

К.В. БРЯНКИН, Н.П. УТРОБИН,
В.С. ОРЕХОВ, Т.П. ДЬЯЧКОВА

Общая Химическая Технология

Часть 2



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ

Министерство образования и науки Российской Федерации
ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

**К.В. БРЯНКИН, Н.П. УТРОБИН,
В.С. ОРЕХОВ, Т.П. ДЬЯЧКОВА**

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Часть 2

Утверждено Ученым советом университета
в качестве учебного пособия



Тамбов
Издательство ТГТУ
2006

УДК 66.02 (075)
ББК Л10я73
О-28

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор
Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина
А.А. Арзамасцев

Кандидат технических наук, доцент
Тамбовского государственного технического университета
Г.С. Кормильцин

О-28 Общая химическая технология : учебное пособие : в 2 ч / К.В. Брянкин, Н.П. Утробин, В.С. Орехов,
Т.П. Дьячкова. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. – Ч. 2. – 172 с. – 150 экз. – ISBN 5-8265-0521-4.

Составлено в соответствии с программой по курсу «Общая химическая технология» на основании рекомендаций Государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования. Вторая часть учебного пособия посвящена рассмотрению вопросов организации гидродинамического и теплового режимов работы реактора, обеспечения химических производств сырьем и энергией, проектирования ХТП, а также ознакомлению с производствами азотной и серной кислот и основ нефтепереработки.

Предназначено для студентов специальностей 240801, 240802, 240902, 240401 всех форм обучения.

УДК 66.02 (075)
ББК Л10я73

ISBN 5-8265-0521-4

© Брянкин К.В., Утробин Н.П.,
Орехов В.С., Дьячкова Т.П., 2006
© ГОУ ВПО «Тамбовский государственный
технический университет» (ТГТУ), 2006

Учебное издание

БРЯНКИН Константин Вячеславович
УТРОБИН Николай Павлович
ОРЕХОВ Владимир Святославович
ДЬЯЧКОВА Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Часть 2

Учебное пособие

Редактор З.Г. Чернова
Компьютерное макетирование Е.В. Кораблевой

Подписано в печать 30.10.2006
Формат 60 × 84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
10,0 уч.-изд. л. Тираж 150 экз. Заказ № 612

Издательско-полиграфический центр ТГТУ
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ	7
1.1. Исходные данные для расчета реакторов	7
1.2. Уравнение материального баланса реактора	7
1.3. Классификация реакторов	10
2. РЕАКТОРЫ С РАЗЛИЧНЫМИ РЕЖИМАМИ ДВИЖЕНИЯ СРЕДЫ	11
2.1. Реакторы периодические	11
2.2. Реакторы непрерывного действия	16
2.2.1. Реакторы идеального вытеснения	16
2.2.2. Реактор идеального смешения непрерывный	21
2.2.3. Каскад реакторов	23
2.3. Реакторы полунепрерывные	29
2.4. Сравнение реакторов различных типов	30
2.5. Истинное время пребывания	38
2.6. Динамическая характеристика реактора	39
3. РЕАКТОРЫ С РАЗЛИЧНЫМИ ТЕПЛОВЫМИ РЕЖИМАМИ	43
3.1. Классификация реакторов с различными тепловыми режимами	44
3.2. Уравнение теплового баланса реактора	44
3.3. Политропический режим	47
3.4. Адиабатический режим	50
3.5. Изотермический режим	51
3.6. Условия поддержания устойчивого режима работы реактора	52
3.7. Параметрическая чувствительность	60
3.8. Выбор типа реактора с учетом теплового режима	61
3.9. Создание оптимального теплового режима в реакторах	64
4. СЫРЬЕВАЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ БАЗЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	68
4.1. Сырьевая база химической промышленности	68
4.2. Основные понятия и классификация сырья	70
4.3. Вторичные материальные ресурсы	72
4.4. Рациональное и комплексное использование сырьевых ресурсов	73
4.5. Обогащение сырья	76
4.6. Вода и воздух в химической промышленности	81
4.6.1. Классификация природных вод и характеристика примесей	82
4.6.2. Промышленная водоподготовка	86
4.6.3. Атмосферный воздух	91
4.7. Энергетическая база химической промышленности	93
4.7.1. Классификация топливно-энергетических ресурсов	95
4.7.2. Технологические характеристики топлива	97
4.7.3. Топливо-энергетический комплекс	100
4.7.4. Использование вторичных энергетических ресурсов	100
4.7.5. Использование низкопотенциальных вторичных энергетических ресурсов для производства холода	103
4.7.6. Основные направления повышения эффективности использования сырьевых и топливно-энергетических ресурсов	103
5. ОРГАНИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА	106
5.1. Химическая, принципиальная и технологическая схемы	106

5.2. Выбор параметров процесса	113
5.3. Подбор аппаратуры	114
5.4. Выбор материалов для изготовления аппаратуры	116
5.5. Выбор контролируемых и регулируемых параметров	117
6. ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	120
6.1. Производство аммиака	120
6.1.1. Общие сведения	120
6.1.2. Химическая и принципиальная схемы производства	120
6.1.3. Физико-химические основы производства	122
6.1.4. Технологическая схема производства	127
6.2. Производство азотной кислоты	132
6.2.1. Химическая и принципиальная схемы производства разбавленной азотной кислоты из аммиака	133
6.2.2. Физико-химические основы производства	134
6.2.3. Технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты	138
6.2.4. Концентрирование азотной кислоты	143
6.2.5. Прямой синтез концентрированной азотной кислоты	145
6.2.6. Техничко-экономические показатели	147
7. ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	148
7.1. Общие сведения	148
7.2. Методы получения серной кислоты	149
7.3. Производство серной кислоты контактным методом из флотационного колчедана	149
7.3.1. Химическая и принципиальная схемы производства	149
7.3.2. Физико-химические основы и технологические схемы отдельных стадий производства	151
7.4. Производство серной кислоты контактным методом из серы	161
7.5. Совершенствование производства серной кислоты	163
8. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ	164
8.1. Сырая нефть и ее характеристики	164
8.2. Методы переработки нефти	167
8.3. Объем мировой добычи и потребления нефти и ее ресурсы	169
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	171

ВВЕДЕНИЕ

Химический реактор – основной элемент аппаратного оформления любой технологической схемы. В нем протекают как химические, так и физические процессы; вместе с тем при его расчете и конструировании необходимо учитывать механические факторы. Поэтому искусство проектирования, конструирования и экономического управления реактором сводится к синтезу принципов химии, физики, механики и экономики.

Физические процессы достаточно полно охватываются сложившимися разделами химической технологии; в отличие от систематизации химических реакторов, систематизация физических процессов близка к совершенству. Классификация процессов по чисто химическим признакам (окисление, гидрирование и т.п.) имеет некоторые преимущества для технологии органических веществ. Она, однако, неудобна для систематического изучения химических реакторов, поскольку другие факторы, такие, как тепловые эффекты и условия перемешивания и диспергирования, в равной степени определяют работу реактора.

Для процесса, который предстоит внедрить в промышленность или усовершенствовать в ходе эксплуатации, химические исследования дают информацию об условиях равновесия, скоростях основных и побочных реакций, влиянии тепла и примесей на результат процесса, поведении катализаторов и т.п. Когда такие сведения уже собраны в более или менее полной форме, инженеру необходимо получить ответ на следующие вопросы:

1. Какой способ производства следует принять?
2. Какой тип реактора наиболее удобен?
3. Каковы должны быть размеры реактора?

Для получения ответов на эти вопросы разрабатывают стратегию управления, при которой целевые продукты производятся с заданной скоростью и наименьшими затратами и осуществляют расчет реактора. Такие вопросы можно решать не частными, а общими методами, рассматривая процессы с учетом движения потоков в реакторах, тепловых эффектов реакции, условий перемешивания реакционной смеси и экономических требований.

Вместе с тем, для проектирования или усовершенствования промышленного реактора необходимо получить дополнительную информацию более конкретного характера. Речь идет не только о химических и физико-химических данных, но и о данных по конструкционным материалам: их коррозии, прочности и стоимости.

1. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Теория химических реакторов – это раздел общей химической технологии, в котором изучаются вопросы промышленного оформления химических реакций. Задача этого раздела, в конечном счете, состоит в разработке методов расчета реакторов с получением данных, необходимых для их проектирования. Расчет реакторов – это первая ступень в создании химического производства.

1.1. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ РАСЧЕТА РЕАКТОРОВ

При выборе конструкции и определении размеров реактора необходимо принимать во внимание различные факторы и, прежде всего, располагать данными о скорости протекающих химических реакций, а также о скорости массо- и теплопередачи. Обычно задаются производительностью установки и степенью превращения, а концентрацию реагентов, температурный режим и другие показатели технологического процесса рассчитывают на основе опытных и теоретических данных.

Наиболее важным показателем, отражающим совершенство химического реактора, является интенсивность протекающего в нем процесса. Но интенсивность тем выше, чем меньше время, затраченное на получение единицы заданного продукта, поэтому главной задачей при изучении химических процессов, протекающих в реакторах любого типа, является установление функциональной зависимости времени пребывания реагентов в реакторе от разных факторов:

$$\tau = f(X, C, r), \quad (1.1)$$

где X – степень превращения исходного реагента; C – начальная концентрация исходного реагента; r – скорость химической реакции.

Уравнение, связывающее четыре указанных параметра, является математическим описанием модели реактора или уравнением реактора (характеристическим уравнением).

1.2. УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА РЕАКТОРА

Основанием для получения уравнения реактора любого типа является материальный баланс, составленный по одному из компонентов реакционной смеси. Составим такой баланс по исходному реагенту A при проведении простой необратимой реакции $A \rightarrow R$.

В общем виде уравнение материального баланса

$$B_{A(\text{пр})} = B_{A(\text{расх})}, \quad (1.2)$$

где $B_{A(\text{пр})}$ – количество реагента A , поступающего в единицу времени в тот реакционный объем, для которого составляется баланс; $B_{A(\text{расх})}$ – количество реагента A , расходуемого в единицу времени в реакционном объеме.

Учитывая, что поступивший в реактор реагент A расходуется в трех направлениях, можно записать

$$B_{A(\text{расх})} = B_{A(\text{х.р})} + B_{A(\text{ст})} + B_{A(\text{нак})}, \quad (1.3)$$

где $B_{A(\text{х.р})}$ – количество реагента A , вступающее в реакционном объеме в химическую реакцию в единицу времени; $B_{A(\text{ст})}$ – сток реагента A , т.е. количество реагента A , выходящее из реакционного объема в единицу времени; $B_{A(\text{нак})}$ – накопление реагента A , т.е. количество реагента A , остающееся в реакционном объеме в неизменном виде в единицу времени.

С учетом уравнения (1.3) уравнение (1.2) записывается в виде

$$B_{A(\text{пр})} = B_{A(\text{х.р})} + B_{A(\text{ст})} + B_{A(\text{нак})}. \quad (1.4)$$

Разность между $B_{A(\text{пр})}$ и $B_{A(\text{ст})}$ представляет собой количество реагента A , переносимое конвективным потоком $B_{A(\text{конв})}$:

$$B_{A(\text{конв})} = B_{A(\text{пр})} - B_{A(\text{ст})}. \quad (1.5)$$

Принимая это во внимание, уравнение (1.4) можно записать

$$B_{A(\text{нак})} = B_{A(\text{конв})} - B_{A(\text{х.р})}. \quad (1.6)$$

В каждом конкретном случае уравнение материального баланса принимает различную форму. Баланс может быть составлен для единицы объема реакционной массы, для бесконечно малого (элементарного) объема, а также реактора в целом. При этом можно рассчитывать материальные потоки, проходящие через объем за единицу времени, либо относить эти потоки к 1 моль исходного реагента или продукта.

В общем случае, когда концентрация реагента непостоянна в различных точках реактора или непостоянна во времени, материальный баланс составляют в дифференциальной форме для элементарного объема реактора:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = - \underbrace{\bar{\omega}_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - \bar{\omega}_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - \bar{\omega}_z \frac{\partial C_A}{\partial z}}_1 + D \underbrace{\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)}_2 + r_A, \quad (1.7)$$

где C_A – концентрация реагента A в реакционной смеси; x, y, z – пространственные координаты; $\bar{\omega}_x, \bar{\omega}_y, \bar{\omega}_z$ – составляющие скорости потока; D – коэффициент молекулярной и конвективной диффузии; r_A – скорость химической реакции.

Левая часть уравнения (1.7) характеризует общее изменение концентрации исходного вещества во времени в элементарном объеме, для которого составляется материальный баланс. Это – накопление вещества A , которому соответствует величина $B_{A(\text{нак})}$ в уравнении (1.6).

Первая группа членов правой части уравнения (1.7) отражает изменение концентрации реагента A вследствие переноса его реакционной массой в направлении, совпадающем с направлением потока.

Вторая группа членов правой части уравнения (1.7) отражает изменение концентрации реагента A в элементарном объеме в результате переноса его путем диффузии.

Указанные две группы правой части уравнения характеризуют суммарный перенос вещества в движущейся среде путем конвекции и диффузии, в уравнении (1.6) им соответствует величина $B_{A(\text{конв})}$ (такой суммарный перенос вещества называют конвективным массообменом, или конвективной диффузией).

И, наконец, член r_A показывает изменение концентрации реагента A в элементарном объеме за счет химической реакции. Ему в уравнении (1.6) соответствует величина $B_{A(\text{х.р})}$.

Применительно к типу реактора и режиму его работы дифференциальное уравнение материального баланса (1.7) может быть преобразовано, что облегчает его решение.

В том случае, когда параметры процесса постоянны во всем объеме реактора и во времени, нет необходимости составлять баланс в дифференциальной форме. Баланс составляют в конечных величинах, взяв разность значений параметров на входе в реактор и на выходе из него.

Все процессы, протекающие в химических реакторах, подразделяют на стационарные (установившиеся) и на нестационарные (неустановившиеся). К первым относят процессы, при которых в системе или в рассматриваемом элементарном объеме реакционной смеси параметры процесса (например, концентрация реагента A , температура и т.д.) не изменяются во времени, поэтому в реакторах отсутствует накопление вещества (или тепла) и производная от параметра по времени равна нулю.

При нестационарных режимах параметры непостоянны во времени и всегда происходит накопление вещества (тепла).

1.3. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКТОРОВ

При классификации реакторов принимают во внимание следующие основные признаки

- 1) характер операции, протекающей в реакторе;
- 2) режим движения реакционной среды;
- 3) тепловой режим;
- 4) фазовое состояние реагентов.

По первому признаку реакторы делят на периодические, непрерывные и полунепрерывные. Реакторы непрерывные, т.е. с непрерывной подачей реагентов и отводом продуктов, в свою очередь, подразделяются по характеру движения реакционной среды (т.е. по гидродинамической обстановке в реакторе) на реакторы идеального вытеснения и реакторы идеального смешения.

Обычно изучение реакторов складывается из двух этапов: вначале – в изотермических условиях, когда температура реакционной смеси постоянна, а затем – с учетом изменения температуры реакционной смеси.

2. Реакторы с различными режимами движения среды

Уравнение реактора любого типа получают из уравнения материального баланса, составленного для данного типа реактора по одному из реагентов рассматриваемой реакции.

Ниже приведен вывод уравнений для различных типов реакторов при условии, что влияние температуры на скорость реакции не учитывается.

2.1. РЕАКТОРЫ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ

Реакторы периодические характеризуются единовременной загрузкой реагентов. При этом процесс складывается из трех стадий: загрузки сырья, его обработки (химическое превращение) и выгрузки готового продукта. После завершения последовательности этих стадий они повторяются вновь, т.е. работа реактора осуществляется циклически. Продолжительность одного цикла, проводимого в периодическом реакторе, определяется по уравнению

$$\tau_{\text{п}} = \tau + \tau_{\text{всп}}, \quad (2.1)$$

где $\tau_{\text{п}}$ – полное время цикла; τ – рабочее время (затрачиваемое на проведение химической реакции); $\tau_{\text{всп}}$ – вспомогательное время (загрузка реагентов и выгрузка продукта).

Реактор идеального смешения периодический, называемый сокращенно РИС-П, представляет собой аппарат с мешалкой, в который периодически загружают исходные реагенты (рис. 2.1). В таком реакторе создается весьма интенсивное перемешивание, поэтому в любой момент времени концентрация реагентов одинакова во всем объеме реактора и изменяется лишь во времени, по мере протекания химической реакции. Такое перемешивание можно считать идеальным.

