выразить следующим образом:

$$K = \frac{G_A^H - G_A^K}{G_A^H} \cdot 100 = \frac{N_A^H - N_A^K}{N_A^H} \cdot 100 = \frac{G_A^{np}}{G_A^H} = \frac{N_A^{np}}{N_A^H}. \quad (3.7)$$

Конверсия характеризует степень превращения сырья в целевые и побочные продукты и, в конечном счете, количество сырья, подлежащего рециркуляции.

Выход целевого продукта в расчете на пропущенное сырье — количество целевого продукта, отнесенное к загрузке реактора, выраженное в % (масс.) или массовых долях.

Если количество целевого продукта обозначить G_B (кг/ч) выход продукта B в расчете на пропущенное сырье G_A^H составит

$$B = \frac{G_B}{G_A^H} \cdot 100. \quad (3.8)$$

Селективность - доля (или процент) превращенного сырья, израсходованная на образование целевого продукта:

$$C_B = \frac{N_B}{N_A^{np}} \cdot 100. \quad (3.9)$$

Селективность процесса характеризует степень полезного использования сырья.

Количество сырья A , превращенного в продукт B , равно $G_{A \rightarrow B} = N_B \cdot M_A$. Отсюда следует, что

$$C_B = \frac{G_{A \rightarrow B}}{G_A^{np}} = \frac{N_B \cdot M_A}{G_A^{np}} = \frac{N_B}{N_A^{np}} \cdot 100. \quad (3.10)$$

Таким образом, выражения (2.14) и (2.15) идентичны.

Селективность также определяют как отношение выхода целевого продукта к его стехиометрическому выходу, или как отношение количества целевого продукта к его стехиометрическому количеству, которое могло бы образоваться при отсутствии побочных реакций.

Если бы реакция шла без образования побочных продуктов, то количество полученного продукта было бы равно

$$G_B^{\text{стех}} = \frac{G_A^{\text{пп}} \cdot M_B}{M_A}, \quad (3.11)$$

а селективность:

$$C_B = \frac{G_B}{G_B^{\text{стех}}}. \quad (3.12)$$

Легко показать, что селективности, рассчитанные по уравнениям (2.15) и (2.17), будут одинаковы. Подставим выражение для $G_B^{\text{стех}}$ из уравнения (2.16) в уравнение (2.17):

$$C_B = \frac{G_B \cdot M_A}{G_A^{\text{пп}} \cdot M_B} = \frac{N_B}{N_A^{\text{пп}}}. \quad (3.13)$$

В литературе часто используют понятие «выход от теоретического», подразумевая под этим селективность, выраженную как отношение выхода целевого продукта к его стехиометрическому выходу. Такое выражение селективности («выход от теоретического») неприменимо к обратимым реакциям, так как в этом случае теоретическое или равновесное количество вещества В равно:

$$G_A^{\text{теор}} = G_B^{\text{стех}} \cdot B_B^{\text{р}}, \quad (3.14)$$

где $B_B^{\text{р}}$ - равновесный выход продукта при данных условиях, доли единицы. Селективность равна

$$C_B = \frac{G_B}{G_B^{\text{стех}} \cdot B_B^{\text{р}}}. \quad (3.15)$$

Селективность выражают в мольных долях или процентах.

В технических расчетах под селективностью иногда понимают выход целевого продукта в расчете на разложенное сырье и выражают ее в % (масс.) или массовых долях:

$$C'_B = \frac{G_B}{G_A^{\text{пп}}}. \quad (3.16)$$

Эта величина связана с селективностью, выраженной в мольных долях, следующим соотношением

$$C_B = \frac{C'_B \cdot M_A}{M_B}. \quad (3.17)$$

Выражать селективность в массовых долях или процентах удобно в тех случаях, когда молекулярные массы сырья и целевого продукта близки, например, в процессах дегидрирования.

Если реагируют два и более веществ, или образуется два и более продуктов реакции, селективность определяют по каждому из них.

4. СОСТАВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ НЕОБРАТИМЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Хотя известны общие принципы составления материального баланса, тем не менее, составление его представляет определенные трудности. Эти трудности возникают вследствие того, что подвергающиеся переработке жидкие и газовые смеси имеют сложный состав, причем точное содержание второстепенных компонентов, которые присутствуют в относительно малых концентрациях, обычно неизвестно. Трудности расчета возрастают для технологических процессов с рециркуляцией материальных потоков. Главная задача расчета процессов с рециркуляцией - определить по заданному количеству сырья или целевого продукта суммарных загрузок каждого аппарата, необходимых для определения его основных размеров.

Выполнение расчетов по составлению материального баланса требует ясного представления о существе процессов, протекающих в том или ином аппарате, а при сложном составе и рециркуляции перерабатываемых материалов - еще и соблюдение определенной последовательности. При составлении материального баланса целесообразно придерживаться следующего порядка:

- составление технологической схемы материальных потоков;
- изображение диаграммы материального баланса;
- уточнение задачи и выполнение расчетов.

Технологическая схема материальных потоков должна быть выполнена достаточно подробно. На схеме должны быть нанесены все без исключения линии материальных потоков, как основных, так и вспомогательных. Линии следует охарактеризовать, указав известные данные о составах и величинах потоков, а также температурные условия и давление. Когда все это представлено на схеме, легко установить, как недостающие величины подлежат определению расчетным путем.

При отсутствии рециркуляции диаграмму можно изображать упрощенно. На диаграмме в этом случае аппараты можно обозначать условной фигурой, а потоки - стрелками, направленными к точке (входящие в аппарат потоки) или от точки (выходящие из аппарата потоки) (рис. 1).

Диаграмма материального потока изображается в соответствии с технологической схемой материальных потоков.

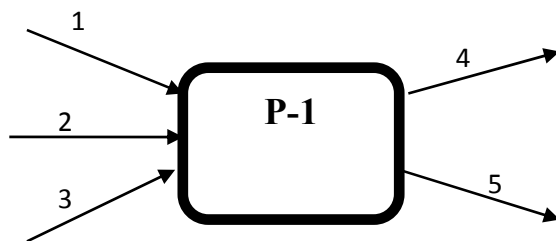


Рис.1. Диаграмма материального баланса аппарата: 1, 2,3 - потоки, приходящие в реактор; 4 и 5 - потоки, выходящие из аппарата

Она позволяет представить соотношение между материальными потоками и взаимодействие между ними в наглядной форме, что в значительной мере облегчает расчет и уменьшает вероятность ошибок.

При отсутствии рециркуляционных потоков расчет удобно вести последовательно от одного аппарата к другому, начиная с того, для которого известны характеристики (количество, состав) материальных потоков. При наличии рециркулирующих потоков приходится делать расчет сразу для группы аппаратов, объединенных общими рециркуляционными потоками.

Уточнение задачи расчета заключается в изучении диаграммы и установлении, какие величины, характеризующие потоки, уже известны и какие из них должны являться предметом расчета.

Прежде чем приступить к конструированию реактора, предварительно необходимо произвести подробный химико-технологический расчет всего процесса производства полимеров или тон его части, которая непосредственно связана с конструированием реактора.

В основу любого техно-эконо-химического расчета положены два основных законов природы: такой сохранения массы вещества и закон сохранения энергии. На первом из этих законов базируется всякий материальный на втором - тепловой балансы.

Когда производится материальный расчет процесса, необходимо учитывать массу каждого компонента поступающего в данный реактор (приход), и массу каждого компонента, уходящего из аппарата (расход).

Приступая к составлению материального и теплового баланса процесса необходимо ясно и четко представить себе закономерности и ход этого процесса. На основании этих закономерностей, с учетом известных для данного процесса величин, составляется методика расчета, которая зависит не только от рода производства, но также от способа переработки и качества исходных мономеров, от режима работы аппарата и других конкретных факторов и условий производства.

Исходными данными для составления материального баланса являются:

- схема технологическая, отрастающая характер и последовательность стадий производства того или иного полимера;
- годовая производительность производства, на данному продукту цеха. Если в цехе производится несколько видов продукции, то материальный расчет составляется отдельно для каждого продукта;
- производственная рецептура загрузки всех компонентов по каждой технологической стадии;

- потери по всем технологическим стадиям в %. Эти величины определяются по данным научно-исследовательских институтов или путем расчетов процессов, описываемых химическими уравнениями, или по данным обследования аналогичных производств (по данным практик технологической или преддипломной).

В зависимости от характера требований материальный расчет периодических процессов может быть составлен в трех вариантах: исходя из суточной или часовой производительности производства; на 1 т готового продукта; на количество готовой продукции, получаемой за одну операцию.

Наиболее целесообразным является суточный (часовой) материальный баланс. Материальный баланс непрерывного производства рассчитывается на часовую выработку продукта.

Если исходные данные для составления материального баланса заданы в виде уравнений химических реакций, то расчет материального баланса удобно вести на 100 кмоль исходной смеси с последующим пересчетом полученного результата на заданную производительность.

Различают теоретический и практический материальный баланс.

Теоретический материальный баланс рассчитывается на основе стехиометрического уравнения реакции. Для его составления достаточно знать уравнение реакции и молекулярные массы компонентов.

Практический материальный баланс учитывает состав исходного сырья и готовой продукции, избыток одного из компонентов сырья, степень превращения, потерн сырья и готового продукта и т. д.

Практический материальный баланс делится на две основные части: общий материальный баланс и постадийный (пооперационный) баланс.