Изменение концентрации исходного реагента A во времени и в объеме реактора показано на рис. 2.2. Обозначения, приведенные на рис. 2.1 и 2.2, имеют следующие значения: $N_{A,0}, N_A$ – количество исходного реагента A в реакционной смеси в начале и конце процесса; $C_{A,0}, C_A$ – начальная и конечная концентрации реагента A в реакционной смеси; $X_{A,0}, X_A$ – начальная и конечная степень превращения реагента A ; τ – время; y – пространственная координата (координата места).

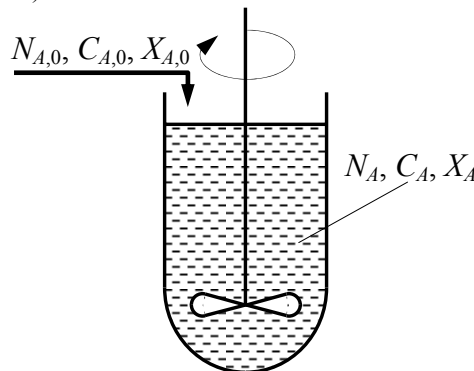


РИС. 2.1. РЕАКТОР ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИЙ

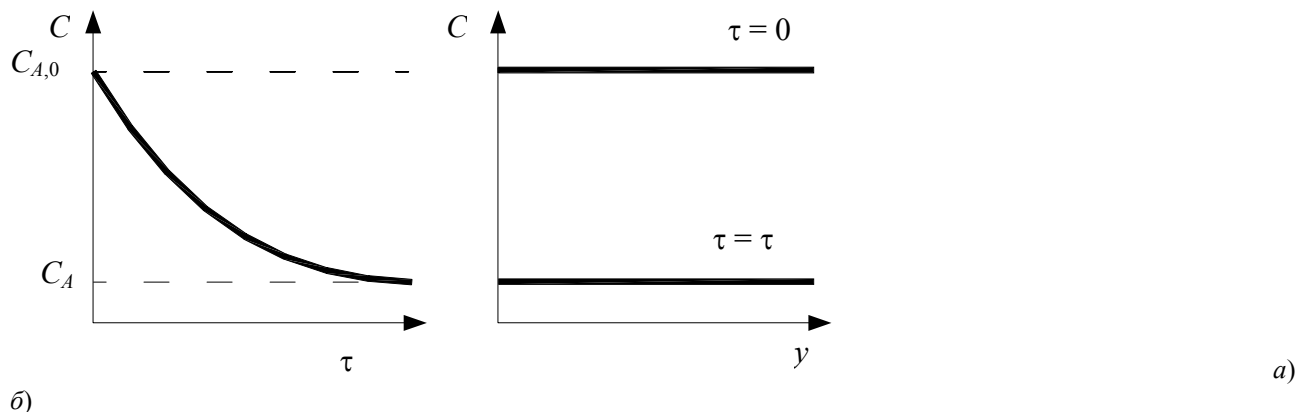


Рис. 2.2. Распределение концентрации реагента в периодическом реакторе идеального смешения:

a – по времени; *б* – по месту (по объему)

Периодические химические процессы по своей природе всегда являются нестационарными (неустановившимися), так как в ходе химической реакции параметры процесса изменяются во времени (например, концентрация веществ, участвующих в реакции, т.е. происходит накопление продуктов реакции).

Для расчета периодического реактора надо знать его уравнение, позволяющее определить рабочее время τ , необходимое для достижения заданной степени превращения X_A при известной начальной концентрации вещества $C_{A,0}$ и известной кинетике процесса, т.е. при известной скорости химической реакции r_A .

Основой для получения уравнения реактора является дифференциальное уравнение (1.7), которое может быть преобразовано, исходя из того, что в РИС-П вследствие интенсивного перемешивания все параметры одинаковы во всем объеме реактора в любой момент времени (рис. 2.2). В этом случае производная любого порядка от концентрации по осям x, y, z равна нулю, следовательно

$$w_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - w_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - w_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0; \quad (2.2)$$

$$D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = 0. \quad (2.3)$$

С учетом полученных значений

$$\frac{dC_A}{d\tau} = r_A. \quad (2.4)$$

Если рассмотренная выше реакция протекает без изменения объема реакционной смеси, то уравнение (2.4) можно записать в виде

$$\frac{d[C_{A,0}(1 - X_A)]}{d\tau} = r_A$$

или

$$d\tau = C_{A,0} \frac{dX_A}{-r_A}. \quad (2.5)$$

Знак минус перед величиной r_A указывает на то, что в процессе происходит убыль количества исходного реагента.

Интегрируя уравнение (2.5) в пределах изменения времени от 0 до τ и степени превращения от 0 до X_A , получим уравнение РИС-П

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}. \quad (2.6)$$

Рассмотрим некоторые частные случаи решения этого уравнения.

Скорость простой необратимой реакции n -го порядка выражается уравнением

$$-r_A = kC_A^n.$$

Подставив полученное значение для $(-r_A)$ в уравнение (2.6), получим

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_A^n} \quad (2.7)$$

или
$$\tau = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_{A,0}^n (1-X_A)^n} = \frac{1}{kC_{A,0}^{n-1}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^n}. \quad (2.8)$$

Для необратимой реакции нулевого порядка, когда $n = 0$, из уравнения (2.8) получаем

$$\tau = \frac{1}{kC_{A,0}^{0-1}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^0} = \frac{C_{A,0} X_A}{k}. \quad (2.9)$$

Для необратимой реакции первого порядка, когда $n = 1$, аналогично из уравнения (2.8) находим

$$\tau = \frac{1}{kC_{A,0}^{1-1}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1-X_A} = \frac{-d(1-X_A)}{1-X_A} = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{1}{1-X_A} \right). \quad (2.10)$$

До сих пор интегрирование производилось в пределах изменения X_A от 0 до X_A . Если начальная степень превращения не равна 0, тогда во всех случаях конечные результаты изменяются. Так, например, для реакции нулевого порядка из уравнения (2.8) имеем

$$\tau_{n=0} = \frac{1}{kC_{A,0}^{0-1}} \int_{X_{A,0}}^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^0} = \frac{C_{A,0}}{k} (X_A - X_{A,0}).$$

Соответственно для реакции первого порядка

$$\tau_{n=1} = \frac{1}{kC_{A,0}^{1-1}} \int_{X_{A,0}}^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)} = -\frac{1}{k} \ln(1-X_A) \Big|_{X_{A,0}}^{X_A}$$

или

$$\tau_{n=1} = \frac{1}{k} \ln \frac{1-X_{A,0}}{1-X_A}.$$

В тех случаях, когда в РИС-П проводится реакция, порядок которой отличается от 0 и 1 ($0 \neq n \neq 1$) интегрирование уравнения (2.6) связано с трудностями, поэтому определение рабочего времени производят методом графического интегрирования. Для этого, взяв за основу уравнение (2.6), строят графическую зависимость $\frac{1}{-r_A} = f(X_A)$ и вычисляют площадь под кривой между начальным и конечным значениями степени превращения (рис. 2.3):

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{1}{-r_A} dX_A = C_{A,0} S, \quad (2.11)$$

где
$$S = \int_0^{X_A} \frac{1}{-r_A} dX_A = \frac{\tau}{C_{A,0}}. \quad (2.12)$$

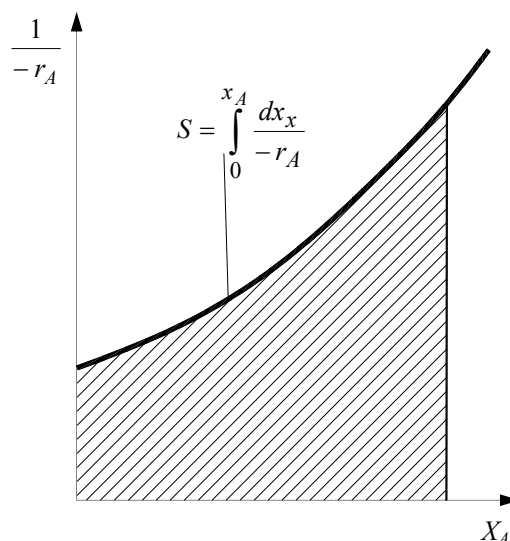


Рис. 2.3. Графический метод расчета РИСП

Уравнение (2.6) является математическим описанием модели РИС-П. Исходя из этого уравнения представляется возможность определить размеры реактора, а также исследовать эту модель с точки зрения нахождения оптимальных значений всех входящих в него параметров.

Реакторы периодического действия просты по конструкции, требуют небольшого числа вспомогательного оборудования, поэтому они особенно удобны для проведения опытных работ по изучению химической кинетики. В промышленности они обычно используются в малотоннажных производствах и для переработки относительно дорогостоящих химических продуктов. Большинство же промышленных процессов оформляется с использованием реакторов непрерывного действия.

2.2. РЕАКТОРЫ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

В *реакторах непрерывного действия* (или проточных реакторах) питание реагентами и отвод продуктов реакции осуществляется непрерывно.

Если в периодическом реакторе можно непосредственно, по часам, измерить продолжительность реакции, то в реакторе непрерывного действия этого сделать нельзя, так как при установившемся режиме в этих реакторах параметры не меняются со временем. В связи с этим для непрерывных реакторов применяют понятие условного времени пребывания реагентов в системе (времени контакта)

$$\tau = V_r / V_0, \quad (2.13)$$

где V_r – объем реактора; V_0 – объем реакционной смеси, поступающей в реактор в единицу времени (объемный расход реагентов).

2.2.1. Реакторы идеального вытеснения

Реактор идеального вытеснения (РИВ) представляет собой трубчатый аппарат, в котором отношение длины трубы L к ее диаметру d достаточно велико. В реактор непрерывно подаются исходные реагенты, которые превращаются в продукты реакции по мере перемещения их по длине реактора (рис. 2.4).

Гидродинамический режим в РИВ характеризуется тем, что любая частица потока движется только в одном направлении по длине реактора, обратное (продольное) перемешивание отсутствует; отсутствует также перемешивание по сечению реактора. Предполагается, что распределение вещества по этому сечению равномерное, т.е. значения параметров реакционной смеси одинаковые.

Каждый элемент объема реакционной массы dV_r движется по длине реактора, не смешиваясь с предыдущими и последующими элементами объема, и ведет себя как поршень в цилиндре, вытесняя все, что находится перед ним. Поэтому такой режим движения реагентов называется иногда поршневым или режимом полного вытеснения.

Состав каждого элемента объема последовательно изменяется по длине реактора вследствие протекания химической реакции. Концентрация исходного реагента A постепенно меняется по длине реактора от начального значения $C_{A,0}$ до конечного C_A (рис. 2.4). Следствием такого режима движения реакционной смеси является то, что время пребывания каждой частицы в реакторе одно и то же.

При составлении математического описания РИВ исходят из дифференциального уравнения материального баланса, преобразуя его с учетом указанных выше особенностей этого реактора.

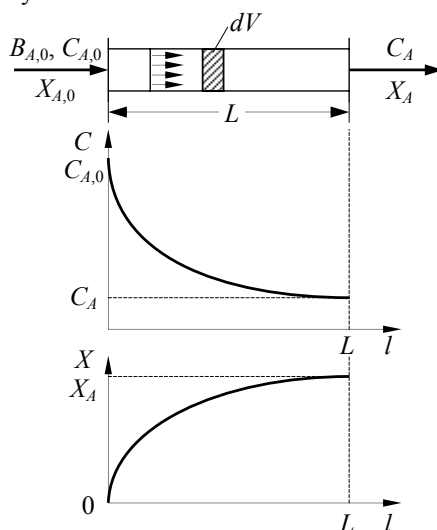


Рис. 2.4. Реактор идеального вытеснения и зависимости концентрации реагента C_A и степени превращения X_A от длины реактора

Поскольку в РИВ реакционная смесь движется только в одном направлении (по длине l), то

$$-w_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = 0; \quad -w_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0; \quad -w_x \frac{\partial C_A}{\partial x} = -w \frac{\partial C_A}{\partial l},$$

где w – линейная скорость движения реакционной смеси в реакторе; l – длина (длина пути, пройденного элементом объема реакционной смеси в реакторе).

Так как в идеальном реакторе каждый элемент объема реакционной смеси не смешивается ни с предыдущими, ни с последующими объемами, а также отсутствует радиальное перемешивание (нет ни продольной, ни радиальной диффузии, а молекулярная диффузия мала), то

$$D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = 0.$$

С учетом вышесказанного, уравнение (1.7) для реактора идеального вытеснения принимает вид

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -w \frac{\partial C_A}{\partial l} + r_A. \quad (2.14)$$

Это уравнение материального баланса является математическим описанием потока реагента в реакторе идеального вытеснения при нестационарном режиме (когда параметры процесса не только меняются по длине реактора, но и непостоянны во времени). Подобный режим характерен для периодов пуска и остановки реактора. Член $\partial C_A / \partial \tau$ характеризует изменение концентрации A во времени для данной точки реактора, т.е. накопление вещества A в этой точке.

Стационарный режим характеризуется тем, что параметры в каждой точке реакционного объема не меняются во времени ($\partial C_A / \partial \tau = 0$). В этом случае уравнение (2.14) принимает вид

$$w \frac{dC_A}{dl} = r_A. \quad (2.15)$$

Если объем реакционной смеси не меняется в процессе, то

$$dC_A = -C_{A,0} dX_A.$$

Но в любой момент времени x имеем $dl/d\tau = w$ или $dl = w d\tau$.

Подставив полученное значение для dC_A и dl в уравнение (2.15), находим

$$d\tau = C_{A,0} \frac{dX_A}{-r_A}. \quad (2.16)$$

После интегрирования уравнения (2.16) в пределах изменения степени превращения от 0 до X_A получаем

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}. \quad (2.17)$$

Из полученных данных видно, что уравнение для РИВ в общем виде такое же, как и для РИС-П [уравнения (2.8) – (2.10)], поэтому для РИВ при различных значениях n можно записать

$$\tau_{n=n} = \frac{1}{k C_{A,0}^{n-1}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^n}; \quad (2.18)$$

$$\tau_{n=0} = \frac{C_{A,0} X_A}{k}; \quad (2.19)$$

$$\tau_{n=1} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-X_A}. \quad (2.20)$$

Для реакций, порядок которых отличен от нуля и единицы, пользуются графическим методом, который описан применительно к РИС-П. При этом

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{1}{-r_A} dX_A = C_{A,0} S, \quad (2.21)$$

где

$$S = \int_0^{X_A} \frac{1}{-r_A} dX_A = \frac{\tau}{C_{A,0}}. \quad (2.22)$$

В уравнениях для РИС-П величина τ – время проведения реакции от загрузки исходного реагента до выгрузки продуктов реакции, а в уравнениях для РИВ τ – время, в течение которого реакционная смесь проходит через РИВ от входа в реактор до выхода из него.

Если в процессе реакции происходит изменение объема реакционной смеси, то в уравнения (2.16) и (2.17) необходимо подставить значение скорости реакции с учетом изменения объема реакционной смеси

$$-r_A = kC_A^n \left(\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A} \right)^n. \quad (2.23)$$

где ε_A – относительное изменение объема системы.

Тогда уравнение РИВ запишется в виде

$$\tau = \frac{1}{kC_{A,0}^{n-1}} \int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)^n}{(1-X_A)^n} dX_A. \quad (2.24)$$

В реальном реакторе гидродинамическая обстановка отличается от обстановки в идеальном реакторе. Например, в реальном реакторе вытеснения, помимо поршневого движения основного потока по длине реактора, возможно перемешивание потока в продольном и радиальном направлениях. Естественно, модель реактора усложняется. При наличии продольного перемешивания (по оси x) уравнение реактора вытеснения имеет вид

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -w \frac{\partial C_A}{\partial l} + D_L \frac{\partial^2 C_A}{\partial l^2} + r_A, \quad (2.25)$$

где D_L – коэффициент продольного перемешивания.

Модель трубчатого реактора называется диффузионной однопараметрической моделью, так как ею учитывается один диффузионный параметр – продольное перемешивание.