Цель материального расчета - определение расхода сырья и вспомогательных материалов для обеспечения заданной производительности по целевому продукту (иногда определение

выхода целевого и побочных продуктов исходя из расхода сырья). Поэтому до выполнения материального расчета необходимо:

- изучить существующие методы получения продукта или переработки сырья, выбрать наиболее экономически эффективный метод (на данном уровне развития химической промышленности);
- детально рассмотреть теоретические основы выбранного метода, проанализировать влияние различных технологических факторов на термодинамику и кинетику химического процесса (температуры, давления, отношения поступающих исходных веществ, объемной скорости, свойств и состояния катализатора, времени пребывания реагентов в аппарате и др.), выбрать оптимальные условия проведения процесса;
- ознакомиться с основными физико-химическими характеристиками сырья, вспомогательных материалов и продуктов, а также с требованиями стандартов или технических условий к их качеству;
- изучить технологическую схему процесса, обратив особое внимание на режим работы аппаратов, материальные расчеты которых предстоит выполнить;
- на основе всестороннего изучения действующего производства, технологической и конструкторской документации, литературных данных решить (совместно с руководителем дипломного или курсового проекта), какие конкретные предложения по совершенствованию технологии и оборудования будут внесены в технологическую схему процесса и отражены в расчетах;
- составить схему материальных и энергетических потоков производства, стадии.

Это позволит осознанно выполнить материальный расчет, учесть все особенности работы отдельных аппаратов, избежать неточностей при составлении материальных балансов аппаратов, стадий сводного материального баланса производства. Только на основе схемы материальных потоков и выполненного материального расчета можно проводить технологические расчеты, определить расходные коэффициенты, необходимые для калькуляции себестоимости получаемого продува, оценить экономическую

эффективность процесса, наметить пути его дальнейшего совершенствования. Данные материального баланса позволяют провести анализ влияния изменения основных технологических параметров на технико-экономические показатели процесса (в расчетно-исследовательских проектах).

Материальный баланс основан на стехиометрических законах: сохранения массы вещества, эквивалентов кратных и простых объемных отношений. Авогадро. Материальный баланс составляют по уравнению целевой реакции, учитывая протекающие побочные реакции. Теоретический материальный баланс рассчитывается на основе стехиометрического уравнения целевой реакции, и для его составления достаточно знать молярные массы реагирующих веществ. Практический материальный баланс учитывает состав исходного сырья и готовой продукции, степень конверсии, селективность процесса, молярное (объемное, массовое) отношение реагентов потери сырья и готового продукта на всех стадиях производства. Сравнение данных теоретического и практического материальных балансов (теоретических и практических расходных коэффициентов) позволяет выявить возможные пути усовершенствования данного процесса, его интенсификации.

Общий материальный баланс связан с определением расхода всех видов сырья в единицу времени: сутки, часы, сек. Общий или собственно материальный расчет состоит из следующих основных этапов:

а) Определение числа работы дней в году цеха.

Для периодических процессов:

$$Д = 365 - (Р + В), \quad (4.1)$$

где Д - количество рабочих дней в году; Р - количество дней в году, отведенных на капитальный и другие вида ремонта, предусмотренного графиком планово-предупредительного ремонта (ППР) цеха; В - количество выходных и праздничных дней в году.

Для непрерывных процессов:

$$Д = 365 - Р. \quad (4.2)$$

В этом случае величина P включает в себя также и время, отводимое на остановку непрерывного производства для очистки аппарата, замены катализатора и т.п.

б) Определение суточной (часовой, секундной) производительности цеха без учета потерь:

$$P_c^6 = \frac{N}{d}, \quad (4.3)$$

где P_c^6 - суточная производительность нового продукта без учета потерь, т/сут; N – производительность годового продукта, т/год.

в) Определение суточной (часовой, секундной) производительности цеха (Π) с учетом потерь продукта по стадиям:

$$P_c^\Pi = \frac{N}{1 - \frac{a}{100}}, \quad (4.4)$$

где a – общий процент потерь продукта по всем стадиям процесса.

г) Определение общей величины потерь продукта по всем стадиям, кг/сут.

$$\Pi = P_c^\Pi - P_c^6. \quad (4.5)$$

5. РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ И РАВНОВЕСНОГО ВЫХОДА ПРОДУКТА

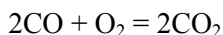
Константа равновесия — величина, определяющая для данной химической реакции соотношение между термодинамическими активностями (либо, в зависимости от условий протекания реакции, парциальными давлениями, концентрациями или фугитивностями) исходных веществ и продуктов в состоянии химического равновесия (в соответствии с законом действующих масс). Зная константу равновесия реакции, можно рассчитать равновесный состав реагирующей смеси, предельный выход продуктов, определить направление протекания реакции.

Для реакции в смеси идеальных газов константа равновесия может быть выражена через равновесные парциальные давления компонентов p_i по формуле:

$$K_p = \prod p_i^{v_i}, \quad (5.1)$$

где v_i — стехиометрический коэффициент (для исходных веществ принимается отрицательным, для продуктов — положительным). K_p зависит от общего давления, от исходных количеств веществ или от того, какие участники реакции были взяты в качестве исходных, но зависит от температуры.

Например, для реакции окисления монооксида углерода:



константа равновесия может быть рассчитана по уравнению:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}. \quad (5.2)$$

Если реакция протекает в идеальном растворе и концентрация компонентов выражена через молярность c_i , константа равновесия принимает вид:

$$K_c = \prod c_i^{v_i}. \quad (5.3)$$

Для реакций в смеси реальных газов или в реальном растворе вместо парциального давления и концентрации используют соответственно фугитивность f_i и активность a_i :

$$K_a = \prod a_i^{v_i}. \quad (5.4)$$

В некоторых случаях (в зависимости от способа выражения) константа равновесия может являться функцией не только температуры, но и давления. Так, для реакции в смеси идеальных газов парциальное давление компонента может быть выражено по закону Дальтона через суммарное давление и мольную долю компонента ($p_i = P \cdot x_i$), тогда легко показать, что:

$$K_p = K_x \cdot p^{\Delta n}, \quad (5.5)$$

где Δn — изменение числа молей веществ в ходе реакции. Видно, что K_x зависит от давления. Если число молей продуктов реакции равно числу молей исходных веществ ($\Delta n=0$), то $K_p = K_x$.

Равновесный выход продукта - отношение количества продукта в состоянии равновесия обратимой реакции к стехиометрическому количеству этого продукта в той же, но необратимой реакции или отношение соответствующих концентраций.

Под равновесным выходом продуктов реакции часто понимают выраженное в процентах отношение количества продуктов реакции (числа молей) к общему количеству реагентов (обычно - к общему числу молей) в равновесной смеси.

Влияние давления на равновесный выход продукта в этом случае обусловлено тем, что система не является идеальной. Исследование показывает, что с увеличением давления выход продукта улучшается, но все же он недостаточен для промышленного использования рассматриваемого здесь процесса.

Равновесие в гетерогенных процессах, определяющее равновесный выход продукта, зависит от температуры, давления и концентраций взаимодействующих веществ. Важными технологическими показателями промышленных процессов служат равновесный выход продукта, определяемый равновесием при данных условиях, и фактический выход продукта, определяемый равновесием и скоростью процесса. Изыскание путей и способов увеличения равновесного и фактического выхода продукта химических процессов является важнейшей задачей химической технологии. Определение максимального равновесного выхода продукта гетерогенных процессов и возможностей его повышения основано на анализе равновесия в данной гетерогенной системе. На гетерогенные равновесия влияют температура, давление, концентрации реагентов и продуктов реакции.

6. РАСЧЕТ РЕАКТОРОВ

Основным технологическим элементом установки для проведения химического процесса является аппарат, в котором происходит химическая реакция. Химическими реакторами принято считать аппараты, в которых осуществляются химические процессы с целью получения определенного вещества в рамках одного технологического процесса.

Если рассмотреть множество реакторов, применяемых в настоящее время в химической промышленности, то можно сделать следующие выводы.

Во всех химических реакторах имеют место определенные физические процессы, с помощью которых создаются условия проведения химического процесса. Для осуществления физических этапов процесса реакторы имеют в своей структуре простые аппараты или элементы аппаратов (мешалки, теплообменники и т. д.). Таким образом, химические реакторы можно рассматривать как комплексные аппараты, состоящие из определенных сочетаний простых аппаратов или элементов аппаратов, большинство из которых используется для проведения физических этапов процесса, сопровождающих химическую реакцию. Число таких возможных и требуемых сочетаний, а следовательно, и количество типов реакторов, очень велико, и некоторые из них имеют между собой существенные различия. Вместе с тем существуют и одинаковые для всех реакторов элементы, на основе которых можно составить общие закономерности, дающие представление о развитии химического процесса.

Наиболее часто химические реакторы классифицируют по следующим критериям: непрерывность операции, тепловой режим, режим движения реакционной среды и фазовое состояние реагентов.

Непрерывность операции. Различают реакторы периодического, непрерывного и полупериодического (полунепрерывного) действия.

В реакторы периодического действия реагенты загружаются одновременно в начале операции. После определенного

времени, необходимого для достижения заданной степени превращения, выгружается продукт реакции. Основные параметры химического процесса (состав, температура или давление) изменяются во времени. Продолжительность реакции можно измерить непосредственно.

Реакторы непрерывного действия имеют непрерывное питание реагентами. Удаление продукта реакции также непрерывное. За исключением периодов пуска и остановки реактор работает в постоянном стационарном режиме. Для таких реакторов продолжительность реакции не может быть измерена непосредственно, так как обычно в реакционном пространстве изменяется не только состав, но и температура, число молей, объем и линейная скорость реагентов. В этом случае вместо продолжительности реакции пользуются величиной времени контакта (пребывания). Время контакта определяется как отношение объема реакционной смеси в реакторе (необходимого объема реактора) к объемному расходу реагентов (питания).

Реакторы полупериодического действия характеризуются тем, что один из реагентов питания поступает непрерывно, а другой периодически. Однако возможны и другие варианты. Например, реагенты подают в реактор периодически, а продукт реакции удаляют непрерывно. Такие реакторы работают в переходном режиме, основные параметры процесса изменяются во времени.

По тепловому режиму реакторы делят в основном на изотермические и адиабатические.

Изотермические реакторы имеют одинаковую и постоянную температуру во всех точках реакционного пространства; скорость реакции зависит только от состава. Так как реакции не всегда сопровождаются значительным тепловым эффектом, изотермические условия не могут быть достигнуты только одним выделением или поглощением тепла реакционной средой — необходим тепловой агент и поверхность теплообмена. Изотермический режим работы реактора используется более широко, чем адиабатический.

Адиабатические реакторы не имеют теплообмена с внешней средой. Конструкция этих реакторов проста, так как для осуществления адиабатического режима достаточно иметь хорошую тепловую изоляцию.

В некоторых случаях для получения высоких степеней превращения (или большей производительности реактора) осуществляют теплообмен с изменением температур во времени или в пространстве, или одновременно во времени и в пространстве. Используемые при этом неадиабатические, неизотермические реакторы называются реакторами с программированным тепловым режимом. Программирование может осуществляться автоматически, с помощью конструктивных приспособлений, которые обеспечивают изменение теплового потока во времени и в реакционном пространстве.

В реакторе непрерывного вытеснения, элемент объема движется, не смешиваясь с предыдущим или последующим элементами объема. Состав элемента объема будет изменяться последовательно по длине реактора вследствие химической реакции. Реактор не имеет ни одного механического конструктивного приспособления для перемешивания и характеризуется большими значениями соотношений между длиной и диаметром. При движении через реактор элемент объема, вероятно, ведет себя так же, как поршень в цилиндре, вытесняя все, что находится перед ним, поэтому такой реакционный аппарат называют реактором с полным вытеснением (реактором идеального вытеснения - РИВ).

В реакторе непрерывного смешения элемент объема мгновенно перемешивается с содержимым реактора. Состав этого элемента резко изменяется от состава питания до состава смеси в реакторе, что легко достигается с помощью мешалки или другого конструктивного приспособления: барботера, инжектора и т. д. Наличие перемешивающего устройства создает такие условия, при которых реакционная среда проходит через реактор большое число раз. Вследствие этой особенности такой реакционный аппарат называют реактором с полным перемешиванием (реактором идеального смешения - РИС-Н).

Реактор с полным вытеснением и реактор с полным перемешиванием являются идеальными типами реакционных аппаратов.

На практике чаще встречаются реакторы смешанного типа, в которых нет ни полного вытеснения, ни полного перемешивания.

Фазовое состояние реагентов. Если при проведении химической реакции в реакторе находится одна фаза, то такой реактор называют гомогенным. Гомогенные реакторы заполняются реагентами, находящимися либо только в газообразном, либо только в жидком состоянии.

Если вещества в реакторе находятся в различных агрегатных состояниях, то такой реактор называют гетерогенным. Существует столько типов гетерогенных реакторов, сколько комбинаций можно составить из трех агрегатных состояний: газ, жидкость и твердое тело.

В различных областях химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности для проведения гетерогенных процессов широко применяют реакторы с неподвижным слоем катализатора (РНСК). В связи с разнообразием процессов, осуществляемых в РНСК, разнообразны и конструкции этих аппаратов. В настоящее время работают крупногабаритные аппараты с адиабатическими слоями катализатора и промежуточным отводом тепла (производство серной кислоты, синтез аммиака, гидрокрекинг и др.), трубчатые реакторы с теплоносителем в межтрубном пространстве, реакторы с радиальным движением потока (каталитический риформинг, циклизация легких алканов и др.)

Для решения различных задач химической технологии широко применяются методы математического моделирования химических производств и реакторов. Основой для математического описания сложного взаимодействия процессов переноса и химических реакций в реакторе являются законы сохранения вещества, энергии и импульса. Они записываются, как правило, в виде сложных систем дифференциальных уравнений в частных производных.

Можно выделить два типа моделей РНСК. В моделях первого типа реактор представляется в виде одной или нескольких непрерывных фаз, взаимодействующих между собой, а их описание строится в основном на принципах механики сложных сред. Модели этого типа можно назвать квазинепрерывными, или континуальными. Второй тип моделей основан на дискретном представлении слоя с привлечением методов статистической механики: слой рассматривают как массив ячеек идеального перемешивания с определенными связями между ними. Квазигомогенные модели являются наиболее распространенными и наиболее простыми. В этих моделях основные элементы реактора – слой катализатора и движущийся через него реакционный поток – в отличие от реальной ситуации рассматривают как некоторую гипотетическую гомогенную непрерывную среду. Каждой точке реактора приписывают определенные значения концентрации и температуры, которые изменяются непрерывно и плавно от точки к точке. Принимают, что перенос вещества и тепла осуществляется за счет конвективного переноса основным потоком, на который накладываются различные рассеивающие механизмы.

Таким образом, уравнения, описывающие потоки вещества и тепла согласно квазигомогенной модели зернистого слоя, имеют вид:

$$j_D = uC - D_{эф} \nabla C, \quad (6.1)$$

$$j_T = uC_p \cdot \rho_f \cdot T - \lambda_{эф} \nabla T, \quad (6.2)$$

где j_D, j_T – поток соответственно вещества и тепла;

$D_{эф}, \lambda_{эф}$ – эффективные коэффициенты диффузии и теплопроводности;

C – концентрация реагента в движущейся фазе;

T – температура в движущейся фазе;

C_p – удельная теплоемкость реагента;

ρ_f – плотность движущейся среды;

u – скорость потока.

Квазигомогенная модель слоя в общем виде, т.е. с учетом химических превращений, описывается уравнениями:

$$\operatorname{div} j_{\text{Д}} = \rho_{\text{В}} \cdot r_{\text{А}}, \quad (6.3)$$

$$\operatorname{div} j_{\text{T}} = (-\Delta H) \cdot \rho_{\text{В}} \cdot r_{\text{А}}, \quad (6.4)$$

с соответствующими граничными условиями, где $\rho_{\text{В}}$ – насыпная плотность слоя катализатора; $r_{\text{А}}$ – скорость реакции на единицу массы катализатора; ΔH – теплота реакции.

Уравнение 6.1 – 6.4 должны быть дополнены уравнениями состояния, движения и неразрывности потока для определения скорости. Ввиду сложности гидродинамической картины течения в зернистом слое универсальной формы уравнения движения пока не найдено. Поэтому, как правило, скорость потока считают постоянной во всех точках реактора или же используют экспериментальные данные о ее распределении по сечению реактора.

Модель идеального вытеснения свое название она получила в соответствии с описанием процессов переноса тепла и вещества по слою.

Предполагается, что физические свойства реакционного потока и параметры процессов переноса постоянны (берутся их средние значения), конвективный перенос в поперечном направлении отсутствует и все величины симметричны относительно оси реактора. Математическое описание модели политропического реактора имеет вид:

$$u \frac{dc}{dz} + \rho_{\text{В}} \cdot r_{\text{А}} = 0, \quad (6.5)$$

$$u \cdot \rho_f \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dz} - (-\Delta H) \cdot \rho_{\text{В}} \cdot r_{\text{А}} + \frac{K_{\text{T.F}}}{V} (T - T_w) = 0, \quad (6.6)$$

с граничными условиями на входе в реактор:

$$Z=0; C=C_0; T=T_0.$$

Z – продольная координата реактора;

T_w – температура стенки реактора;

V – объем реактора;

F – поверхность теплопередачи;

K_T – коэффициент теплопередачи.

По данной модели можно оценивать основные параметры процесса, необходимые для получения заданной степени превращения, а также влияние температур стенки реактора и подаваемого сырья на параметрическую чувствительность, образование горячих точек и т.д. На основании этой модели часто исследуют и рассчитывают процессы с некоторыми особенностями, в частности, автотермические, реакторы с рециркуляцией потока, процессы с изменяющейся активностью. Использование простейшей модели в данном случае оправдано тем, что применение более сложных моделей может затруднить выявление новых качественных закономерностей.

Дисперсионная (диффузионная) модель, или модель неполного смешения по потоку, предполагает учет продольной дисперсии тепла и вещества и представляет собой более общую модель. Ее математическое описание имеет вид:

$$D_{ea} \frac{d^2c}{dz^2} - u \cdot \frac{dc}{dz} - \rho_B \cdot r_A = 0, \quad (6.7)$$

$$\lambda_{ea} \frac{d^2T}{dz^2} - u \cdot \rho_f \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dz} + (-\Delta H) \cdot \rho_B \cdot r_A + \frac{K_T \cdot F}{V} (T - T_w) = 0, \quad (6.8)$$

D_{ea} – эффективный коэффициент аксиальной диффузии;

λ_{ea} – эффективный коэффициент аксиальной теплопроводности;

L – длина реактора.

Дисперсионные модели применяются для исследования множественности стационарных состояний и других динамических эффектов (явления зажигания, потухания, колебательные режимы, миграция реакционных зон по слою и др.), связанных с наличием обратных связей в слое. Математически обратная связь в дисперсионной модели отражается наличием членов со второй производной, которые в модели служат для описания дисперсионных, рассеивающих эффектов.

Модель неполного смешения по радиусу контактной трубки учитывает сопротивление переносу тепла и массы в поперечном сечении потока. Ее используют в случае реакций с большими тепловыми эффектами, когда профиль температуры в поперечном сечении потока может значительно отличаться от плоского. Математическое описание модели имеет вид:

$$D_{ea} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) - u \cdot \frac{\partial c}{\partial z} - \rho_B \cdot r_A = 0, \quad (6.9)$$

$$\lambda_{ea} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) - u \cdot \rho_f \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + (-\Delta H) \cdot \rho_B \cdot r_A = 0, \quad (6.10)$$

где r – радиальная координата;

r_A – радиус контактной трубки.