Степень отклонения показателей реального реактора от идеального зависит от трех величин: коэффициента продольного перемешивания (конвективной диффузии) D_L , линейной скорости потока w и длины реактора l . Эти величины сведены в безразмерный комплекс $D_L/(wL)$. Степень отклонения показателей такого реактора от показателей РИВ зависит от значения этого комплекса и может быть выражена через соотношение объемов реального V_p и идеального реакторов $V_{ид}$, необходимых для достижения одинаковой степени превращения X_A (рис. 2.5).

Если $\frac{D_L}{wL} = 0$, наблюдается режим идеального вытеснения; в этом случае $V_p/V_{ид} = 1$, а зависимость $V_p/V_{ид}$ от X_A изображается в виде прямой, параллельной оси абсцисс (рис. 2.5). Если $\frac{D_L}{wL} > 0$, то $V_p/V_{ид} > 1$; при этом с увеличением X_A отношение в $V_p/V_{ид}$ возрастает.

Таким образом, отношение $V_p/V_{ид}$ зависит от комплекса $\frac{D_L}{wL}$ и X_A и в общем виде выражается в виде уравнения

$$\frac{V_p}{V_{ид}} = f\left(\frac{D_L}{wL}, X_A\right). \quad (2.26)$$

Чем выше $\frac{D_L}{wL}$, т.е. чем больше отклонение гидродинамического режима в реальном реакторе от режима в идеальном реакторе, тем

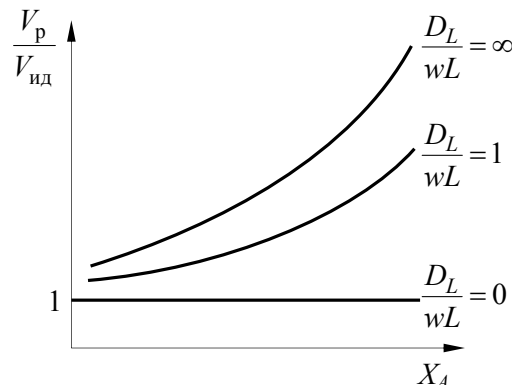


Рис. 2.5. Зависимость отношения объема реального реактора вытеснения к объему реактора идеального вытеснения $V_p/V_{ид}$ от степени превращения X_A и от D_L/wL

необходим больший объем реального реактора, и эта разница возрастает с увеличением значения X_A .

При учете не только продольного, но и радиального перемешивания в реакторе

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = -w \frac{\partial C_A}{\partial l} + D_L \frac{\partial^2 C_A}{\partial l^2} + D_R \frac{\partial^2 C_A}{\partial R^2} + r_A, \quad (2.27)$$

где D_R – коэффициент радиального перемешивания; R – радиус трубы реактора.

Такую модель называют двухпараметрической диффузионной моделью, так как она учитывает два диффузионных параметра – продольное и радиальное перемешивание.

2.2.2. Реактор идеального смешения непрерывный

Реактор идеального смешения непрерывный (РИС-Н) представляет собой аппарат с мешалкой, в который непрерывно подаются реагенты, и также непрерывно выводятся из него продукты реакции (рис. 2.6).

В РИС-Н наблюдается резкое изменение концентрации исходного реагента при входе в реактор в результате мгновенного смешения поступающей смеси с реакционной массой, уже находящейся в реакторе, где концентрация исходного реагента значительно ниже, чем концентрация исходного реагента в поступающей смеси (рис. 2.7).

Точка, соответствующая входу реагентов в реактор, нанесена на ось абсцисс правее начала координат, что дает более наглядное представление об изменении концентрации исходного вещества при входе

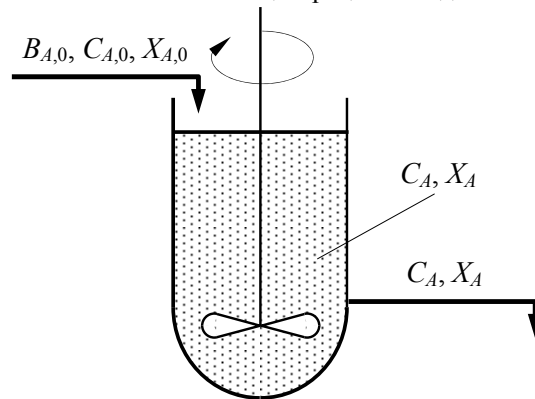


Рис. 2.6. Реактор идеального смешения непрерывный

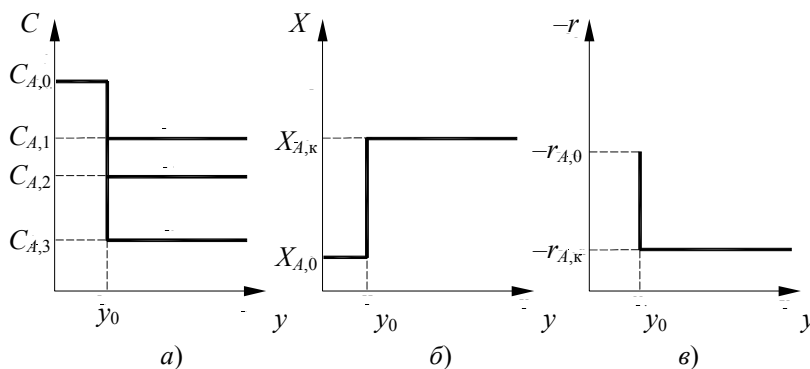


Рис. 2.7. Изменение параметров процесса в РИС-Н:
 а – концентрация реагента C_A ; б – степень превращения X_A ;
 в – скорость реакции r_A

реакционной смеси в реактор. Благодаря тому, что в РИС-Н реакционная смесь мгновенно перемешивается, во всем объеме реактора одинакова концентрация исходного реагента, и она тем ниже, чем больше время пребывания реагентов в реакторе. По этой же причине по всему объему реактора одинакова и степень превращения и скорость реакции. Таким образом, для РИС-Н характерным является отсутствие градиента параметров как во времени, так и в объеме реактора, поэтому уравнение материального баланса составляют сразу для реактора в целом. При этом градиенты параметров в дифференциальной форме заменяются разностью значений параметров на входе в реактор и на выходе из него:

$$B_{A(x,y)} = B_{A(\text{конв})} \quad (2.28)$$

Но $B_{A(x,y)} = (-r_A)V_r$ и $B_{A(\text{конв})} = V(C_{A,0} - C_A)$, подставив их в уравнение (2.28), находим

$$\tau = \frac{C_{A,0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{A,0} X_A}{-r_A} \quad (2.29)$$

Для простой необратимой реакции n -го порядка уравнение (2.29) принимает вид

$$\tau_{n=n} = \frac{C_{A,0} X_A}{k C_{A,0}^n} = \frac{C_{A,0} X_A}{k C_{A,0}^n (1 - X_A)^n} = \frac{X_A}{k C_{A,0}^{n-1} (1 - X_A)^n}; \quad (2.30)$$

для реакции нулевого порядка

$$\tau_{n=0} = \frac{C_{A,0}X_A}{kC_{A,0}^0} = \frac{C_{A,0}X_A}{k} = \frac{C_{A,0} - C_A}{k}, \quad (2.31)$$

для реакции первого порядка

$$\tau_{n=1} = \frac{C_{A,0}X_A}{kC_A^n} = \frac{C_{A,0}X_A}{kC_{A,0}^n(1-X_A)} = \frac{X_A}{k(1-X_A)}. \quad (2.32)$$

Если объем реакционной смеси изменяется в процессе реакции, уравнение (2.30) преобразуется следующим образом:

$$\tau = \frac{C_{A,0}X_A}{kC_A^n} = \frac{C_{A,0}X_A}{kC_{A,0}^n \left(\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A} \right)^n} = \frac{(1-\varepsilon_A X_A)^n}{kC_{A,0}^{n-1}(1-X_A)^n}. \quad (2.33)$$

В реальном реакторе смешения исходная реакционная смесь перемешивается с реакционной смесью, находящейся в реакторе, не мгновенно, как в РИС-Н, а постепенно, поэтому концентрация исходного реагента по объему реактора неодинакова и, следовательно, зависимость $C_A = f(y)$ непрямолинейна (рис. 2.7, а).

Отклонение реального реактора от идеального можно выразить в виде уравнения

$$\tau_p/\tau_{ид} = \delta > 1, \quad (2.34)$$

где $\tau_p, \tau_{ид}$ – условное время пребывания реакционной смеси для достижения заданной степени превращения X_A в реальном и идеальном реакторах; δ – коэффициент отклонения реального реактора от идеального.

2.2.3. Каскад реакторов

Рассмотрим работу нескольких реакторов идеального вытеснения, соединенных последовательно – каскад реакторов идеального вытеснения (К-РИВ), показанных на рис. 2.8.

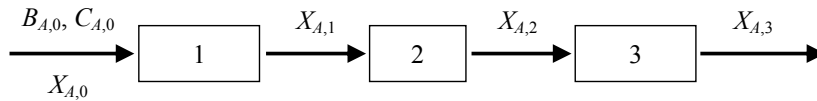


Рис. 2.8. Схема реакторов идеального вытеснения, соединенных последовательно

Обозначим через $X_{A,1}$ и $X_{A,2}, \dots, X_{A,m-1}, X_{A,m}$ степень превращения исходного реагента в первом, втором реакторах и т.д. Для m -го реактора в соответствии с уравнением (2.17) можно записать

$$\frac{\tau_m}{C_{A,0}} = \int_{X_{m-1}}^{X_m} \frac{dX_A}{-r_A}.$$

Решая совместно это уравнение и уравнение (2.13) для реакторов, соединенных последовательно, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\tau_{\text{выт}}}{C_{A,0}} &= \frac{V_r}{C_{A,0}V_0} = \sum_{i=1}^m \frac{V_{r,i}}{C_{A,0}V_0} = \frac{V_{r,1} + V_{r,2} + \dots + V_{r,m}}{C_{A,0}V_0} = \\ &= \int_{X_{A,0}}^{X_{A,1}} \frac{dX_A}{-r_A} + \int_{X_1}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} + \dots + \int_{X_{A,m-1}}^{X_{A,m}} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_{X_{A,0}}^{X_{A,m}} \frac{dX_A}{-r_A}. \end{aligned}$$

Следовательно, m реакторов идеального вытеснения общим объемом V_r обеспечивают такую же степень превращения исходного реагента, как и один реактор идеального вытеснения такого же объема.

В единичном реакторе идеального смешения не достигается высокая степень превращения, так как концентрация исходных веществ в нем мгновенно снижается до конечного значения и весь процесс протекает при низкой концентрации. Поэтому очень часто применяют ряд последовательно расположенных РИС-Н – каскад реакторов (К-РИС, рис. 2.9). Концентрация исходного реагента C_A в такой системе снижается до конечного значения не сразу, а постепенно от реактора к реактору (рис. 2.10).

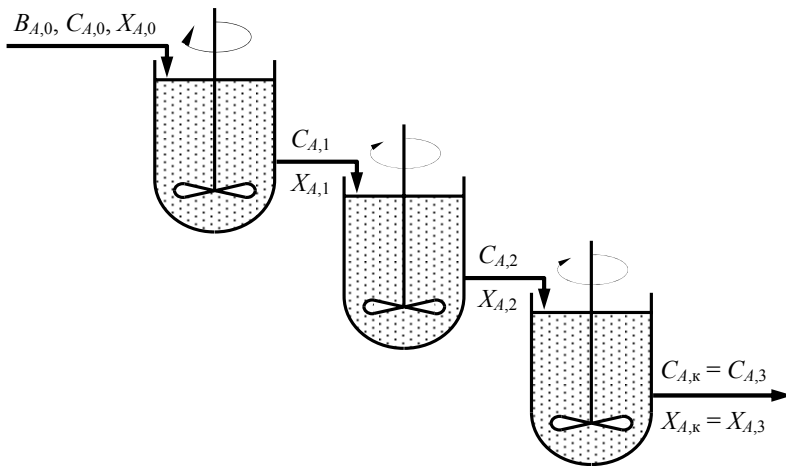


РИС. 2.9. КАСКАД РЕАКТОРОВ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

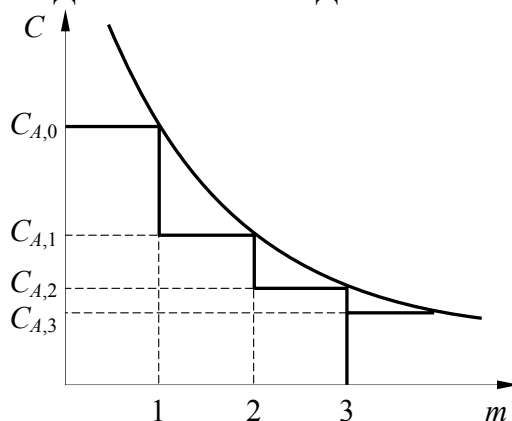


Рис. 2.10. Изменение концентрации реагента A в каскаде реакторов идеального смешения

В каждом реакторе концентрация исходного реагента в объеме постоянна и равна концентрации его на выходе из реактора. Изменение концентрации исходного вещества в нем происходит так же, как и в РИС-Н, т.е. скачком, при входе реакционной смеси в реактор. Однако рабочая концентрация C_A в каскаде поддерживается выше, чем в единичном реакторе смешения, и при увеличении числа реакторов приближается к значению концентрации в РИВ.

Расчет каскада реакторов заключается в определении числа ступеней (числа реакторов) m , необходимых для достижения заданной степени превращения X_A . Существуют графический и аналитический методы расчета каскада реакторов.

Графический метод расчета каскада реакторов прост и позволяет рассчитать К-РИС для реакции любого порядка. В основе расчета лежит уравнение (2.29), из которого для m -го реактора К-РИС следует, что условное время пребывания реагента в камере смешения

$$\tau_{\text{см}} = \frac{C_{A,0} X_A}{-r_A} = \frac{C_{A,0} - C_{A,1}}{-r_{A,1}} = \frac{C_{A,m-1} - C_{A,m}}{-r_{A,m}},$$

где $C_{A,m-1}$, $C_{A,m}$ – концентрации исходного вещества A на входе в m -й реактор и на выходе из него.

Из этого уравнения можно найти

$$-r_A = \frac{C_{A,m-1}}{\tau_{\text{см}}} - \frac{1}{\tau_{\text{см}}} C_{A,m}. \quad (2.35)$$

Концентрации реагента на входе в $(m-1)$ -й реактор $C_{A,m-1}$ и время пребывания $\tau_{\text{см}}$ в нем величины известные и постоянные, так как они заданы по условию. Таким образом, из уравнения (2.35) следует, что для m -го реактора зависимость $-r_A = f(C_A)$ изображается в виде прямой с углом наклона α , для которого

$$\text{tg} \alpha = -1/\tau_{\text{см}}. \quad (2.36)$$

С другой стороны, скорость реакции описывается кинетическим уравнением $-r_A = kC_A^n$ (рис. 2.11). Поэтому точка пересечения прямой и кривой характеризует концентрацию исходного реагента в m -ом реакторе.

Для проведения расчета К-РИС графическим методом необходимо вначале построить кривую по кинетическому уравнению (рис. 2.11), а затем из точки, лежащей на оси абсцисс, для которой $C_{A,m-1} = C_{A,0}$, провести прямую с тангенсом угла наклона $-1/\tau_{\text{см}}$ до пересечения с кривой в точке M . Опустив перпендикуляр из точки M

на ось абсцисс, получают значение концентрации исходного реагента в первом реакторе (рис. 2.11). Это – концентрация исходного вещества на входе во второй реактор.

Для нахождения концентрации во втором реакторе $C_{A,2}$ операцию повторяют, взяв в качестве исходной точку $C_{A,1}$. Такие операции продолжают повторять до тех пор, пока в последнем реакторе не будет достигнута заданная конечная концентрация $C_{A,к}$. Так как время пребывания во всех реакторах обычно принимают одинаковым, то постоянны и угол наклона прямых, следовательно, они параллельны.