Как показали результаты расчетов промышленных процессов, проведенных по этой двумерной модели, а также экспериментальных исследований, даже при умеренных тепловых эффектах в реакторах с теплоотводом через стенку возможны значительные перепады температур в поперечном сечении реактора, что может приводить к различию констант скорости реакции в центре и около стенки реактора в несколько раз. В этой связи рассматриваемую модель используют для расчета трубчатых реакторов с теплоносителем в межтрубном пространстве при выборе оптимального диаметра контактной трубки. Особенно важен учет радиальных изменений параметров для процессов со сложными реакциями, протекающими по нескольким маршрутам с различной энергией активации. Пренебрежение изменением температуры в поперечном сечении реактора может существенно сказаться на точности расчета селективности процесса.

Для численного решения обыкновенных дифференциальных уравнений существует множество различных пошаговых методов, которые можно разделить на четыре общих категории:

- 1) методы рядов Тейлора;
- 2) методы Рунге – Кутты;
- 3) многошаговые методы;

4) методы экстраполяции.

Рассмотрим более подробно метод Рунге – Кутта. Этот метод предназначен для аппроксимации методов, основанных на рядах Тейлора, но без явного вычисления производных, за исключением первой. Классический метод Рунге – Кутта четвертого порядка выражается формулой:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}(k_0 + 2k_1 + 2k_2 + k_3), \quad (6.11)$$

$$k_0 = H \cdot f(y_n, t_n), \quad (6.12)$$

$$k_1 = H \cdot f\left(y_n + \frac{1}{2}k_0, t_n + \frac{H}{2}\right), \quad (6.13)$$

$$k_2 = H \cdot f\left(y_n + \frac{1}{2}k_1, t_n + \frac{H}{2}\right), \quad (6.14)$$

$$k_3 = H \cdot f\left(y_n + \frac{1}{2}k_2, t_n + \frac{H}{2}\right), \quad (6.15)$$

где H – шаг; y_n – значение переменной на шаге n .

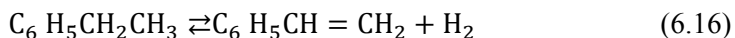
При этом рассматриваются дифференциальные уравнения вида $y = f(y, t)$ и заданы начальные условия $y(t_0) = y_0$.

В методе Рунге – Кутта на каждом шаге требуется четыре вычисления функции $f(y, t)$.

Методы Рунге – Кутта имеют несколько достоинств. Их легко программировать; они численно устойчивы для широкого класса задач. Поскольку для вычисления y_{n+1} нужно лишь одно значение решение y_n , то метод является самостартующим. Величину шага H_n можно изменять на любом этапе вычислений. В настоящее время разработано несколько модификаций метода Рунге - Кутта, в которых включается контроль длины шага. Исследование химического процесса, протекающего в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора

Рассмотрим пример расчета процесса дегидрирования этилбензола в стирол. Стирол – это сырье для производства каучука

общего назначения. Получают стирол из этилбензола, подвергая его каталитическому дегидрированию:



Наибольшее распространение получили катализаторы на основе окислов железа, которые обеспечивают высокую степень превращения этилбензола и успешно эксплуатируются в высокопроизводительных адиабатических реакторах.

Математическое моделирование любого процесса включает следующие основные этапы:

- 1) формализацию изучаемого процесса – составление математического описания процесса;
- 2) создание алгоритма, моделирующего изучаемый процесс;
- 3) установление адекватности модели изучаемому объекту;
- 4) исследование процесса с применением разработанной математической модели.

Адиабатические химические реакторы, как правило, рассчитываются на основе модели идеального вытеснения. Это предположение оправдано, во-первых, тем, что при адиабатическом ведении процесса отсутствуют радиальные градиенты температуры и концентраций реагентов, а во-вторых, достаточно большим отношением высоты аппарата к его диаметру, что позволяет пренебречь продольным переносом тепла и вещества.

Тогда квазигомогенная модель процесса дегидрирования этилбензола в стирол с учетом макрокинетических осложнений может быть описана следующей системой уравнений материального и теплового балансов:

$$\frac{dC_A}{dV} = \frac{(1-\varepsilon)}{v} \cdot \eta(-k_1C_A + k_2C_R \cdot C_S), \quad (6.17)$$

при $V=0; C_A(0) = C_{A,0}$,

$$\frac{dC_R}{dV} = \frac{(1-\varepsilon)}{v} \cdot \eta(k_1C_A + k_2C_R \cdot C_S), \quad (6.18)$$

$$\frac{dC_S}{dV} = \frac{(1-\varepsilon)}{v} \cdot \eta(k_1C_A + k_2C_R \cdot C_S), \quad (6.19)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H) \cdot (1-\varepsilon) \cdot W \cdot \left(\frac{R_1 T}{P}\right)}{v \cdot C_P^{CM}}, \quad (6.20)$$

$$W = \eta \cdot W_{\text{кин}}, \quad (6.21)$$

где V – объем слоя катализатора, м³

v – расход сырья, м³/с;

W – наблюдаемая скорость химической реакции, кмоль/м³·с;

$W_{\text{кин}}$ – скорость химической реакции в кинетической области, кмоль/м³·с;

η – фактор эффективности;

T – температура в реакторе, К;

C_P^{CM} – мольная теплоемкость потока, Дж/моль·К;

ε – порозность слоя катализатора;

$(-\Delta H)$ – тепловой эффект химической реакции, Дж/моль;

P – давление в системе, МПа;

R_1 – газовая постоянная, 0,00845 м³·МПа/кмоль·К;

R – газовая постоянная, Дж/моль·К.

$$k_i = k_{i,0} \cdot e^{-E_i/RT}, \quad (6.22)$$

где k_i – константа скорости i -й химической реакции, с⁻¹;

E_i – энергия активации i -й химической реакции, Дж/моль.

$$C_P^{CM} = \sum_{i=1}^n C_{pi} \cdot x_i, \quad (6.23)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента;

C_i – концентрация i -го вещества, кмоль/м³;

$$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2, \quad (6.24)$$

где C_{pi} – мольная теплоемкость i -го вещества.

Целью расчета химического реактора является определение профилей температуры и концентраций по длине реактора при стационарном режиме работы аппарата и объема катализатора необходимого для достижения заданной степени превращения.

Пример результатов расчетов приведен в Приложении 1. На основании полученных результатов можно определить объем катализатора, необходимый для достижения заданной степени превращения.

7. РАСЧЕТ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА

Расчет горения углеродистого топлива — одна из важнейших и обязательных составных частей расчета металлургических печей. В задачи расчета горения входит определение следующих показателей: количества воздуха, необходимого для горения, состава и количества газообразных продуктов горения, теплотворности топлива, температуры горения. Наиболее удобно вести расчет на 1 кг, или на 1 м³ исходного рабочего топлива с последующим пересчетом результатов на любую другую величину¹. Горение топлива рассчитывают аналитическим или графическим методом, причем наиболее точен аналитический метод. Аналитический расчет горения проводят всегда по рабочему составу топлива.

Для газообразного топлива расчет проводят также по составу влажного рабочего топлива, % (объемн.), с включением влаги в 100%.

Количество воздуха для горения может быть теоретическим и практическим. Теоретическим количеством воздуха $L_{\text{теор}}$ называется такое минимальное его количество, которое получается строго по стехиометрическим соотношениям основных реакций полного горения. Практическое количество воздуха $L_{\text{пр}}$ необходимое для сжигания топлива в печах, всегда больше теоретического, так как часть воздуха вследствие несовершенства его перемешивания с топливом не используют. Коэффициентом избытка воздуха α называется отношение $L_{\text{теор}}$ к $L_{\text{пр}}$ в долях единицы.

Ниже приводятся значение α для различных видов топлива:

Дрова в шахтных топках	1,25 – 1,35
Каменный и бурый уголь в топках с ручным	1,50 – 1,70

¹ Все расчеты горения топлива ведут в объемах, приведенных к нормальным условиям.

обслуживанием

Каменный и бурый уголь в механических топках	1,20 – 1,40
Пылевидное топливо	1,10 – 1,25
Мазут	1,08 – 1,20
Газовое топливо	1,05 – 1,10

Для твердого и жидкого топлива теоретически необходимое количество воздуха $L_{\text{теор}}$, м³/кг, рассчитывают по формуле:

$$L_{\text{теор}} = (0,0889C^p + 0,2667H^p + 0,0333(S^p - O^p)) \cdot (1 + 0,00124d_B), \quad (7.1)$$

где d_B - влагосодержание сухого воздуха, г/м³; U - содержание кислорода в воздухе, % (объемн.).

В обычном атмосферном воздухе $U = 21\%$, в воздухе, обогащенном кислородом, $U = 23 - 95\%$.

Практическое (действительное) количество воздуха в зависимости от принятого коэффициента избытка воздуха находят по формуле:

$$L_{\text{пр}} = \alpha \cdot L_{\text{теор}}. \quad (7.2)$$

Количество продуктов горения, м³/кг,- определяется по формулам:

$$\begin{aligned} V_{\text{CO}_2} &= 0,0187 C^p, \\ V_{\text{H}_2\text{O}} &= 0,0112 \cdot H^p + 0,0124 \cdot \omega^p + 0,00124 \cdot d_B \cdot L_{\text{пр}}, \\ V_{\text{SO}_2} &= 0,007 S^p, \\ V_{\text{O}_2} &= \frac{U}{100} \cdot (\alpha - 1) \cdot L_{\text{теор}}, \\ V_{\text{N}_2} &= 0,008 \cdot N^p + \frac{U}{100} (\alpha - 1) \cdot L_{\text{пр}}. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Общее количество газообразных продуктов горения V_r , м³/кг, равно:

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{SO}_2} + V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2}. \quad (7.4)$$

Состав продуктов горения, %:

$$\text{CO}_2 = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_T} \cdot 100; \text{H}_2\text{O} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_T} \cdot 100. \quad (7.5)$$

Для газообразного топлива теоретическое количество воздуха, $L_{\text{теор}}$, находят по формуле:

$$L_{\text{теор}} = \frac{0,5\text{CO}^B + 0,5\text{H}_2^B + 2\text{CH}_4^B + \sum \left(m + \frac{n}{4} \right) \cdot C_m \text{H}_n^B + 1,5\text{H}_2\text{S}^B}{U}. \quad (7.6)$$

Количество продуктов горения газа:

$$\begin{aligned} V_{\text{CO}_2} &= [\text{CO}_2^B + \text{CO}^B + \text{CH}_4 + \sum (m C_m \text{H}_n^B)] \cdot 0,01, \\ V_{\text{H}_2\text{O}} &= \text{H}_2^B + 2\text{CH}_4^B + \sum \left(\frac{n}{2} C_m \text{H}_n^B \right) + \text{H}_2\text{S}^B + \text{H}_2\text{O}^B \\ &\quad + 0,124 \cdot L_{\text{пр}}, \\ V_{\text{N}_2} &= [\text{N}_2 + (100 - U) \cdot L_{\text{пр}}] \cdot 0,01, \\ V_{\text{O}_2} &= U \cdot (\alpha - 1) L_{\text{теор}} \cdot 0,01, \\ V_{\text{SO}_2} &= 0,01 \text{H}_2\text{S}^B. \end{aligned} \quad (7.7)$$

Плотность продуктов горения ρ , кг/м³, определяют по формуле:

$$\rho = \frac{44\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O} + 28\text{N}_2 + 32\text{O}_2 + 64\text{SO}_2}{22,4 \cdot 100}, \quad (7.8)$$

где CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 , SO_2 — содержание этих газов в продуктах горения, %.

Для проверки правильности проделанных расчетов рекомендуется всякий расчет горения топлива заключать составлением материального баланса процесса горения, по сходимости прихода и расхода которого могут быть выявлены возможные ошибки.

Графический расчет горения топлива выполняют при помощи специальных расчетных графиков. Эти графики построены по результатам аналитических расчетов горения различных видов топлива (Приложение 2).

В практике эксплуатации металлургических печей очень важный показатель процесса горения топлива — коэффициент избытка воздуха α , фактически имеющийся в данной печи. Для определения фактического значения α проводят анализ продуктов горения и по нему находят величину α . Для случая полного горения твердого и жидкого топлива значение α можно рассчитывать по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{1 - O_2/U}, \quad (7.9)$$

где O_2 - содержание кислорода в сухих продуктах горения, %;
 U - содержание кислорода в сухом воздухе, %.

Формулу можно применять и для газообразного топлива при малом содержании в нем азота.

8. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 8.1. Определить превращения SO_2 по уравнению $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ или $aA + bB \leftrightarrow rR$, где $a=2$; $b=1$; $r=2$.

Состав реакционной смеси в начале процесса, % (об.): сернистого ангидрида $C_{SO_2} = C_A = 7,5$; кислорода $C_{O_2} = 10,3$; азота $C_{N_2} = 82,2$.

Содержание сернистого ангидрида в реакционной смеси в конце процесса % (об.) $C_{SO_2} = C_A = 2,5$.

Решение. Вначале по уравнению (8.1) определим коэффициент изменения объема, а затем по уравнению (8.2) найдем степень превращения

$$\Sigma V_A = V_{X_{A-1}} \div V_{X_{A-0}} - 1. \quad (8.1)$$

Так как в исходной реакционной смеси содержатся SO_2 и воздух (доля кислорода в котором представляет собой избыток по

отношению к стехиометрии для реакции окисления SO_2 , а кроме того, в ней содержится балластный азот), расчёт соотношения $V_{X_{A-1}} \div V_{X_{A-0}}$ ведут по уравнению (8.2)

$$V_{X_{A-1}} \div V_{X_{A-0}} = 1 - \beta \left(1 - \frac{r}{a+b} \right). \quad (8.2)$$

В соответствии с уравнением реакции и с учётом условий примера доля стехиометрической смеси исходных реагентов в общей реакционной смеси составит

$$\beta = \frac{C_{A,0} + C_{A,0} \cdot \frac{b}{a}}{100} = \frac{7,5 + 7,5 \cdot \frac{1}{2}}{100} = 0,1125.$$

Следовательно,

$$V_{X_{A-1}} \div V_{X_{A-0}} = 1 - 0,1125 \left(1 - \frac{2}{2+1} \right) = 0,9625.$$

Подставив полученные значения в уравнения (8.3) и (8.4), находим

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_{A=0}}}{V_{X=0}} - 1 = 0,9625 - 1 = -0,0375, \quad (8.3)$$

$$X_A = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0} + C_A \cdot B_A} = \frac{7,5 - 2,5}{7,5 - 2,5 \cdot (-0,0375)} = 0,675, \quad (8.4)$$

или $X_A = 67,5\%$.

Пример 8.2. Рассчитать степень превращения и выход аммиака по реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3 + Q$ или $aA + bB \leftrightarrow rR$, где $a=1$; $b=3$; $r=2$.

Известно, что после некоторого промежутка времени в конечной газовой смеси стало $N_{B,T} = 80$ моль и $N_{R,T} = 20$ моль; процесс ведут при $t = 500^\circ\text{C}$ и $P=30$ МПа. В этих условиях при состоянии равновесия в газовой смеси содержится $C_R^0 = 26,4\%$.

Решение. Чтобы определить степень превращения X_B , необходимо прежде рассчитать количество водорода в газовой

смеси в начале процесса N_B оно может быть определено из следующего соотношения

$$N_{B,0} = N_{B,r} + D = 80 + D,$$

где D – количество водорода, вступившего в реакцию с образованием NH_3 .

Поскольку на 1 моль NH_3 расходуется b/r моль H_2 , а общее количество аммиака в конечной газовой смеси $N_{R,T} = 20$ моль, то

$$D = N_{R,T} \cdot \frac{b}{r} = 20 \cdot 3 \div 2 = 30 \text{ моль.}$$

Следовательно, $N_{B,0} = 80 + 30 = 110$ моль.

Подставив полученные данные в уравнение, находим

$$X_{B,T} = \frac{N_{B,0} + N_B}{N_{B,0}} = \frac{110 + 80}{110} = 0,273, \quad (8.5)$$

или $X_B = X_{H_2} = 27,3\%$.

Чтобы определить выход продукта θ_R , необходимо вначале определить количество аммиака в конечной газовой смеси, соответствующее состоянию равновесия N_R , исходя из того, что содержание аммиака в этой смеси составляет $C_K^0 = 26,4\%$.

Искомое значение находим по уравнению

$$\frac{N_R^0}{N_R^0 + N_{CM}^0} = 0,264, \quad (8.6)$$

где N_R^0 – количество исходной азотоводородной смеси (до синтеза), моль. N_{CM}^0 – количество азотоводородной смеси в условиях равновесия (свободной), моль. Но N_{CM}^0 можно определить так же соотношения (8.7)

$$\frac{N_R^0}{N_R^0 + N_{CM}^0} = N_{CM,0} = N_{B,0} \frac{a+b}{b}. \quad (8.7)$$

Подставив значения коэффициентов и $N_{B,0} = 110$ моль, находим

$$N_R^0 \frac{1+3}{2} + N_{CM}^0 = 110 \frac{1+3}{3} = 146,67. \quad (8.8)$$

Из уравнений (8.7) и (8.8) находим

$$\frac{N_R^0}{0,264} + N_R^0 = 146,67, \quad (8.9)$$

или $N_R^0 = 30,63$ моль.

Подставив полученные величины, находим

$$\Phi_R = \frac{N_R}{N_{R1}^0} = \frac{20,0}{30,63} = 0,653, \quad (8.10)$$

или $\Phi_R = 65,3\%$.

Из приведенных данных видно, что для рассмотрения условий разница между X_B и Φ_R значительная: $X_B = 27,3\%$, а $\Phi_R = 65,3\%$.

Выход продукта в рассматриваемом примере можно также определить по уравнению (8.11)

$$\Phi_R = \frac{X_B}{X_B^0}. \quad (8.11)$$

Для этого необходимо кроме X_B рассчитать также равновесную степень превращения X_B^0 по уравнению (8.12)

$$X_B^0 = \frac{N_B^0}{N_{B,0}} = \frac{N_R^0 \frac{b}{r}}{N_{B,0}}, \quad (8.12)$$

где N_B^0 - количество водорода, которое взаимодействует с азотом до образования аммиака в состоянии равновесия, моль.

Подставив коэффициенты и найденные значения N_R^0 и $N_{B,0}$, находим

$$X_B^0 = \frac{30,6 \cdot 3 \div 2}{110} = 0,4177.$$

С учётом полученных значений X_B и X_B^0 выход будет равен

$$\Phi_R = \frac{X_B}{X_B^0} = \frac{0,273}{0,4177} = 65,3\%.$$

Пример 8.3. Рассчитать весовой состав воздуха, если в нем по объему содержится кислорода – 21% и азота - 79%.

Решение. Расчёт проводим на 100 м^3 воздуха.

В 100 м^3 содержится:

$$m(\text{O}_2) = \frac{100 \cdot 0,21 \cdot 32}{22,4} = 30,0 \text{ кг},$$

$$m(\text{N}_2) = \frac{100 \cdot 0,79 \cdot 28}{22,4} = 98,8 \text{ кг},$$

где 0,21 и 0,79 – объемное содержание кислорода и азота в воздухе, доли единицы;

28 и 32 - соответственно молекулярные веса азота и кислорода;

22,4 - объем, занимаемый 1 кг-молем в газообразном состоянии, м³.

Содержание в воздухе по весу составит:

$$\text{Кислорода} - \frac{30,0 \cdot 100}{30,0 + 98,8} = 23,3 \%$$

$$\text{Азота} - \frac{98,8 \cdot 100}{30,0 + 98,8} = 76,7 \%$$

Пример 8.4. Газовая смесь содержит (% об.): аммиака - 10,5; кислорода - 17,5; азота - 70,0; водяного пара - 2. Рассчитать, каков будет состав газа после удаления из него паров воды.