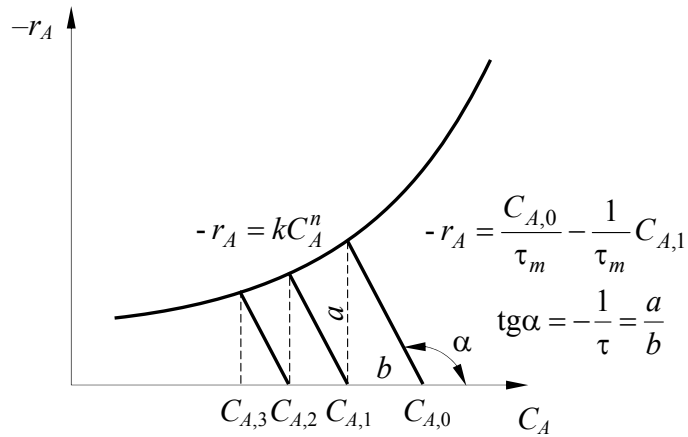


Рис. 2.11. Графический метод расчета каскада РИС

Число ступеней и будет числом реакторов в каскаде, необходимым для достижения заданной степени превращения $X_{A,к}$.

Аналитический метод расчета К-РИС включает алгебраический и итерационный методы.

Рассмотрим наиболее простой алгебраический метод, который позволяет рассчитать К-РИС для реакции первого порядка ($n = 1$).

Уравнение (2.35) можно представить в виде

$$C_{A,m} - \tau_m r_A = C_{A,m-1}.$$

Для реакции первого порядка

$$-r_A = kC_{A,m}.$$

Подставив это значение в предыдущее уравнение, находим

$$C_{A,m} + \tau_m k C_{A,m} = C_{A,m} (1 + k\tau_m) = C_{A,m-1}.$$

Отсюда

$$C_{A,m} = \frac{C_{A,m-1}}{(1 + k\tau_m)}, \quad (2.37)$$

соответственно, для $m = 1$ и $m = 2$ действительны уравнения

$$C_{A,1} = \frac{C_{A,0}}{1 + k\tau_1};$$

$$C_{A,2} = \frac{C_{A,1}}{1 + k\tau_2}$$

или

$$C_{A,2} = \frac{C_{A,0}}{1 + k\tau_1} \frac{1}{1 + k\tau_2} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}.$$

Если время пребывания во всех реакторах одинаково, то

$$C_{A,m} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k\tau_m)^m}. \quad (2.38)$$

Логарифмируя это уравнение, находим

$$m = \frac{\lg \frac{C_{A,0}}{C_{A,m}}}{\lg(1 + k\tau_m)}. \quad (2.39)$$

Полученное уравнение устанавливает зависимость m от отношения $C_{A,0}/C_{A,m}$ (которое отражает степень превращения реагента), и величины $k\tau_m$, пропорциональной объему каждого реактора в каскаде.

Чтобы получить зависимость X_A от m и объема каждого реактора, представим уравнение (2.38) в виде

$$\frac{C_{A,m}}{C_{A,0}} = \frac{1}{(1 + k\tau_m)^m}$$

и учтем, что из уравнения (1.5) следует

$$X_{A,m} = 1 - C_{A,m}/C_{A,0}.$$

Тогда

$$X_A = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{k\tau}{m}\right)^m}. \tag{2.40}$$

Из данных табл. 2.1 и рис. 2.12, полученных из решения уравнения (2.40), видно, что общий объем реакторов в К-РИС зависит от m и X_A [$k\tau = f(m, X_A)$]. С увеличением числа реакторов общий объем каскада реакторов, необходимый для достижения заданной степени превращения, уменьшается. Особенно значительно это уменьшение при высоких степенях превращения.

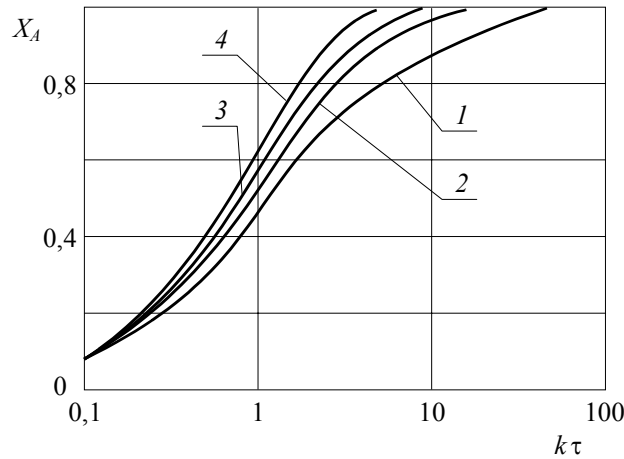


Рис. 2.12. Зависимость степени превращения X_A от объема $k\tau$ и числа m реакторов в каскаде:

1 – $m = 1$ (РИС–Н); 2 – $m = 2$; 3 – $m = 4$; 4 – $m = \infty$ (РИВ)

2.1. Относительный общий объем реакторов ($k\tau$) в К-РИС

m	$X_A = 0,5$		$X_A = 0,9$		$X_A = 0,98$	
	$k\tau$	$\frac{k\tau_{m-1}}{k\tau_m}$	$k\tau$	$\frac{k\tau_{m-1}}{k\tau_m}$	$k\tau$	$\frac{k\tau_{m-1}}{k\tau_m}$
1 (РИС–Н)	1	1	9	1	50	1
2	0,82	1,2	4,3	2,1	12,2	4,1
3	0,78	1,3	3,1	2,9	6,6	7,6

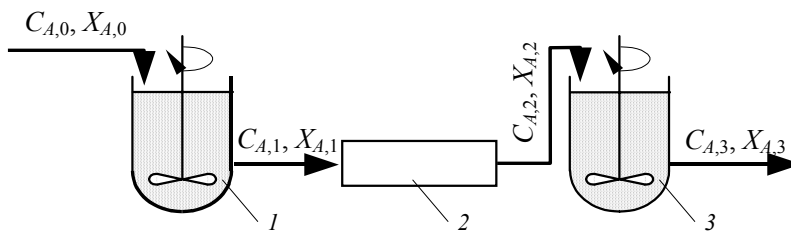


Рис. 2.13. Схема последовательно соединенных реакторов идеального смешения (1, 3) и идеального вытеснения (2)

Для системы, состоящей из последовательно соединенных реакторов различного типа, расчет ведут последовательно для каждого реактора в отдельности и в зависимости от числа и типа последовательно соединенных реакторов, получают соответствующие результаты. В качестве примера рассмотрим систему РИС–Н – РИВ – РИС–Н (рис. 2.13).

На основе уравнений (2.28) и (2.17) можно записать

$$\frac{V_{r,1}}{C_{A,0}V_0} = \frac{X_{A,1} - X_{A,0}}{-r_A}, \frac{V_{r,2}}{C_{A,0}V_0} = \int_{X_{A,1}}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}, \frac{V_{r,3}}{C_{A,0}V_0} = \frac{X_{A,3} - X_{A,2}}{-r_A}.$$

2.3. РЕАКТОРЫ ПОЛУНЕПРЕРЫВНЫЕ

В полунепрерывных реакторах одна из вспомогательных операций – загрузка реагентов или выгрузка продуктов реакции – осуществляется периодически, а вторая – непрерывно. Примером такого реактора может служить доменная печь, в которую непрерывно загружают твердую шихту, а готовый продукт (чугун) выпускают периодически. В печи разложения CaCO_3 с получением CaO и CO_2 , наоборот, шихта (уголь и CaCO_3) загружаются периодически, а продукты реакции (CaO и CO_2) выводятся непрерывно. Так же осуществляется процесс в газогенераторах: уголь (шихта) загружается периодически, а продукт реакции – генераторный газ – выводится непрерывно.

2.4. СРАВНЕНИЕ РЕАКТОРОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Важнейшими показателями работы реактора, определяющими экономичность химического процесса, являются:

- 1) размер реактора, от которого зависит его интенсивность;
- 2) избирательность протекающего в нем процесса, т.е. селективность;
- 3) выход продукта.

При протекании простых необратимых реакций типа $A \rightarrow R$ превращение идет в одном направлении, и чем выше степень превращения, тем больше выход продукта. Поэтому при выборе типа реактора для таких реакций имеет значение только первый фактор из числа приведенных выше, т.е. размер реактора, необходимый для достижения заданной степени превращения.

Уравнения РИС-П и РИВ [уравнения (2.6) и (2.16)] идентичны, поэтому время протекания химической реакции, необходимое для достижения заданной степени превращения, в этих реакторах одно и то же. Но в РИС-П полное время процесса складывается из вспомогательного и рабочего времени [уравнение (2.1)], а в РИВ вспомогательные операции отсутствуют; процесс протекает непрерывно, поэтому интенсивность РИВ выше, чем РИС-П.

Рассмотрим вначале этот, наиболее простой случай. Определим теперь время τ , необходимое для достижения одинаковой степени превращения в РИВ и РИС-Н.

В РИВ происходит постепенное изменение концентрации по длине реактора, а в РИС-Н наблюдается резкое снижение концентрации до конечного значения по любой пространственной координате (рис. 2.14).

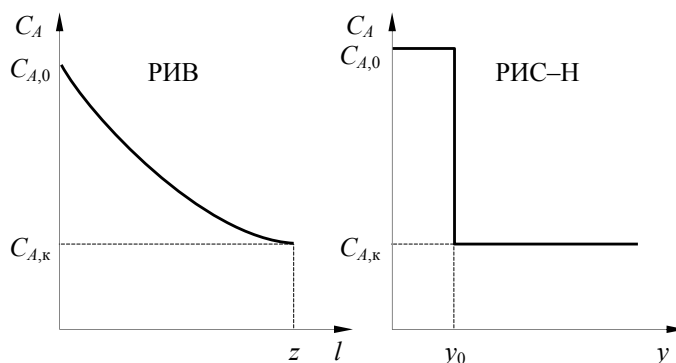


Рис. 2.14. Изменение концентрации исходного реагента C_A в РИВ и РИС-Н

Из рис. 2.14 видно, что в РИВ, по сравнению с РИС-Н, более высокая средняя концентрация исходного реагента и, соответственно, выше скорость реакции, так как она пропорциональна величине C_A :

$$-r_A = kC_A^n = kC_A.$$

Для необратимых реакций нулевого порядка ($n = 0$) это положение не влияет на выбор типа реактора, поскольку для таких реакций $-r_A = kC_A^n = kC_A^0 = k$ и, следовательно, скорость процесса и объем реактора не зависят от концентрации реагента. Этот вывод следует также из уравнений (2.9) и (2.31):

$$\tau_{\text{выт}} = \tau_{\text{см}} = \frac{C_{A,0}X_A}{k},$$

где $\tau_{\text{выт}}$, $\tau_{\text{см}}$ – время, необходимое для достижения степени превращения X_A в РИВ и РИС-Н.

Для реакций, порядок которых $n > 0$, тип реактора имеет важное значение, так как для достижения одинаковой степени превращения в реакторе смешения нужно большее время, чем в реакторе вытеснения ($\tau_{\text{см}} > \tau_{\text{выт}}$) и, следовательно, интенсивность РИС-Н ниже.

Покажем это на примере простых необратимых реакций первого порядка. Исходя из полученного ранее уравнения (2.20), находим для РИВ

$$\tau_{\text{ВЫТ}} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - X_A}$$

или

$$k\tau_{\text{ВЫТ}} = \ln \frac{1}{1 - X_A}.$$

Для РИС-Н по уравнению (2.32) находим

$$\tau_{\text{СМ}} = \frac{X_A}{k(1 - X_A)}$$

или

$$k\tau_{\text{СМ}} = \frac{X_A}{(1 - X_A)}.$$

Из приведенных выше уравнений следует

$$\frac{k\tau_{\text{СМ}}}{k\tau_{\text{ВЫТ}}} = \frac{\tau_{\text{СМ}}}{\tau_{\text{ВЫТ}}} = \frac{\frac{X_A}{1 - X_A}}{\ln \frac{1}{1 - X_A}} = a > 1.$$

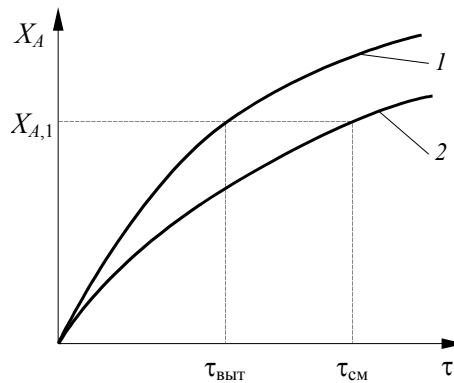


Рис. 2.15. Зависимость степени превращения X_A от времени пребывания τ :
1 – $\tau_{\text{СМ}}$ (РИС-Н); 2 – $\tau_{\text{ВЫТ}}$ (РИВ)

При этом $a = f(X_A)$: чем выше X_A , тем больше значение a , т.е. тем больше неравенство $\tau_{\text{СМ}} > \tau_{\text{ВЫТ}}$ (табл. 2.2 и рис. 2.15).

2.2. Значение $k\tau$, необходимое для достижения степени превращения X_A (для реакции $n = 1$)

Степень превращения X_A	Значения $k\tau$		$\frac{\tau_{\text{СМ}}}{\tau_{\text{ВЫТ}}} = a$
	РИВ	РИС-Н	
0,1	0,105	0,111	1,06
0,5	0,639	1,000	1,44
0,9	2,303	9,000	3,90

Для сравнения реакторов при проведении в них реакций любого порядка пользуются графическим методом (рис. 2.16). Для этого графически определяют время пребывания в реакторах вытеснения и смешения:

$$\tau_{\text{ВЫТ}} = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{1}{-r_A} dX_A = C_{A,0} S_{\text{ВЫТ}},$$

$$\tau_{\text{СМ}} = C_{A,0} \frac{X_A}{-r_A} = C_{A,0} \left(\frac{1}{-r_A} \right) X_A = C_{A,0} S_{\text{СМ}}. \quad (2.41)$$

Из рис. 2.16 видно, что площадь прямоугольника больше площади, ограниченной кривой. С другой стороны, из уравнений (2.41) следует,

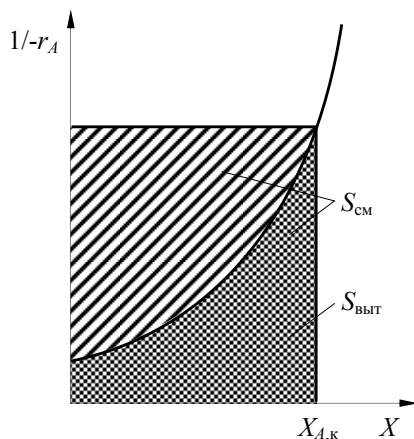


Рис. 2.16. Графическое сопоставление характеристик РИВ и РИС-Н

что отношение площадей S_{CM} и $S_{ВЫТ}$ равно соотношению между условным временем пребывания реагентов в реакторах смешения и вытеснения (т.е. объемов реакторов):

$$\frac{\tau_{ВЫТ}}{\tau_{CM}} = \frac{C_{A,0} S_{ВЫТ}}{C_{A,0} S_{CM}} = \frac{S_{ВЫТ}}{S_{CM}} = \frac{V_{r,ВЫТ}}{V_{r,CM}}. \quad (2.42)$$

Для нескольких реакторов различных типов, соединенных последовательно, графическим методом можно определить как общую, так и промежуточную степень превращения (рис. 2.17).

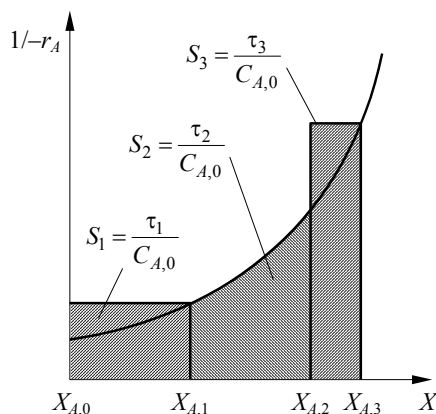


Рис. 2.17. Графический расчет последовательных реакторов (РИС-Н – РИВ – РИС-Н)

При проведении сложных реакций судить об эффективности реактора только по его размерам некорректно. В этих случаях реактор должен обеспечивать также возможно более высокую селективность процесса.

Рассмотрим зависимость селективности процесса от типа реактора на примере параллельных реакций



Селективность выражается уравнением

$$\varphi_R = \frac{N_R}{N_R + N_S} = \frac{r_R}{r_R + r_S} = \frac{r_R/r_S}{r_R/r_S + 1} = f\left(\frac{r_R}{r_S}\right) \quad (2.43)$$

и является функцией отношения r_R/r_S .