Решение. Расчёт проводим на 100 м³ влажного газа. После удаления из газовой смеси водяного пара объем ее будет составлять 100 – 2 = 98 м³, следовательно, в сухой газовой смеси будет содержаться:

$$\text{Аммиака} - \frac{10,5 \cdot 100}{98} = 10,7 \%,$$

$$\text{Кислорода} - \frac{17,5 \cdot 100}{98} = 17,9 \%,$$

$$\text{Азота} - \frac{70,0 \cdot 100}{98} = 71,4 \%.$$

Пример 8.5. Рассчитать молярный состав газа, если известно, что газовая смесь содержит по весу: сернистого ангидрида – 14.4%, кислорода – 14.4%, азота – 71.2%.

Решение. Расчёт ведем на 100 кг газовой смеси. В ней будет содержаться в пересчёте на моли:

$$\text{Сернистогоангидрида} - \frac{100 \cdot 0,144}{64} = 0,225 \text{ кг} - \text{моль},$$

$$\text{Кислорода} - \frac{100 \cdot 0,144}{32} = 0,450 \text{ кг} - \text{моль},$$

$$\text{Азота} - \frac{100 \cdot 0,712}{28} = 2,54 \text{ кг} - \text{моль},$$

где 0,144 и 0,712 – содержание сернистого газа, кислорода и азота в смеси, доли единицы;

64, 32 и 28 – соответственно молекулярные веса сернистого ангидрида, кислорода и азота.

Пример 8.6. Азотоводородная смесь содержит по объему 50% водорода и 50% азота. Какое количество водорода следует добавить к 1000 м³ данной смеси, чтобы содержание водорода в конечной смеси увеличилось до 75%?

Решение. В 1000 м³ азотоводородной смеси исходного состава содержится водорода $1000 \cdot 0,5 = 500$ м³, где 0,5 - содержание водорода в исходной смеси, доли единицы.

Обозначим через x количество (м³) водорода, чтобы в смеси его содержание составило 75%. Для определения количества добавляемого водорода составим уравнение, связывающее его с концентрацией в исходной смеси

$$\frac{(500+x) \cdot 100}{1000+x} = 75.$$

Решая это уравнение, получим $x = 1000$ м³.

Пример 8.7. Определить содержание CaCO₃ в известняке, если известно, что в нем содержится 47,6% CaO и 37,4% CaO₂.

Решение. Молекулу CaCO_3 можно представить в виде $\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$, следовательно, содержание окиси кальция в 100% CaCO_3 будет составлять $\frac{44 \cdot 100}{100} = 44,0\%$, а двуокиси углерода, где 56, 100 и 44 – соответственно молекулярные веса CaO , CaCO_3 и CO_2 .

Содержание CaCO_3 в известняке определяем отношением фактического содержания CaO (или CO_2) в известняке к их теоретическому содержанию в CaCO_3 . Таким образом, содержание CaCO_3 в известняке будет:

$$\text{по содержанию CaO } \frac{47,6 \cdot 100}{56,0} = 85\% ,$$

$$\text{по содержанию CO}_2 \frac{37,4 \cdot 100}{44,0} = 85\% .$$

Результаты расчёта показывают, что содержание CaCO_3 как по CaO , так и по CO_2 совпадают, что свидетельствует о том, что окись кальция и двуокись углерода находится в известняке только в виде CaCO_3 .

Пример 8.8. Составить материальный баланс печи для сжигания серы производительностью 60 т/сутки. Степень окисления серы 0,95 (остальная сера возгоняется и сгорает вне печи). Коэффициент избытка воздуха $\lambda=1,5$. Расчет вести на производительность печи по сжигаемой сере в кг/ч.

Решение. Процесс горения серы описывается уравнением:
 $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$. Производительность печи

$$P = \frac{60 \cdot 103}{24} = 2500 \text{ кг/ч} .$$

Находим массу серы:

- окисленной серы до SO_2 $2500 \cdot 0,95 = 2375 \text{ кг}$,

- неокисленной серы $2500 - 2375 = 125 \text{ кг}$,

- израсходовано кислорода:

$$\text{на окисление серы } \frac{2375 \cdot 22,4}{32} = 1663 \text{ м}^3 .$$

С учетом λ , $1663 \cdot 1,5 = 2495 \text{ м}^3$ или $\frac{2495 \cdot 32}{22,4} = 3560 \text{ кг}$.

Поступило с кислородом азота: $\frac{2495 \cdot 79}{21} = 9380 \text{ м}^3$ или $\frac{9380 \cdot 28}{22,4} = 11700 \text{ кг}$.

Образовалось SO_2 по реакции: $\frac{2375 \cdot 64}{32} = 4750 \text{ кг}$ или $\frac{4750 \cdot 22,4}{64} = 1663 \text{ м}^3$.

Осталось неизрасходованного кислорода: $1663 \cdot 0,5 = 832 \text{ м}^3$ или $\frac{831 \cdot 32}{22,4} = 1185 \text{ кг}$.

Материальный баланс печи представлен в таблице 1.

Таблица.1

Приход	кг	м ³	Расход	кг	м ³
S	2500		S	125	
O ₂	3560	2495	SO ₂	4750	1663
N ₂	11700	9380	O ₂	1185	831
			N ₂	11700	9380
Итого	17760	11875	Итого	17760	11758

Пример 8.9. Расчет горения мазута. Для показа практического использования приведенных выше формул приводим расчет горения мазута. Исходный мазут имеет следующий состав, % (по массе): $C^{\Gamma}=88,3$; $H^{\Gamma}=10,5$; $O^{\Gamma}+N^{\Gamma}=0,7$; $S^{\Gamma}=0,5$; $\omega^p=3$; $A^C=0,31$.

Пересчитаем состав топлива на рабочую массу, %:

$$A^p = A^c \cdot \frac{100 - \omega^p}{100} = 0,31 \cdot \frac{100 - 3}{100} = 0,3,$$

$$C^p = C^{\Gamma} \cdot \frac{100 - (\omega^p + A^p)}{100} = 88,3 \cdot 0,967 = 85,3,$$

$$H^p = H^{\Gamma} \cdot \frac{100 - (\omega^p + A^p)}{100} = 10,5 \cdot 0,967 = 10,2,$$

$$O^p + N^p = 0,7 \cdot 0,967 \approx 0,7;$$

$$S^p + N^p = 0,5 \cdot 0,967 \approx 0,5;$$

$$\omega^p = 3 .$$

Итого.....100 %.

Теплотворность мазута, принимая, что $O^p=0,5(O^p+N^p)$:

$$Q_H^p = 0,328 \cdot 85,3 + 1,21 \cdot 10,2 + 0,109 \cdot (0,35 - 0,5) - 0,0251 \cdot (9 \cdot 10,2 + 3) = 37,96 \text{ МДж/кг.}$$

Теоретическое количество сухого воздуха при $U=21\%$ и $d_b=0$ по формуле:

$$L_{\text{теор}} = 0,0889 \cdot 85,3 + 0,2667 \cdot 10,2 + 0,0333 \cdot (0,5 + 0,35) = 10,3 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Практическое количество воздуха при заданном коэффициенте избытка $\alpha=1,15$ по формуле:

$$L_{\text{пр}} = 1,15 \cdot 10,3 = 11,9 \text{ м}^3/\text{кг}$$

Количество продуктов горения, $\text{м}^3/\text{кг}$, по формулам:

$$V_{\text{CO}_2} = 0,0187 \cdot 85,3 = 1,6; \quad V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,112 \cdot 10,2 + 0,0124 \cdot 3 = 1,18;$$

$$V_{\text{SO}_2} = 0,007 \cdot 0,5 = 0,0035; \quad V_{\text{O}_2} = \frac{21}{100} (1,15 - 1) \cdot 10,3 = 0,325;$$

$$V_{\text{N}_2} = 0,008 \cdot 0,35 + \left(1 - \frac{21}{100}\right) \cdot 11,9 = 9,4.$$

Общее количество газов от горения по формуле:

$$V_{\text{Г}} = 1,6 + 1,18 + 0,0035 + 0,325 + 9,4 = 12,5 \text{ м}^3$$

Состав продуктов горения, %, по формулам:

$$\text{CO}_2 = \frac{1,6}{12,5} \cdot 100 = 12,8;$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{1,18}{12,5} \cdot 100 = 9,45;$$

$$\text{SO}_2 = \frac{0,0035}{12,5} \cdot 100 = 0,03;$$

$$\text{O}_2 = \frac{0,325}{12,5} \cdot 100 = 2,6;$$

$$\text{N}_2 = \frac{9,4}{12,5} \cdot 100 = 75,12;$$

Итого.....100

Плотность продуктов горения по формуле:

$$\rho = \frac{44 \cdot 12,8 + 18 \cdot 9,45 + 28 \cdot 75,12 + 32 \cdot 2,6 + 64 \cdot 0,03}{22,4 \cdot 100} = 1,29 \text{ кг/м}^3.$$

Для проверки проделанного расчета горения мазута составляем материальный баланс процесса горения на 1 кг исходного топлива:

Приход, кг	
1. Мазут.....	1
2. Воздух.....	11,9,29=15,4

Итого.....	16,4
Расход, кг	
1. Газообразные продукты горения.....	12,5 \cdot 1,29=16,1
2. Зола топлива.....	0,3

Итого.....	16,4

Теоретическая температура горения мазута определяется по графику Приложения 2 из условия подогрева воздуха и мазута до 100°C. Вначале вычисляем физическое тепло, вносимое мазутом и воздухом:

$$Q_{\text{физ}} = 2,09 \cdot 1 \cdot 100 + 1,3051 \cdot 11,9 \cdot 100 = 1762 \text{ кДж}.$$

Приняв приблизительное значение теоретической температуры горения мазута 2100°C, найдем тепло, идущее на диссоциацию H₂O и CO₂. При $t = 2100^\circ\text{C}$ и парциальном давлении $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$ и $p_{\text{CO}_2} = 0,1$, величина $a=0,06$ и $b=0,2$.

Отсюда: $Q_{\text{дис}} = 10,88 \cdot 0,06 \cdot 1,18 + 12,56 \cdot 0,2 \cdot 1,6 = 4,79 \text{ кДж}.$

Напишем теперь формулу:

$$t_{\text{теор}} = \frac{37960 + 1762 - 4790}{\sum V_{\Gamma} \cdot C_{\Gamma}} = \frac{34932}{\sum V_{\Gamma} \cdot C_{\Gamma}}.$$

При условии $t_{\text{теор}}=2100^\circ\text{C}$ найдем значение $\sum V_{\Gamma} \cdot C_{\Gamma}$ с помощью развернутого расчета по теплоемкостям отдельных газовых составляющих:

$$\sum V_{\Gamma} \cdot C_{\Gamma} = 1,6 \cdot 2,4699 + 1,18 \cdot 1,9633 + 0,0035 \cdot 2,3823 + 0,325 \cdot 1,5743 + 9,4 \cdot 1,4914 = 20,81.$$

При этом значении находим $t_{\text{теор}} = \frac{34932}{20,81} = 1679^{\circ}\text{C}$.

Так как полученная температура не совпадает с ранее принятой 2100°C , производим пересчет. Примем $t_{\text{теор}}=1900^{\circ}\text{C}$ и определим для этого значения $Q_{\text{дис}}$:

$$Q_{\text{дис}} = 10,88 \cdot 0,025 \cdot 1,18 + 12,56 \cdot 0,1 \cdot 1,6 = 2,33 \text{ кДж}$$

Значение $\sum V_{\Gamma} \cdot C_{\Gamma}$ при $t=1900^{\circ}\text{C}$ будет равно:
 $1,6 \cdot 2,4393 + 1,18 \cdot 1,9252 + 0,0035 \cdot 2,3823 + 0,325 \cdot 1,5638 + 9,4 \cdot 1,4780 = 18,98$

При полученных значениях величин находим $t_{\text{теор}} = \frac{37960+1762-2330}{18,38} = 1970^{\circ}\text{C}$.

Это значение $t_{\text{теор}}$ может считаться окончательным, так как оно отличается от принятого для расчета диссоциации и теплоемкостей всего на 70°C . Практическая температура горения $t_{\text{пр}}$ мазута в металлургической печи при величине пирометрического коэффициента $\eta_{\text{пир}} = 0,85$ определится по формуле

$$t_{\text{пр}} = 0,85 \cdot 1970 = 1670^{\circ}\text{C}.$$

Прделаем расчет горения мазута заданного состава с помощью диаграммы, представленной в Приложении 3:

Состав топлива, %: $C^p=85,3$; $H^p=10,2$; $S^p=0,5$; $N^p+O^p=0,7$; $\omega^p=3,0$; $A^p=0,3$.

$Q_H^p = 9310$ ккал/кг; $L_{\text{пр}}=11,7$ м³/кг; $V_I=12,6$ м³/кг. Состав продуктов сгорания, %: 12,8 CO₂; 10,3 H₂O; 2,5 O₂. Теоретическая температура горения при $\alpha=1,15$ и $t_b=100^{\circ}\text{C}$: $t_{\text{теор}}=1930^{\circ}\text{C}$.

9. Задачи для самостоятельной работы

Задача 9.1. Рассчитать концентрацию ортофосфорной кислоты в расчете на H₃PO₄, если концентрация по P₂O₅ составляет 61,6%.

Задача 9.2. Медный купорос (CuSO₄ · 5H₂O) массой 20 г

растворили в воде и получили раствор с массовой долей соли 20 %. К этому раствору добавили 7,84 г железа и после завершения реакции ещё 200 г 11 %-ного раствора сульфида калия. Определите массовую долю сульфида калия в конечном растворе.

Задача 9.3. Выразить концентрацию олеума, содержащего 24% свободного серного ангидрида, через концентрацию серной кислоты.

Задача 9.4. Рассчитать состав газовой смеси по исходным данным, приведенным в табл.2

Таблица 2

Исходные показатели	Варианты				
	1	2	3	4	5
Состав исходной смеси, % (масс.):					
CH ₄	10	76	31	45,1	20,5
H ₂	71,5	9,2	50,5	42,3	17
C ₂ H ₂	9	5,4	7	8,5	52,5
H ₂ O	9,5	9,4	11,5	4,1	10
Каков будет состав газовой смеси в % (об.), если из нее будет полностью удалена влага?					

Задача 9.5. Рассчитать объем и состав газов, получающихся при сжигании с двухкратным избытком кислорода воздуха: 1) 1 т природной серы, содержащей 99% серы и 1% влаги, 2) 1 т серного колчедана, содержащего 43 % серы и 5 % влаги.

Задача 9.6. Рассчитать состав газовой смеси по исходным данным, приведенным в табл.3

Таблица 3

Исходные показатели	Варианты				
	1	2	3	4	5
Состав исходной смеси, % (масс.):					
CO ₂	6,9	4,5	8,6	5,7	7,2
H ₂	88	87	82,1	80	76
CO	4	5,7	5,7	8,5	9,8
C ₂ H ₄	1,1	2,8	3,6	5,8	7
Каков будет состав смеси в % (об.), если из нее будут полностью удалены CO ₂ и CO ?					

Задача 9.7. Определить количество 98% - ной серной кислоты, которое можно получить из 1 т серного колчедана, содержащего 43,2% серы при влажности 4%. Выход серной кислоты в расчете на колчедан составляет 95,5%.

Задача 9.8. Определить расход серного колчедана, содержащего 45% серы, необходимый для производства 1 т 92%-ной серной кислоты, если потери по всем стадиям переработки колчедана в серную кислоту составляют 8%.

Задача 9.9. Определить расход природной серы, содержащей 99,5% серы для производства 1 т 75%-ной серной кислоты, если потери серы по всем стадиям переработки составляют 3,5%

Задача 9.10. Рассчитать объемный состав продуктов, получающихся при окислении аммиачно-воздушной смеси в контактном аппарате азотнокислотного производства .

Исходные данные для расчета:

-производительность цеха – 12 т/ч, 50%-ной азотной кислоты;

-в качестве сырья используется аммиачно-воздушная смесь, содержащая 11 % оборотного аммиака;

- степень окисления аммиака до окиси азота 97,5% и 2,5% до элементарного азота;

- степень абсорбции окислов азота составляет 98%;

- воздух, поступающий на приготовление аммиачно-воздушной смеси, имеет относительную влажность 75% при температуре 25°C.

Задача 9.11. Составить материальный баланс производства оксида этилена прямым каталитическим окислением этилена воздухом. Состав исходной газовой смеси этилен 3%, воздух 97%. Степень окисления этилена 0,5. Расчет вести на 1т оксида этилена.

Задача 9.12. Составить материальный баланс печи для сжигания серы производительностью 80 т/сутки. Степень окисления серы 0,98 (остальная сера возгоняется и сгорает вне печи). Коэффициент избытка воздуха $\lambda=1,8$. Расчет вести на производительность печи по сжигаемой сере в кг/ч.

Задача 9.13. Рассчитать состав газовой смеси по исходным

данным, приведенным в табл.4

Таблица 4

Исходные показатели	Варианты				
	1	2	3	4	5
Состав исходной смеси, % (об.):					
C_2H_6	78,2	80,9	81,3	84,0	85,5
C_3H_8	10,7	11,5	13,5	10,1	9,9
O_2	11,1	7,6	5,2	5,9	4,6
Каков конечный состав смеси в % (масс.), если добавлено водяного пара, кг ?	33,6	39,2	42,0	44,8	50,4

Задача 9.14. Рассчитать состав газовой смеси по исходным данным, приведенным в табл.5

Таблица 5

Исходные показатели	Варианты				
	1	2	3	4	5
Состав исходной смеси, % (об.):					
CH_4	48,5	50,6	52,3	51,9	45,6
H_2	10,9	6,9	1,6	8,2	8,8
O_2	40,6	42,5	46,1	39,9	45,6
Каков конечный состав смеси в % (масс.), если в смесь добавлено C_2H_4 , кг?	6,2	8,5	10,2	5,5	3,9

Задача 9.15. Рассчитать равновесное содержание хлористого водорода в процессе синтеза его из хлора и водорода. Исходные данные для расчета приведены в табл. 6.

Таблица 6

Исходные данные	Варианты							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Температура, К	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700
Хлор, моль	1,2	1,5	2,4	5,5	4,8	6,2	4,0	3,8
Водород, моль	1,4	1,7	2,6	6,0	5,2	6,4	4,6	4,6

Задача 9.16. Рассчитать равновесное содержание диоксида углерода в процессе окисления углерода кислородом по исходным

данным табл. 7.

Таблица 7

Исходные данные	Варианты						
	1	2	3	4	5	6	7
Температура, К	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Кислород, моль	4,2	5,0	6,2	3,8	2,8	5,7	7,0

Задача 9.17. Рассчитать равновесное содержание оксида углерода при взаимодействии кокса с диоксидом углерода по исходным данным табл. 8.

Таблица 8

Исходные данные	Варианты								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура, К	673	723	783	833	873	923	1023	1093	1143
CO ₂ , моль	5,5	6,4	7,8	9,4	10,7	11,3	12,5	8,8	7,9

Задача 9.18. Составить материальный баланс производства этилового спирта методом прямой гидратации этилена. Исходные данные для расчета приведены в табл. 9.

Таблица 9

Исходные данные	Варианты					
	1	2	3	4	5	6
Производительность по C ₂ H ₅ OH, т/ч	10,2	9,8	12,6	14,8	8,8	9,6
Расход этилена на образование, % :						
- этилового спирта	92	94	96	95	89	90
- диэтилового эфира	4	4	2	3	6	5
- смолистых веществ	4	2	2	2	5	5
Состав этиленовой фракции, % об. :						
- этилен	85	80	90	87	91	83
- этан	15	20	10	13	9	17

Примечание. При расчетах принять, что этан в процессе синтеза в реакцию не вступает.