Подставив значения r_R и r_S в уравнение (2.43), находим

$$\varphi_R = f\left(\frac{r_R}{r_S}\right) = f\left(\frac{k_1}{k_2} \frac{C_A^{n_1}}{C_A^{n_2}}\right) = f\left(\frac{k_1}{k_2} C_A^{n_1 - n_2}\right). \quad (2.44)$$

Из уравнения (2.44) видно, что при постоянной температуре в каждом конкретном случае (когда известен порядок целевой и побочной реакций) селективность зависит только от концентрации C_A , так как соотношение констант скорости реакций k_1/k_2 в этих условиях величина постоянная. Тогда в зависимости от разности $(n_1 - n_2)$ влияние C_A на φ_R может быть либо положительным, либо отрицательным.

Если порядок целевой реакции выше порядка побочной реакции, т.е. $n_1 > n_2$, и, следовательно, $(n_1 - n_2) = a$, то из уравнения (2.44) следует

$$\varphi_R = f\left(\frac{r_R}{r_S}\right) = f\left(\frac{k_1}{k_2} C_A^a\right).$$

Таким образом, при увеличении концентрации исходного вещества C_A селективность возрастает. Следовательно, для достижения высокой селективности необходимо поддерживать концентрацию исходного реагента на максимально высоком уровне, т.е. выгодно применять РИВ или К-РИС, так как в этих реакторах средняя концентрация реагента C_A выше, чем в РИС-Н.

Если порядок основной реакции ниже порядка побочной реакции, т.е. $n_1 < n_2$ и $n_1 - n_2 = -a$, то аналогично из уравнения (2.38) получаем

$$\varphi_R = f\left(\frac{k_1}{k_2} C_A^{-a}\right) = f\left(\frac{k_1}{k_2} \frac{1}{C_A^a}\right).$$

Из уравнения видно, что при увеличении C_A селективность снижается. При этом выгодно применять РИС-Н, так как концентрация исходного вещества в нем ниже, чем в РИВ (рис. 2.8). В данном случае изменение величины C_A оказывает на эти параметры (интенсивность реактора и селективность процесса) противоположное действие, при снижении концентрации интенсивность уменьшается, а селективность возрастает. Какое из указанных условий целесообразнее удовлетворить, можно решить после проведения соответствующего технико-экономического анализа.

Если $n_1 = n_2$, а следовательно, и $n_1 - n_2 = 0$, из уравнения следует

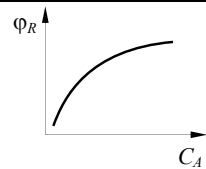
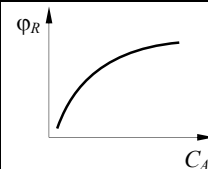
$$\varphi_R = f\left(\frac{k_1}{k_2} C_A^a\right) = f\left(\frac{k_1}{k_2}\right),$$

т.е. селективность не зависит от концентрации исходного реагента и, следовательно, тип реактора не влияет на селективность. В этом случае для повышения селективности изменяют температуру или применяют катализатор селективного действия (вследствие чего изменяется отношение k_1/k_2).

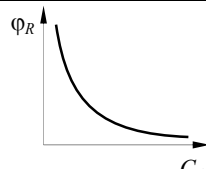
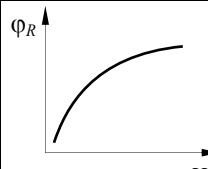
Данные о влиянии отношения r_R/r_S на селективность для реакций различного порядка представлены в табл. 2.3.

От типа реактора может зависеть не только степень превращения исходных реагентов и селективность, но и выход целевого продукта. Поэтому при выборе реактора рекомендуется учитывать связь между X_A , φ_R и Φ_R .

2.3. Селективность различных реакций

n_1 и n_2	r_R/r_S	$\varphi_R = f(C_A)$	$\varphi_R = f(X_A)$	Рекомендуемый тип реактора
$n_1 > n_2$ $n_1 - n_2 = a$	$\frac{k_1}{k_2} C_A^a$			РИВ

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛ. 2.3

n_1 и n_2	r_R/r_S	$\varphi_R = f(C_A)$	$\varphi_R = f(X_A)$	Рекомендуемый тип реактора
$n_1 < n_2$ $n_1 - n_2 = -a$	$\frac{k_1}{k_2 C_A^a}$			РИС-Н
$n_1 = n_2$ $n_1 - n_2 = 0$	$\frac{k_1}{k_2}$	Не зависит от C_A и X_A		Любой

Для РИС-Н величины X_A , Φ_R , φ_R во всем объеме постоянны, поэтому связь между приведенными параметрами выражается соотношением

$$\Phi_R = \varphi_R X_A.$$

Для РИВ эти же величины меняются по длине реактора, поэтому для него применяют выражение

$$\Phi_R = \int_0^{X_A} \varphi_R dX_A. \quad (2.45)$$

Графическое изображение уравнений Φ_R позволяет установить тип реактора, обеспечивающий максимальный выход целевого продукта. Действительно, выход продукта $\Phi_{R,см}$, достигаемый в РИС-Н, представлен на графике площадью прямоугольника со сторонами, равными X_A и $\varphi_{R,см}$ (рис. 2.18).

Для РИВ условия другие. Из уравнения (2.45) видно, что в этом реакторе выход продукта $\Phi_{R,выт}$ представлен на графике площадью под кривой $\varphi_R = f(X_A)$ между начальным и конечным значениями степени превращения. С увеличением X_A (т.е. при уменьшении C_A) наблюдаются два случая:

- 1) селективность снижается, когда $n_1 > n_2$ (рис. 2.18, б);
- 2) селективность возрастает, когда $n_1 < n_2$ (рис. 2.18, в).

Таким образом, выход продукта зависит от типа реактора и разности между порядком основной и побочной реакций.

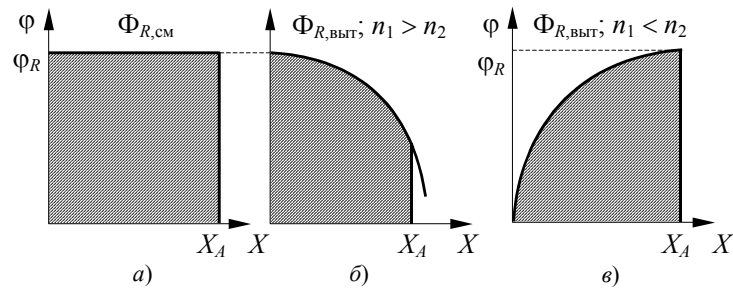


Рис. 2.18. Выход продукта Φ_R в зависимости от селективности φ и степени превращения X_A :
а – РИС-Н; б – РИВ ($n_1 > n_2$); в – РИВ ($n_1 < n_2$)

Особенно наглядно влияние на величину Φ_R типа реактора и значения разности $n_1 - n_2$, если сравнить графики, соответствующие РИС-Н и РИВ, при $n_1 > n_2$ и $n_1 < n_2$ (рис. 2.19).

Из рис. 2.19, а видно, что когда $n_1 > n_2$ и φ_R уменьшается с увеличением X_A , площадь под кривой больше площади прямоугольника, следовательно, $\Phi_{R,выт}$ больше $\Phi_{R,см}$, поэтому выгодно применять РИВ. В том случае, когда $n_1 < n_2$ и φ_R увеличивается при повышении X_A (рис. 2.19, б), площадь под кривой меньше площади прямоугольника, поэтому $\Phi_{R,выт} < \Phi_{R,см}$ и выгоднее применять РИС-Н.

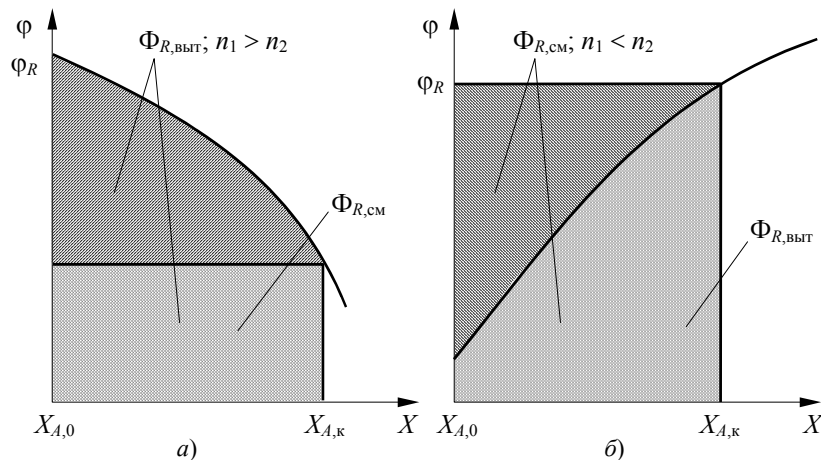


Рис. 2.19. Сравнение РИС-Н и РИВ по выходу продукта:
а – РИС-Н и РИВ при $n_1 > n_2$; б – РИС-Н и РИВ при $n_1 < n_2$

При осуществлении реакций различных типов в К-РИС необходимо учитывать, что, меняя число реакторов в каскаде, можно изменять как степень превращения X_A , так и селективность процесса и выход целевого продукта (для сложной реакции). При этом необходимо учитывать, что при увеличении числа реакторов в каскаде характер зависимости между степенью превращения, селективностью и выходом целевого продукта в К-РИС будет приближаться к зависимости, существующей для РИВ.

2.5. ИСТИННОЕ ВРЕМЯ ПРЕБЫВАНИЯ

Если объем реакционной смеси не изменяется во времени ($V = V_0$), то для всех типов реакторов истинное время пребывания реагентов в реакторе $\tau_{и}$ равно условному времени пребывания τ , рассчитанному по уравнению (2.13).

Если $V \neq V_0$, что имеет существенное значение, главным образом, для газообразных реагентов, то для РИВ и РИС-Н истинное время пребывания отличается от условного времени пребывания и равенство между $\tau_{и}$ и τ не соблюдается. В частном случае, при линейной зависимости объема реакционной смеси от степени превращения

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{N_A}{dt} = -\frac{d[N_{A,0}(1-X_A)]}{V_0(1+\varepsilon_A X_A)d\tau} = \frac{N_{A,0}dX_A}{V_0(1+\varepsilon_A X_A)d\tau} = \frac{C_{A,0}}{(1+\varepsilon_A X_A)} \frac{dX_A}{Vd\tau}.$$

Интегрируя это уравнение, получаем для РИВ

$$\tau_{и} = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A(1+\varepsilon_A X_A)}. \quad (2.46)$$

Аналогично для РИС-Н можно получить

$$\tau_{и} = \frac{C_{A,0}dX_A}{-r_A(1+\varepsilon_A X_A)}. \quad (2.47)$$

Подставив в эти уравнения значение $-r_A$ из уравнения (2.23), находим:

- для необратимой реакции n -го порядка для РИВ

$$\tau_{и} = \frac{1}{kC_{A,0}^{n-1}} \int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)^{n-1}}{(1-X_A)^n} dX_A; \quad (2.48)$$

- для РИС-Н

$$\tau_{и} = \frac{(1+\varepsilon_A X_A)^{n-1}}{kC_{A,0}^{n-1}(1-X_A)^n} X_A. \quad (2.49)$$

В РИС-П газовые реакции проводят очень редко, поэтому режим работы этого реактора, когда $V \neq V_0$, здесь не рассматривается.

2.6. ДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКТОРА

В реальных реакторах заданная степень превращения достигается при большем времени пребывания реагентов в реакторе, чем это следует из уравнений, полученных для идеальных реакторов. В реальном реакторе вытеснения это обусловлено наличием продольного и поперечного перемешивания, отражаемых коэффициентами D_L и D_R уравнения (2.27), а в реальном реакторе смешения – тем, что не достигается полное (идеальное) перемешивание реакционной смеси и коэффициент $\delta > 1$ [уравнение (2.34)].

Степень отклонения реального реактора от идеального определяют экспериментально. Для этого в жидкость или газ, поступающие в реактор, вводят индикатор, а затем через некоторые промежутки времени измеряют концентрацию этого индикатора в реакторе. По полученным данным строят так называемые кривые кривых определяют не только и такие важные характеристики и среднее время пребывания особенности переходного одного установившегося

Наиболее широкое метода ввода индикатора (два вида импульсный.

Ступенчатый метод ввода индикатора на практике; объясним его на примере реактора в момент времени τ_0 по всему прерывно вводят небольшой объем индикатора (например красителя) (рис. 2.20). Затем времени концентрации индикатора в реактора. По полученным данным строят концентрации индикатора на выходе во отклика; при ступенчатом вводе индикатора кривой.

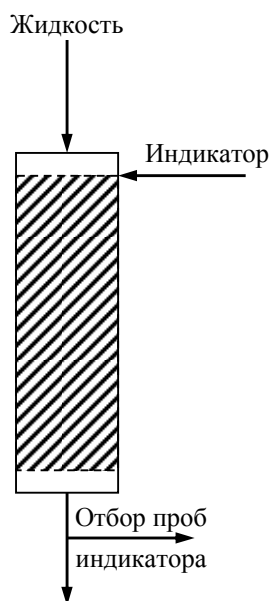


РИС. 2.20. СХЕМА РЕАКТОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИВЫХ ОТКЛИКА

распространение получили два возмущения): ступенчатый и

тора чаще применяют на реактора вытеснения. Сверху поперечному сечению индикатора (например, какого-определяют изменение во жидкости на выходе из реактивную изменения времени $C_{инн} = f(\tau)$ – кривую тора ее называют F – выходной

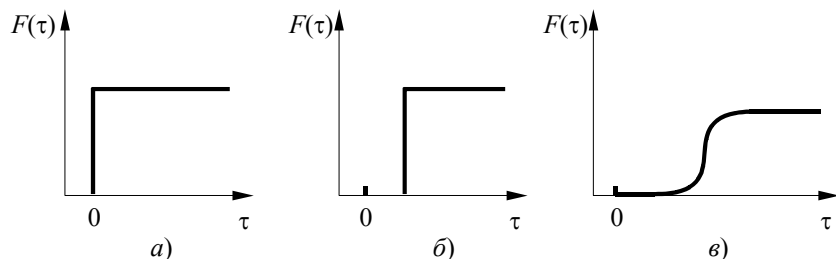


Рис. 2.21. Кривые отклика при ступенчатом вводе индикатора:

a – на входе в реактор; *б* – на выходе из идеального реактора; *в* – на выходе из реального реактора при наличии продольного перемешивания

Для РИВ кривая отклика представляет собой такую же ступенчатую прямую, как и для условий входа (рис. 2.21, *a* и *б*), поскольку в РИВ отсутствует продольное перемешивание. В этом случае концентрация индикатора на входе жидкости в реактор мгновенно достигает некоторого постоянного значения по всему сечению реактора, которое сохраняется на всем пути движения жидкости. Наличие индикатора в жидкости на выходе ее из реактора обнаруживается через некоторый промежуток времени (зависящий от скорости движения жидкости и высоты реактора) и его концентрация в дальнейшем не изменяется, так как он непрерывно вводится в жидкость на входе в реактор и выводится из него.

Для реального реактора вытеснения кривая отклика имеет вид *S*-образной кривой (рис. 2.21, *в*), так как благодаря продольному перемешиванию, которое всегда наблюдается в реальном реакторе, часть индикатора выводится из реактора раньше, а часть – позже основной массы; постоянная концентрация индикатора устанавливается через более продолжительный промежуток времени, чем в РИВ.

При импульсном методе ввода индикатора в жидкость, поступающую в реактор, по всему сечению реактора вводят небольшой объем индикатора мгновенно (импульсно), а затем, как и при ступенчатом методе, в моменты времени τ_1, τ_2, \dots определяют концентрацию индикатора на выходе из реактора и строят кривую отклика, при импульсном вводе индикатора ее называют *C*-выходной кривой (рис. 2.22). Поскольку индикатор вводится мгновенно, его концентрация на входе имеет бесконечно большое значение. В РИВ элемент объема с такой концентрацией передвигается без изменения по длине реактора от входа к выходу (рис. 2.22, *a* и *б*).