Задача 9.19. Составить материальный баланс контактного узла окисления аммиака в производстве азотной кислоты. Исходные

данные для расчета приведены в табл.10.

Таблица 10

Исходные данные	Варианты						
	1	2	3	4	5	6	7
Количество окисляемого NH_3 , кг	1500	2200	2900	2700	2800	3000	1700
Степень окисления аммиака: до NO_x , % до N_2 , %	98 2	96 4	95 5	97 3	95,5 4,5	96,5 3,5	99 1
Коэффициент избытка кислорода воздуха	1,4	–	1,5	–	1,6	–	1,7
Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси, % (об.)	–	10,5	–	9,5	–	11,0	–

Задача 9.20. Составить и описать технологическую схему производства изопропанола методом парофазной гидратации пропилена. Составить материальный баланс процесса, в котором: производительность установки по изопропанолу 50 тонн/сут; потери изопропанола составляют 1 %-масс. от производительности; состав технического пропилена, %-об.: 99,8 пропилен и 0,2 пропан; мольное соотношение «вода-пропилен» 10:1; степень превращения пропилена 0,22.

Задача 9.21. При прокаливании нитрата алюминия часть вещества разложилась и выделилось 6,72 л газа (н.у.). Твёрдый остаток массой 25,38 г растворили в минимально возможном количестве 20%-ного раствора гидроксида калия. Рассчитайте массовую долю нитрата калия в полученном растворе.

Задача 9.22. Произвести расчет горения мазута с применением аналитических методов расчета.

Таблица 11

Вариант	Состав мазута, %							Коэффициент избытка воздуха
	C ^r	H ^r	O ^r	N ^r	S ^r	w ^r	A ^r	
1	87,4	11,2	0,3	0,6	0,5	2	0,1	1,05
2	85,4	13,2	0,3	0,6	0,5	3	0,2	1,15
3	86,4	12,2	0,5	0,4	0,5	1	0,15	1,10
4	88,4	10,2	0,5	0,4	0,5	3	0,1	1,20
5	85,0	13,6	0,2	0,2	1,0	2	0,15	1,30
6	90,0	10,0	-	-	-	1	0,1	1,10
7	88,0	10,0	-	-	2,0	2	0,2	1,05
8	84,0	14,0	0,5	0,5	1,0	1	0,15	1,4
9	87,4	11,2	0,8	0,2	0,4	2	0,3	1,1
10	85,0	15,0	-	-	-	3	0,1	1,05

Задача 9.23. Составить материальный баланс разложения фосфорита серной кислотой. Исходные данные для расчета приведены в табл.12.

Таблица 12

Исходные данные	Варианты								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Состав фосфорита, кг :									
Ca ₃ (PO ₄) ₂	80	850	900	105 0	110 0	115 0	130 0	140 0	800
CaF ₂	75	70	5	55	63	50	60	45	48
Неразлагаемые примеси	80	65	55	45	35	50	75	80	85
Влага	20	25	30	40	35	45	23	37	43
Степень разложения фосфорита, %	90	89	91	92	93	94	95	88	94
Концентрация серной кислоты, %	70	71	75	69	72	74	76	73	68

Библиографический список

1. *Айнштейн В. Г.* Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник для вузов / Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. М. : Логос : Высш. шк., 2003. 912 с.
2. *Алексеев А.И.* Общая химическая технология : рабочая прогр., задания на контрол. работы ,учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студента / А.И. Алексеев, О.В. Кулинич, А.Ф. Туболкин. СПб.: Изд-во СЗТУ, 2002. 29 с.
3. *Ахметов С. А.* Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 520с.
4. *Гурвич И. Л.* Технология нефти Ч. 1. М., Химия, 1972. 620 с.
5. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М., «Химия», 1973. 752 с.
6. *Кондауров Б. П.* Общая химическая технология : учеб. пособие для вузов / Б. П. Кондауров, В. И. Александров, А. В Артемов. М. : Академия, 2005. 332 с.
7. *Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учеб. для вузов / под ред. В. И. Ксензенко. М. : КолосС, 2003. 328 с.*
8. *Кузнецова И.М.* Общая химическая технология. Основные концепции проектирования ХТС. СПб : Лань, 2014. 384 с.

9. *Кутепов А. М.* Общая химическая технология : учеб. для вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. М.: Высш. шк., 1990. 519 с.
10. *Лантев М. Я.* Примеры материальных и тепловых расчетов по общей химической технологии: учеб. Пособие. Л. : СЗПИ, 1975. 64 с.
11. *Магарил Р. З.* Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учеб. Пособие для вузов. Л.:Химия, 1985. 95 с.
12. *Мановян А.К.* Технология первичной переработки нефти и природного газа: Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 2001. 568 с.
13. Общая химическая технология : учеб. для вузов : в 2 ч. / И. П. Мухленов, А. Я. Авербух, Е. С. Гумаркина. М. : Высш. шк., 1984. 384 с.
14. Нефти СССР. Справочник, М. :Химия, 1974. Т. 1-4.
15. *Смирнов Н.Н.* Химические реакторы в примерах и задачах: учеб. пособие для вузов / Н. Н. Смирнов, А.И. Волжинский. Л. : Химия, 1986. 221 с.
16. *Танатаров М. А.,* Технологические расчеты установок переработки нефти: Учеб. Пособие для вузов/ М. А.Танатаров, М. Н. Ахметшина, Р. А. М.: Химия, 1987. 420с.
17. Электронная библиотека Российской Государственной Библиотеки (РГБ): <http://www.rsl.ru/>
18. Мировая цифровая библиотека: <http://wdl.org/ru>
19. Европейская цифровая библиотека Europeana: <http://www.europeana.eu/portal>
20. Свободная энциклопедия Википедия: <https://ru.wikipedia.org>
21. Электронная библиотека учебников: <http://studentam.net>
22. Научная электронная библиотека «elibrary»: <https://elibrary.ru>
23. Электронно-библиотечная система издательского центра «Лань»: <https://e.lanbook.com/books>

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Изменение степени превращения и температуры в реакторе при различной высоте слоя катализатора ($P = 0,12\text{МПа}$, насыпной вес катализатора 1140 кг/м^3 , $\eta = 1$)

Объем слоя катализатора, м ³	Степень превращения этилбензола, %	Температура, К
0	0	893,0
0,1	8,3	886,6
0,6	28,7	858,5
1,1	42,5	839,5
1,7	51,1	827,7
2,2	57,1	819,5
2,8	61,6	813,3
3,3	65,1	808,5

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

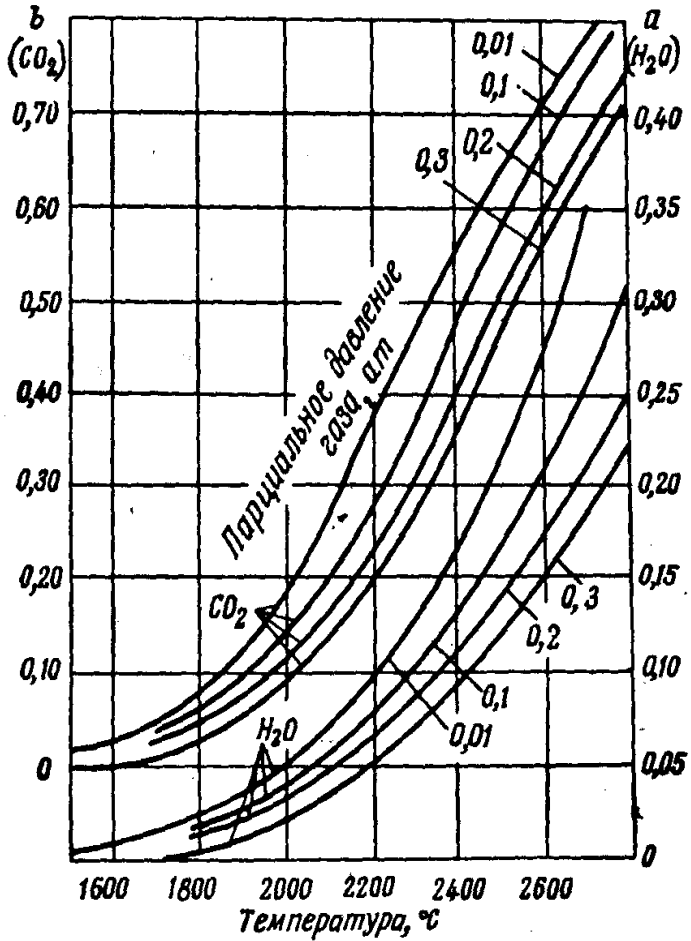


График для определения степени диссоциации углекислоты и водяного пара

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Основные понятия и определения.....	4
2. Основные показатели химических процессов.....	6
3. Расчет расходных коэффициентов.....	8
4. Составление материальных балансов необратимых химико-технологических процессов.....	12
5. Расчет констант равновесия и равновесного выхода продукта.....	18
6. Расчет реакторов.....	21
7. Расчет горения топлива.....	32
8. Примеры решения задач.....	35
9. Задачи для самостоятельной работы.....	45
Библиографический список.....	52
Приложение 1. Изменение степени превращения и температуры в реакторе при различной высоте слоя катализатора.....	54
Приложение 2. График для определения степени диссоциации углекислоты и водяного пара.....	55
Приложение 3. Диаграмма для расчета горения малосернистого мазута.....	56

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

Сост.: *О.В. Зырянова, Т.А. Александрова*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
химических технологий и переработки энергоносителей

Ответственный за выпуск *О.В. Зырянова*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 28.06.2019. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 3,3. Усл.кр.-отт. 3,3. Уч.-изд.л. 3,0. Тираж 75 экз. Заказ 636. С 234.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2