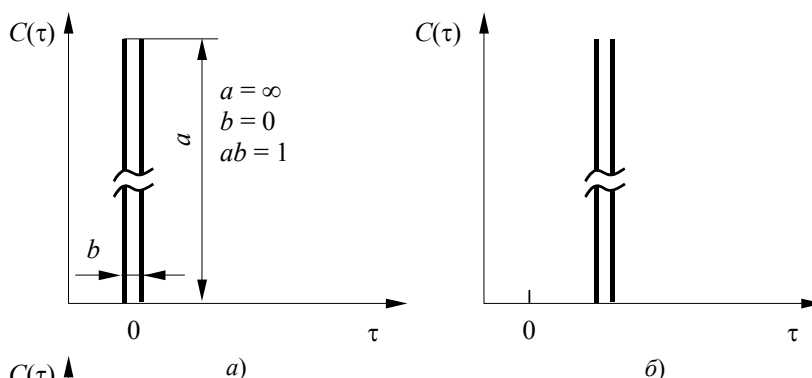


Рис. 2.22. Кривые отклика при импульсном вводе индикатора:

a – на входе в реактор, *б* – на выходе из РИВ; *в* – на выходе из реального реактора при наличии продольного перемешивания

Для реального реактора при наличии продольного перемешивания *C*-выходная кривая имеет максимум (рис. 2.22, *в*). Этот максимум зависит от значения коэффициентов продольного и поперечного перемешивания.

Так как в РИС-Н происходит интенсивное перемешивание жидкости, то при ступенчатом вводе индикатора его концентрация на выходе постепенно повышается от 0 в момент времени τ_0 до некоторого постоянного значения (рис. 2.23, *a*). При импульсном вводе индикатора его концентрация на выходе снижается от некоторого максимального значения в момент времени τ_0 до 0 через некоторый промежуток времени (рис. 2.23, *б*).

Ввод индикатора имитирует возмущение в потоке, таким возмущением может быть изменение температуры, концентрации вещества, скорости движения жидкости и др.

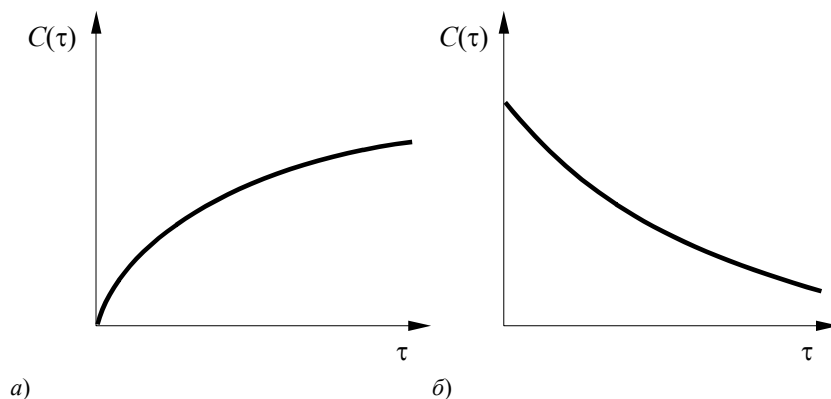


Рис. 2.23. Кривые отклика в РИС-Н:
a – при ступенчатом вводе индикатора;
б – при импульсном вводе индикатора

Сравнение кривых отклика идеальных и реальных реакторов позволяет уточнить математическую модель реактора и, соответственно, повысить точность расчета.

3. Реакторы с различными тепловыми режимами

До сих пор при определении условий проведения процессов в реакторах влияние температуры не учитывалось, т.е. исследовались процессы в изотермических условиях при $T = \text{const}$. Между тем, в большинстве случаев температура в процессе изменяется и оказывает существенное влияние на кинетику, статику и селективность химических процессов. Поэтому в большинстве практических случаев в реакторе создают определенный температурный режим, обеспечивающий высокую эффективность процесса. В зависимости от теплового эффекта протекающих реакций, а также от оптимального температурного режима, который необходимо поддерживать в реакторе, от реакционной смеси либо отводят тепло, либо к ней подводят тепло, или же температурный режим в реакторе сохраняют таким, каким он самопроизвольно устанавливается в соответствии с тепловым эффектом реакции.

В связи с этим выбор теплового режима в реакторах и разработка методов его поддержания имеют большое практическое значение.

Уравнения, отражающие работу реактора с учетом влияния температуры, могут быть получены из уравнений материального баланса при условии, что в эти уравнения вместо постоянного значения константы скорости (что справедливо для изотермических условий) вводят ее значение из уравнения

$$k = k_0 e^{-E/RT}.$$

Так, например, если это сделать для РИС-П (или РИВ), то с учетом уравнения (2.7), получим

$$\tau = C_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k C_A^n} = \frac{1}{C_{A,0}^{n-1} k_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^n e^{-E/RT}}.$$

Температура реакционной смеси T является сложной функцией многих переменных (степени превращения исходного реагента, теплового эффекта реакции, условий теплообмена с окружающей средой и др.), поэтому интегрирование вышеприведенного уравнения связано с большими трудностями. Для каждого типа реактора составляют уравнения теплового баланса, а затем в эти уравнения вводят необходимые данные из уравнений материального баланса, поскольку тепловой баланс зависит от количества прореагировавшего исходного реагента, от массы реакционной смеси и других показателей, что отражается уравнениями материального баланса.

3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ТЕПЛОВЫМИ РЕЖИМАМИ

Каждый тип реактора может работать в трех режимах: адиабатическом, изотермическом и политропическом.

При адиабатическом режиме в реакторе отсутствует теплообмен с окружающей средой и тепло химической реакции полностью расходуется на изменение температуры реакционной смеси.

При изотермическом режиме путем подвода или отвода тепла в реакторе поддерживают постоянную температуру в течение всего процесса.

При политропическом режиме температура в реакторе непостоянна, при этом часть тепла может отводиться от реакционной смеси или подводиться к ней.

Адиабатический и изотермический режимы представляют собой предельные идеальные случаи, которые на практике почти не наблюдаются. Однако режим многих реакторов в производственных условиях приближается к этим крайним моделям, поэтому с достаточной для практических целей точностью эти реакторы могут быть рассчитаны по уравнениям, полученным для адиабатического и изотермического режимов.

3.2. УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОВОГО БАЛАНСА РЕАКТОРА

Основой для расчета реакторов с учетом теплового режима служит уравнение теплового баланса, составленное обычно на единицу времени. В общем виде это уравнение может быть записано следующим образом

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{расх}} \quad (3.1)$$

Для экзотермической реакции приход и расход тепла

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{реак}} + Q_{\text{х.р}}; \quad (3.2)$$

$$Q_{\text{расх}} = Q_{\text{нак}} + Q_{\text{прод}} + Q_{\text{т}}, \quad (3.3)$$

где $Q_{\text{реак}}$ – количество тепла, вносимого исходными реагентами; $Q_{\text{х.р}}$ – количество тепла, выделяющегося при химической реакции; $Q_{\text{нак}}$ – количество тепла, накапливающегося в реакторе; $Q_{\text{прод}}$ – количество тепла, уносимого продуктами; $Q_{\text{т}}$ – количество тепла, выводимого в результате теплообмена.

Подставив значения $Q_{\text{пр}}$ и $Q_{\text{расх}}$ в уравнение (3.1), находим

$$Q_{\text{нак}} = -(Q_{\text{прод}} - Q_{\text{реак}}) - Q_{\text{т}} + Q_{\text{х.р}}, \quad (3.4)$$

где

$$Q_{\text{прод}} - Q_{\text{реак}} = Q_{\text{конв}}$$

Здесь $Q_{\text{конв}}$ – обозначает количество тепла, выносимого конвективным потоком, с учетом которого получим

$$Q_{\text{нак}} = -Q_{\text{конв}} - Q_{\text{т}} + Q_{\text{х.р}}. \quad (3.5)$$

Полученное уравнение теплового баланса (3.5) может принимать различную форму в зависимости от типа реактора и теплового режима процесса.

В общем случае температура и другие параметры процесса изменяются как в объеме реактора, так и во времени, поэтому уравнения теплового баланса составляют в дифференциальной форме (подобно тому, как это было принято при составлении уравнения материального баланса). Для этой цели используют дифференциальное уравнение конвективного теплообмена

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = -\rho C_p \left(w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_y \frac{\partial T}{\partial y} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right),$$

где ρ , C_p – плотность и удельная теплоемкость реакционной смеси; x , y , z – пространственные координаты; w_x , w_y , w_z – составляющие скорости движения потока в направлении осей; λ – коэффициент теплопроводности реакционной смеси.

Чтобы использовать это уравнение по отношению к простой необратимой реакции $A \rightarrow R + Q$, его составляют по одному из компонентов реакционной смеси (любому) и вводят в него дополнительные члены, учитывающие отвод тепла в результате теплообмена и тепло реакции. Если составить баланс по компоненту A и ввести в уравнение дополнительные члены, то дифференциальное уравнение конвективного теплообмена (уравнение теплового баланса) может быть записано в виде

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = -\rho C_p \left(w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_y \frac{\partial T}{\partial y} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - F \cdot r_A \Delta H, \quad (3.7)$$

где $F_{\text{уд}}$ – удельная поверхность теплообмена; K – коэффициент теплопередачи; $\Delta T = T - T_{\text{хл}}$; T , $T_{\text{хл}}$ – температура реакционной смеси и хладагента; ΔH – тепловой эффект реакции.

Левая часть уравнения (3.7) характеризует скорость накопления тепла в элементарном объеме, для которого составляется тепловой баланс. Этому члену соответствует величина в уравнении (3.5)

$$Q_{\text{нак}} = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau}.$$

Первая группа членов правой части уравнения (3.7) определяет скорость конвективного переноса тепла по соответствующим координатам (x , y , z) в элементарном объеме. Вторая – скорость отвода тепла в результате молекулярной и конвективной теплопроводности реакционной среды.

Первая и вторая группы членов правой части уравнения (3.7) соответствуют параметру $Q_{\text{конв}}$ в уравнении (3.5):

$$-Q_{\text{конв}} = -\rho C_p \left(w_x \frac{\partial T}{\partial x} + w_y \frac{\partial T}{\partial y} + w_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right). \quad (3.8)$$

Третья и четвертая группы членов правой части уравнения (3.7) характеризуют скорость отвода тепла путем теплообмена и скорость подвода тепла в результате химической реакции

$$Q_r = F_{\text{уд}} K \Delta T; \quad (3.9)$$

$$Q_{\text{x.p}} = r_A \Delta H. \quad (3.10)$$

Общее решение уравнения (3.7) затруднительно, поэтому в зависимости от характера реакции, теплового режима и режима движения реакционной среды, т.е. от гидродинамической обстановки в реакторе, в уравнение (3.7) вводят соответствующие упрощения. Это позволяет найти решение соответствующей задачи с достаточной для практических целей точностью.

Введем такие упрощения для различных реакторов при разных режимах их работы: адиабатическом, изотермическом и политропическом.

Политропический режим представляет собой общий случай, т.е. при составлении теплового баланса такого реактора учитываются все виды подвода и отвода тепла. Из уравнения теплового баланса для политропического реактора легко определить частные случаи:

- для адиабатического реактора – с учетом равенства $Q_r = 0$;
- для изотермического реактора – с учетом равенства $Q_{\text{конв}} = 0$.

Рассмотрим реакторы различных типов, работающих в политропическом тепловом режиме. Отвод или подвод тепла выполняются различно. Для РИС-Н-П эта операция осуществляется через стенку реактора или с помощью теплообменных элементов, расположенных внутри реактора (рис. 3.1).

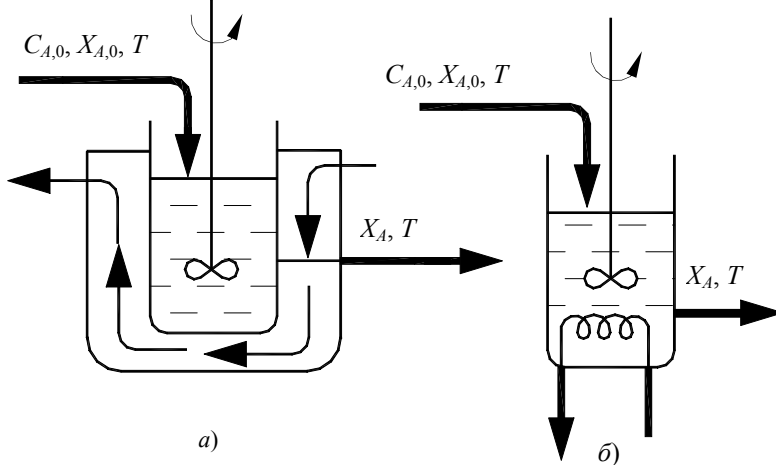


Рис. 3.1. Политропические реакторы идеального смешения РИС-Н-П с отводом тепла через стенку (а) и отводом тепла с помощью охлаждающих элементов (б)

ИМ

РИС-П-П. В периодическом реакторе $Q_{\text{конв}} = 0$. Тогда уравнение (3.7) можно представить в виде

$$r_A \Delta H = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} + F_{\text{уд}} K \Delta T.$$

Но для РИС-П по уравнению (2.5) имеем

$$d\tau = \frac{C_{A,0} dX_A}{r_A}, \text{ или } r_A = \frac{C_{A,0} dX_A}{r_A d\tau}.$$

Тогда

$$\Delta H dX_A = C'_p dT + \frac{F_{\text{уд}} K \Delta T}{C_{A,0}} d\tau, \quad (3.11)$$

где C'_p – теплоемкость реакционной смеси, отнесенная к единице массы исходного реагента

$$C'_p = \frac{\rho C_p}{C_{A,0}}. \quad (3.12)$$

Преобразуем последний член правой части уравнения (3.11), умножив числитель и знаменатель на V_r . В результате получаем

$$\frac{F_{уд}K\Delta T}{C_{A,0}} d\tau = \frac{F_{уд}K\Delta TV_r}{C_{A,0}V_r} d\tau = \frac{FK\Delta T}{N_{A,0}} d\tau,$$

где F – общая поверхность теплообмена в реакторе.

С учетом F и N_A уравнение (3.11) запишется в виде

$$\Delta HdX_A = C'_p dT + \frac{FK\Delta T}{N_{A,0}} d\tau. \quad (3.13)$$

В реакторе типа РИВ-П изменение температуры происходит только в одном направлении – по длине реактора (т.е. по оси x), при этом

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial l}; \quad \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0.$$

Изменение температуры за счет молекулярной теплопроводности мало и его можно не учитывать; поскольку отсутствует перемешивание, нет изменения температуры за счет турбулентной диффузии

$$\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = 0.$$

С учетом этого общие уравнения для РИВ при установившемся режиме (когда $Q_{нак} = 0$) будут следующими:

$$Q_{х.р.} = Q_{конв} + Q_{т};$$

$$r_A \Delta H = \rho C_p w \frac{\partial T}{\partial l} + F_{уд} K \Delta T.$$

Для РИВ по уравнению (3.16) имеем

$$r_A = \frac{C_{A,0} dX_A}{d\tau}; \quad w = \frac{dl}{d\tau}.$$

Тогда находим

$$\Delta HdX_A = \frac{\rho C_p}{C_{A,0}} dT + \frac{F_{уд} K \Delta T}{C_{A,0}} d\tau.$$

Преобразуем последний член этого уравнения, умножив числитель и знаменатель на V и учтя, что $dx = dl/w$:

$$\frac{F_{уд} K \Delta T}{C_{A,0}} d\tau = \frac{F_{уд} K \Delta T V dl}{C_{A,0} w V} = \frac{F' K \Delta T}{B_{A,0}} dl,$$

где $F' = \frac{F_{уд} V}{w}$ – поверхность теплообмена на единицу длины реактора; $B_{A,0} = C_{A,0} V$ – расход реагента.

С учетом сделанных преобразований находим

$$\Delta HdX_A = C'_p dT + \frac{F' K \Delta T}{B_{A,0}} dl. \quad (3.14)$$

РИС-Н-П. Для этого реактора характерно отсутствие градиента параметров как во времени, так и в объеме реактора, поэтому уравнение теплового баланса составляют в целом для реактора. Тогда градиенты параметров в дифференциальной форме можно заменить разностью между значениями параметров на входе в реактор и на выходе из него.

При установившемся режиме из уравнения (3.5) следует

$$Q_{х.р.} = Q_{конв} + Q_{т}. \quad (3.15)$$

Величины, входящие в это уравнение, для рассматриваемого случая можно определить следующим образом

$$Q_{х.р.} = r_A \Delta H V_r = \frac{C_{A,0} X_A \Delta H V_r}{\tau} = \frac{C_{A,0} X_A \Delta H V_r}{V_r / V} = C_{A,0} X_A \Delta H V;$$

$$Q_{конв} = \rho C_p V (T - T_0);$$

$$Q_T = FK\Delta T,$$

где F – общая поверхность теплообмена в реакторе.

Подставив полученные значения в уравнение (3.15) и произведя сокращения, находим

$$\Delta H X_A = \frac{\rho C_p}{C_{A,0}} (T - T_0) + \frac{F_{уд} K \Delta T}{C_{A,0} V}$$

или

$$\Delta H dX_A = C'_p (T - T_0) + \frac{FK\Delta T}{B_{A,0}}. \quad (3.16)$$

Исходя из полученных общих уравнений, отражающих политропический режим работы реакторов, найдем расчетные уравнения для адиабатического и изотермического режимов.

3.4. АДИАБАТИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

РИС-П-А представляет собой реактор с мешалкой, стенки которого изолированы (рис. 3.2).

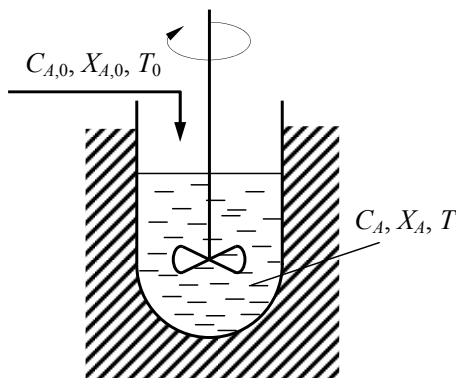


Рис. 3.2. Адиабатический реактор идеального смешения периодический

Так как при адиабатическом режиме отвод тепла отсутствует, то последний член правой части уравнения (3.13) равен нулю

$$Q_T = \frac{FK\Delta T}{N_{A,0}} dt = 0.$$

Тогда из уравнения (3.13) получим

$$\Delta H dX_A = C'_p dT. \quad (3.17)$$

Если принять ΔH и C'_p постоянными, то после интегрирования уравнения (3.17) находим

$$\Delta H X_A = C'_p (T - T_0) \quad (3.18)$$

или

$$T = T_0 + \frac{\Delta H}{C'_p} X_A. \quad (3.19)$$

Поскольку T_0 величина постоянная, функциональная зависимость $T = f(X_A)$ является линейной. При этом наклон прямой к оси абсцисс будет определяться уравнением

$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta H / C'_p. \quad (3.20)$$

При проведении химической реакции до конца, т.е. при $X_A = 1$, из уравнения (3.19) получаем

$$T' = T_0 + \frac{\Delta H}{C'_p} = T_0 + \Delta T_{ад}, \quad (3.21)$$

где T' – максимально возможная температура для экзотермической реакции в адиабатическом процессе (при $X_A = 1$); $\Delta T_{ад}$ – адиабатическое изменение температуры.

В РИВ-А и РИС-Н-А также отсутствует теплообмен, поэтому из уравнений (3.14) и (3.16) получаем:

- для РИВ-А

$$\Delta H dX_A = C'_p dT; \quad (3.22)$$

- для РИС-Н-А

$$\Delta H X_A = C'_p (T - T_0). \quad (3.23)$$

Если принять, что ΔH и C'_p не зависят от T , то из уравнения (3.22)

$$\Delta HX_A = C'_p (T - T_0). \quad (3.24)$$

Таким образом, для всех типов реакторов при адиабатическом режиме их работы и при постоянных значениях ΔH и C'_p тепловой баланс выражается в виде одинаковых уравнений (3.18), (3.23), (3.24). Это и следовало ожидать, так как при адиабатическом режиме тепло химической реакции расходуется только на нагревание реакционной смеси.

3.5. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

Изотермические реакции проводят на практике только в непрерывных реакторах, так как для поддержания постоянной температуры в реакторе периодического действия отвод тепла должен изменяться во времени, что в промышленных условиях осуществить трудно. В связи с этим изотермические реакторы периодического действия на практике не применяются и здесь не рассматриваются.

В изотермических реакторах путем подвода или отвода тепла поддерживается постоянная температура в течение всего процесса.

В тех случаях, когда температура реакционной смеси на входе в реакторы равна температуре на выходе из него (т.е. $T = T_0$), для РИВ-И и РИС-Н-И можно записать

$$C'_p dT = 0 \text{ и } C'_p (T - T_0) = 0.$$

С учетом этих значений полученные ранее уравнения (3.14) и (3.16) примут вид:

- для РИВ-И

$$\Delta H dX_A = \frac{F'K\Delta T dl}{B_{A,0}}; \quad (3.25)$$

- для РИС-Н-И

$$\Delta HX_A = \frac{FK\Delta T}{B_{A,0}}. \quad (3.26)$$

В табл. 3.1 приведены полученные уравнения тепловых балансов реакторов различных типов

3.1. Уравнения тепловых балансов реакторов различных типов

Реактор	Режим работы		
	политропический	адиабатический	изотермический
РИС-П	РИС-П-П $\Delta H dX_A = C'_p dT + \frac{FK\Delta T}{N_{A,0}} dt$	РИС-П-А $\Delta H dX_A = C'_p dT$	—
РИВ	РИВ-П $\Delta H dX_A = C'_p dT + \frac{F'K\Delta T}{B_{A,0}} dl$	РИВ-А $\Delta H dX_A = C'_p dT$	РИВ-И $\Delta H dX_A = \frac{F'K\Delta T dl}{B_{A,0}}$
РИС-Н	РИС-Н-П $\Delta H dX_A = C'_p (T - T_0) + \frac{FK\Delta T}{B_{A,0}}$	РИС-Н-А $\Delta HX_A = C'_p (T - T_0)$	РИС-Н-И $\Delta HX_A = \frac{FK\Delta T}{B_{A,0}}$

3.6. УСЛОВИЯ ПОДДЕРЖАНИЯ УСТОЙЧИВОГО РЕЖИМА РАБОТЫ РЕАКТОРА

Решить уравнение теплового баланса – значит найти переменные параметры, при которых будет соблюдаться равенство между приходом тепла и его расходом ($Q_{пр} = Q_{расх}$). Однако в производственных условиях необходимо, чтобы это равенство соблюдалось при возможно более высокой степени превращения и при условии обеспечения устойчивой работы реактора.

Понятие устойчивости формулируется следующим образом: система считается устойчивой, если после наложения какого-либо возмущения она самопроизвольно возвращается в прежнее состояние при снятии этого возмущения.

При неустойчивом состоянии незначительное отклонение какого-либо параметра технологического процесса от его первоначального значения (температуры, концентрации, давления и др.), что в производственных условиях всегда может иметь место, приводит к отклонению от стационарного состояния в реакторе; это откло-

нение увеличивается во времени, а режим реактора не возвращается в исходное состояние и после снятия возмущения.

Проведем анализ устойчивой работы реактора на примере РИС-Н-А при проведении в нем реакции $A \rightarrow R + Q$. Из уравнения (3.15) следует, что тепловой баланс этого реактора при стационарном режиме выражается в виде

$$Q_{x,p} = Q_{конв}$$

где $Q_{x,p} = \Delta H X_A$;

$$Q_{конв} = C'_p (T - T_0).$$

Для РИС-Н из уравнения (2.29) имеем

$$X_A = \frac{\tau r_A}{C_{A,0}} = \frac{\tau k C_A}{C_{A,0}} = \frac{\tau k_0 e^{-E/RT}}{C_{A,0}} C_{A,0} (1 - X_A).$$

или после преобразования получаем

$$X_A = \frac{1}{\frac{e^{-E/RT}}{\tau k_0} + 1}. \tag{3.27}$$

В итоге, находим

$$Q_{x,p} = \frac{\Delta H}{\frac{e^{-E/RT}}{\tau k_0} + 1}. \tag{3.28}$$

Из уравнения (3.28) следует, что при повышении температуры величина $Q_{x,p}$ стремится к постоянному значению ΔH , при понижении – к нулю.

Полученные зависимости $Q_{x,p} = f(T)$ и $Q_{конв} = \varphi(T)$ показаны на рис. 3.3.

Угол наклона прямой $Q_{конв} = \varphi(T)$ можно определить по уравнению

$$\text{tg} \alpha = C'_p = \frac{\rho C_p}{C_{A,0}}. \tag{3.29}$$

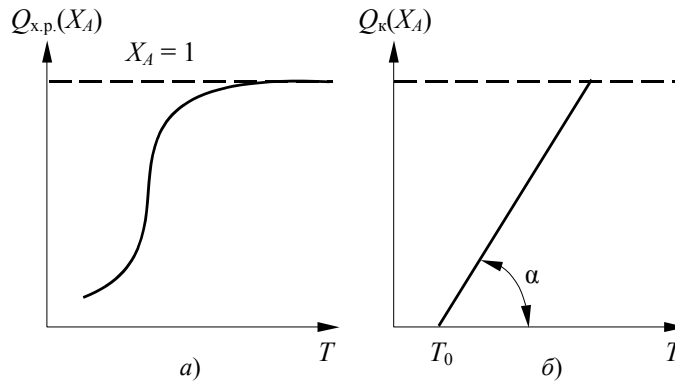


Рис. 3.3. Диаграммы зависимости прихода и расхода тепла от температуры для РИС-Н-А:

$a - Q_{x,p} = f(T)$; $b - Q_{конв} = \varphi(T)$

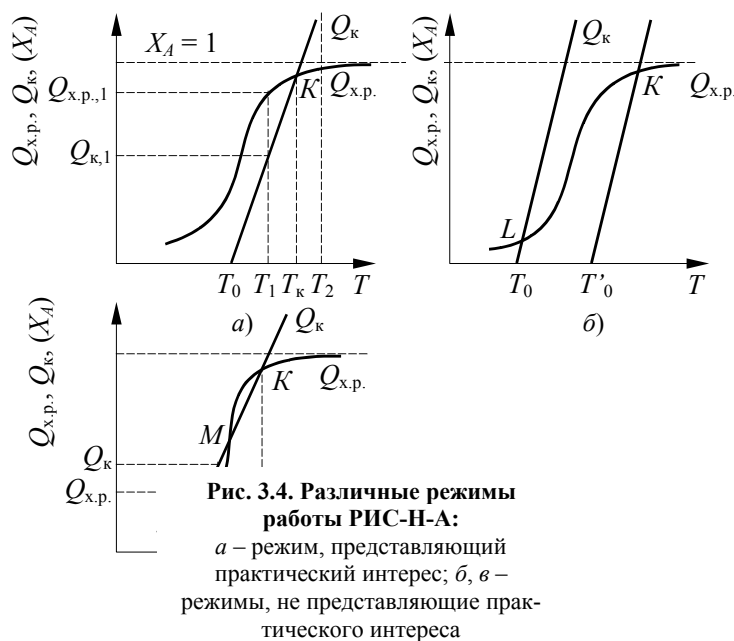
Так как количество выделяющегося тепла $Q_{x,p}$ пропорционально степени превращения X_A , а при установившемся процессе $Q_{x,p} = Q_{конв}$, то на осях координат рис. 3.3 показана также величина X_A .

Если S-образную кривую на рис. 3.3, а совместить с прямой на рис. 3.3, б и поместить их на общий график, то в зависимости от значения параметров, входящих в уравнения, показанные выше, взаимное расположение кривой и прямой может быть различным. На рис. 3.4 показаны некоторые наиболее характерные варианты такого расположения.

Все точки пересечения кривой и прямой, показанные на рис. 3.4 (K, L, M), соответствуют состоянию теплового равновесия, когда скорость прихода тепла равна скорости расхода тепла. Однако не все режимы, соответствующие точкам пересечения, равноценны и не все могут быть рекомендованы для промышленных условий.

Режим, показанный на рис. 3.4, а (кривая и прямая пересекаются в точке K); соответствует высокой степени превращения и обеспечивает устойчивую работу реактора, поэтому такой режим представляет практический интерес. Устойчивость режима в этом случае может быть подтверждена следующими примерами.

При снижении температуры от T_k до T_1 (рис. 3.4, а) возникает неравенство $Q_{x,p} > Q_{конв}$, поэтому после снятия возмущения процесс возвращается в прежнее состояние, характеризующееся точкой K . (Это объясняется тем, что в результате возмущения приход тепла становится больше расхода и реакционная смесь нагревается). При повышении



температуры до T_2 возникает неравенство $Q_{x,p} < Q_{конв}$, поэтому после снятия возмущения процесс также возвратится в положение, характеризующееся точкой K , поскольку расход тепла больше прихода, и реакционная смесь охлаждается.

Режим работы реактора, показанный на рис. 3.4, б (кривая и прямая пересекаются в точке L), соответствует низкой степени превращения; следовательно этот режим практического интереса не представляет.

При режиме, показанном на рис. 3.4, в, тепловое равновесие достигается в трех точках K, M, L , где пересекаются кривая и прямая. Однако все эти режимы не представляют практического интереса: точка L соответствует низкой степени превращения, а точка M – неустойчивому режиму (так как после повышения или понижения температуры процесс не возвращается в точку M после снятия возмущения). Так, при понижении температуры от T_m до T_1 возникает неравенство $Q_{x,p} < Q_{конв}$, поэтому после снятия возмущения режим не восстановится (не возвратится в положение, характеризующееся точкой M), а перейдет в стационарное состояние, соответствующее точке L , характеризующейся низкой степенью превращения. При повышении температуры от T_m до T_2 возникает неравенство $Q_{x,p} > Q_{конв}$, поэтому после снятия возмущения процесс не возвратится в состояние, соответствующее точке M , а перейдет в состояние, соответствующее точке K . Хотя точка K на рис. 3.4, в и соответствует высокой степени превращения и устойчивому режиму, однако этот режим обладает малым запасом устойчивости. Действительно, снижение температуры от T_k до T_1 (рис. 3.4, в) при $Q_{x,p} < Q_{конв}$ приводит режим в неустойчивую область, а затем – неизбежно в точку L , для которой характерна малая величина X_A .

Таким образом, взаимное расположение кривой и прямой, показанное на рис. 3.4, а, с точкой пересечения K соответствует режиму, при котором достигается высокая степень превращения и создается устойчивый режим, следовательно, этот режим представляет наибольший практический интерес.

Чтобы перевести процесс из невыгодного режима в оптимальный, соответствующий точке K , изменяют параметры технологического процесса и изменяют тем самым взаимное расположение прямой и S -образной кривой.

Так, например, если сохранить все условия, соответствующие рис. 3.4, б, но увеличить время пребывания реагентов в реакторе τ , то количество выделяющегося тепла $Q_{x,p}$ возрастет [уравнение (3.28)]. Соответственно, S -образная кривая сместится влево в положение, показанное на рис. 3.4, а, когда кривая и прямая пересекаются в точке K .

Возможно, не изменяя положения S -образной кривой, перемещать линию теплоотвода вправо или влево от ее первоначального положения либо изменять угол ее наклона. Для перемещения прямой вправо повышают температуру реакционной смеси T_0 на входе в реактор. Тогда в соответствии с уравнением прямая перемещается в положение, показанное на рис. 3.4, б пунктиром, при этом прямая и кривая пересекаются в точке K .

Для уменьшения угла наклона прямой увеличивают концентрацию реагента A в поступающей в реактор смеси ($C_{A,0}$). В этом случае уменьшается $\text{tg } \alpha$ [уравнение (3.29)].

Как видно из рис. 3.5, при уменьшении угла наклона от α_1 до α_2 точка пересечения кривой и прямой перемещается из точки L в точку K , соответствующую большому значению X_A и устойчивому режиму.

При проведении обратимых экзотермических реакций условия осложняются, так как при этом изменяется вид S-образной кривой (она достигает максимума, а затем убывает). Это объясняется тем, что для обратимых экзотермических реакций равновесная степень превращения X_A^* уменьшается при увеличении температуры (рис. 3.6).

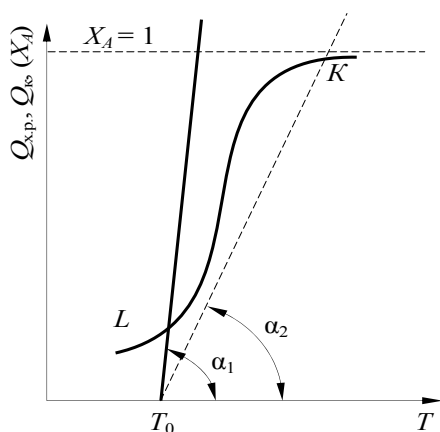


Рис. 3.5. Диаграммы $Q_{x,p} = f(T)$ и $Q_k = \varphi(T)$ для адиабатического непрерывного реактора с разным наклоном прямой ($\alpha_2 < \alpha_1$)

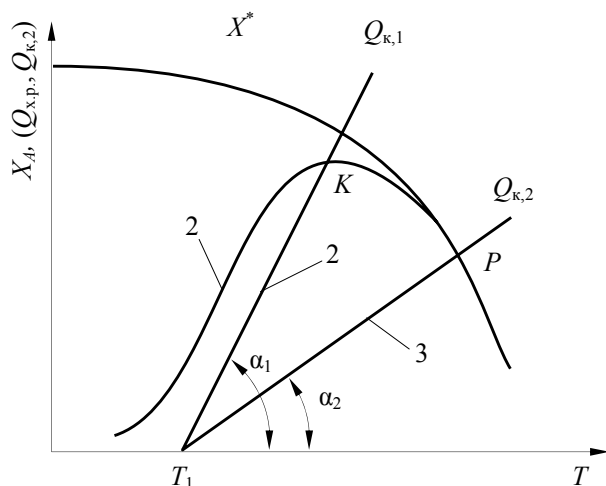


Рис. 3.6. Диаграмма $X = f(T)$ для обратимой экзотермической реакции:
 1 – кривая прихода тепла ($Q_{x,p}$); 2 – прямая расхода тепла (Q_k);
 3 – прямая расхода тепла при проведении процесса в несколько стадий

Из рис. 3.6 видно, что кривая достигает максимального значения в точке K , а затем убывает, располагаясь вдоль равновесной кривой X_A^* . Поэтому на практике процесс ведут так, чтобы прямая линия (линия теплоотвода) проходила либо через точку K на кривой 1 ($X_A = \max$), либо через точку P , когда прямая образует меньший угол наклона α_2 . Это обычно достигается повышением концентрации исходного реагента $C_{A,0}$. Для увеличения конечной степени превращения процесс ведут в несколько стадий; при этом реакцию смесь после первой стадии охлаждают, выделяют из нее целевой продукт, а затем реакцию смесь вновь нагревают и направляют в реактор второй и последующих стадий.

При эндотермических реакциях происходит поглощение тепла ($-\Delta H$), в этом случае температура реакционной смеси на входе в реактор выше температуры в реакторе. Тогда $Q_{\text{рoнв}} = C_p' (T - T_0)$ по уравнению (3.29), значение $\text{tg } \alpha$ становится отрицательным, а угол наклона будет больше 90° . При таких условиях прямая всегда будет иметь только одну точку пересечения с S-образной кривой (рис. 3.7).

Перемещение точки пересечения в область высокой степени превращения обычно достигается передвижением прямой вправо. Для этого повышают температуру реакционной смеси на входе в реактор от T_0 до T при постоянном значении угла наклона α_1 (рис. 3.7) или уменьшают угол наклона от α_1 до α_2 при постоянной температуре T_0 за счет уменьшения $C_{A,0}$; соответственно пересечение кривой и прямой перемещается в точку K или M .

Для каждого практического случая существует оптимальный, наиболее выгодный режим работы реактора, который должен быть установлен с учетом ряда факторов, влияющих на экономичность процесса.

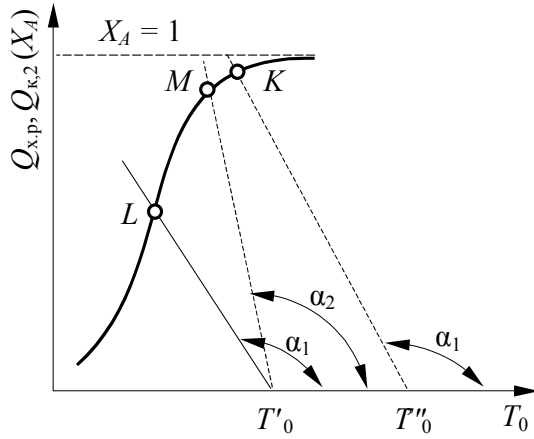


Рис. 3.7. Диаграмма $Q_{x,p} = f(T)$ и $Q_T = \varphi(T)$ для эндотермических реакций

Приведенный графический метод определения оптимальных условий работы РИС-Н-А может применяться также для расчета других режимов работы реактора. Например, для РИС-Н-И по уравнениям (3.5) и (3.6) имеем

$$Q_{x,p} = Q_T, \Delta HX_A = \frac{FK\Delta T}{B_{A,0}} = \frac{FK}{B_{A,0}}(T - T_{хл}). \quad (3.30)$$

Следовательно,

$$Q_{x,p} = \Delta HX_A, Q_T = \frac{FK}{B_{A,0}}(T - T_{хл}). \quad (3.31)$$

Как видно из уравнения (3.27), приход тепла (ΔHX_A) в уравнении (3.30) выражается S-образной кривой. Правая часть уравнения на рисунке (3.30) характеризует отвод тепла изображаемый прямой с углом наклона

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{FK}{B_{A,0}}. \quad (3.32)$$

Из уравнения (3.32) следует, что этот наклон можно менять путем изменения поверхности теплообмена F , коэффициента теплопередачи K и скорости подачи исходного вещества $B_{A,0}$, а перемещение прямой вправо достигается повышением температуры хладагента $T_{хл}$ (рис. 3.8).

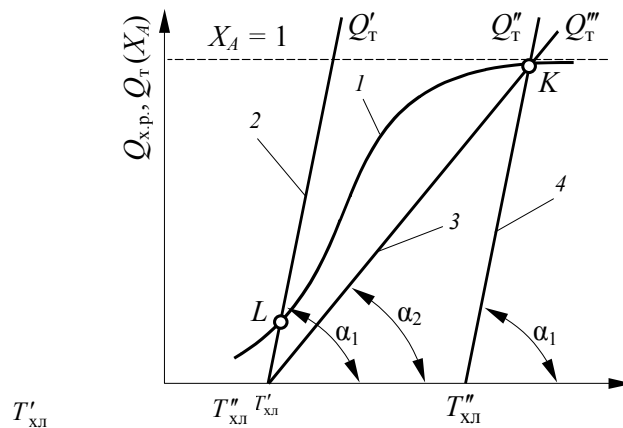


Рис. 3.8. Диаграмма $Q_{x,p} = f(T)$ и $Q_T = \varphi(T)$ для изотермического реактора при проведении простой экзотермической реакции $A \rightarrow R + Q$:

$$1 - Q_{x,p}; 2 - Q'_T \text{ при } B'_{A,0} \text{ и } T'_{хл}; 3 - Q''_T \text{ при } B''_{A,0} (B''_{A,0} > B'_{A,0}) \text{ и } T''_{хл}; \\ 4 - Q'''_T \text{ при } B'_{A,0} \text{ и } T''_{хл} (T''_{хл} > T'_{хл})$$

Для РИС-Н-П по уравнению (3.16) получаем

$$\Delta HX_A = C'_p (T - T_0) + \frac{FK}{B_{A,0}}(T - T_{хл}), \quad (3.33)$$

где приход тепла определяется членом ΔHX_A и может быть изображен в виде S-образной кривой, а отвод тепла – в виде прямой.

При этом отвод тепла складывается из конвективного тепла и тепла, передаваемого охлаждающим элементам.

Наклон прямой определяется значениями C'_p , F , K , $B_{A,0}$; для параллельного перемещения прямой изменяют температуру реакционной смеси на входе в реактор T_0 и температуру хладагента $T_{\text{хл}}$ ($\Delta T = T - T_{\text{хл}}$).

3.7. ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

При изменении начальных значений параметров процесса соответственно изменяются значения параметров в реакторе и на выходе из него. При этом расчеты и опыт показывают, что существуют такие условия, при которых режим работы реактора становится чрезвычайно чувствительным к незначительным изменениям исходных параметров. Величину, характеризующую изменение какого-либо конечного параметра процесса при изменении начального значения какого-либо параметра, называют параметрической чувствительностью. Этот показатель имеет большое практическое значение и должен учитываться при разработке и оформлении химических процессов.

Качественно влияние параметрической чувствительности можно установить на примере простой экзотермической реакции $A \rightarrow R + Q$, проводимой в РИВ. На рис. 3.9 показаны зависимости температуры реакционной смеси и степени превращения от длины реактора, эти данные получены при нескольких значениях температуры стенки реактора $T_{\text{ст}}$ и при условии, что эта температура поддерживается постоянной по всей длине реактора.

На рис. 3.9 видно, что незначительное снижение температуры стенки $T_{\text{ст}}$ (ниже 310 °С) приводит к очень сильному уменьшению температуры реакционной смеси в горячей области реактора, где резко возрастает степень превращения (X_A). Следовательно, реактор обладает высокой параметрической чувствительностью по отношению к температуре стенки. Подобная чувствительность может наблюдаться по отношению к другим параметрам (концентрации реагента, объему смеси, коэффициенту теплопередачи и др.).

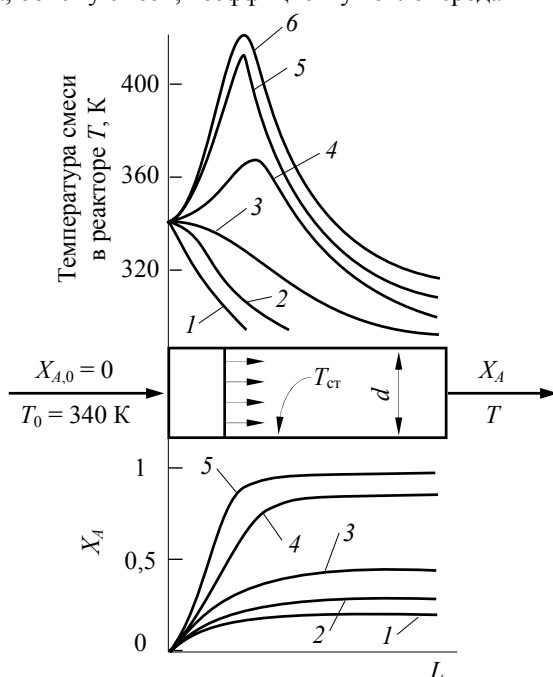


Рис. 3.9. Параметрическая чувствительность РИВ:
 1 – температура стенки $T_{\text{ст}} = 270$ К; 2 – $T_{\text{ст}} = 280$ К; 3 – $T_{\text{ст}} = 290$ К;
 4 – $T_{\text{ст}} = 300$ К; 5 – $T_{\text{ст}} = 310$ К; 6 – $T_{\text{ст}} = 320$ К

3.8. ВЫБОР ТИПА РЕАКТОРА С УЧЕТОМ ТЕПЛОВОГО РЕЖИМА

Важнейшим показателем, определяющим выбор реактора при проведении простой необратимой реакции, является скорость процесса, которая должна быть максимальной. Она зависит от концентрации реагента и температуры процесса, т.е. $r = f(C, T)$. Рассмотрим изменение этих параметров в реакторах различного типа при работе их в адиабатическом режиме. Из рис. 3.10 видно, что при проведении эндотермической реакции более эффективным является РИВ, так как средние значения C_A , T , $-r_A$ в нем выше, чем в РИС-Н.

При проведении экзотермической реакции в адиабатическом режиме возможны два случая, зависящие от степени влияния на скорость реакции каждого из параметров C_A и T поскольку с течением времени, т.е. с увеличением X_A , температура повышается, а значение C_A уменьшается.

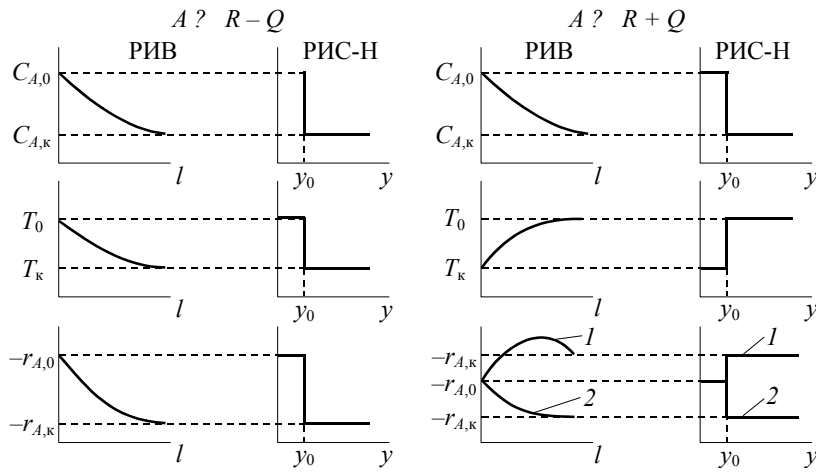


Рис. 3.10. Изменение параметров в РИВ и РИС-Н для реакций $A \rightarrow R \pm Q$

В первом случае повышение скорости реакции вследствие увеличения температуры преобладает над снижением скорости этой реакции за счет уменьшения концентрации реагента (рис. 3.10, кривые 1 на графике $-r_{\text{выт}} = f(l)$ и $-r_{\text{см}} = \varphi(y)$). В этом случае при проведении процесса в РИВ функциональная зависимость имеет максимум (рис. 3.10, кривая 1 на графике $-r_{\text{выт}} = f(l)$).

Во втором случае снижение скорости процесса в результате уменьшения концентрации реагента настолько значительное, что оно не компенсируется повышением скорости процесса вследствие повышения температуры реакционной смеси за счет тепла реакции.

При этом скорость реакции снижается (рис. 3.10, кривая 2 на графике $-r_{\text{выт}} = f(l)$ и $-r_{\text{см}} = \varphi(y)$). Такие условия наблюдаются при низком тепловом эффекте реакции и при протекании процесса в области высокой степени превращения, когда количество выделяющегося тепла невелико.

Условия, соответствующие первому случаю, показаны на рис. 3.11 и 3.12.

Из рис. 3.11 видно, что вначале на участке от $X_{A,0}$ до $X_{A,1}$ (когда скорость реакции достигает максимального значения $-r_{A,1}$) процесс выгодно вести в РИС-Н, так как в этом реакторе процесс протекает при постоянной конечной скорости реакции $-r_{A,1}$, которая имеет наибольшее значение. В дальнейшем (на участке от $X_{A,1}$ до $X_{A,2}$) невыгодно вести процесс в РИС-Н, так как в этой области процесс будет протекать при самой низкой скорости $-r_{A,2}$, соответствующей конечным значениям параметров ($C_{A,2}$ и T_2).

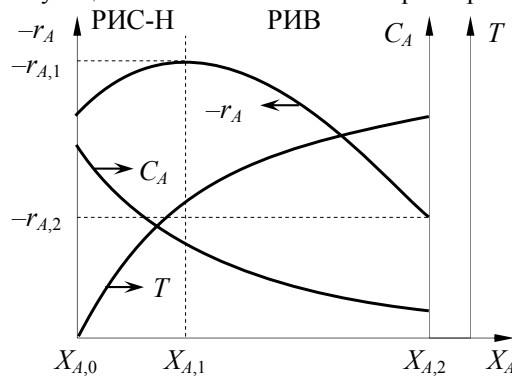


Рис. 3.11. Области применения различных типов реакторов

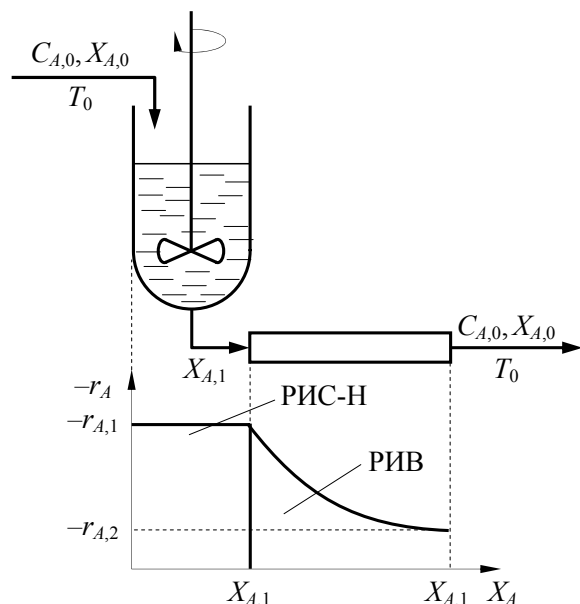


Рис. 3.12. Сочетание РИС-Н и РИВ, обеспечивающее оптимальные условия процесса

В РИВ скорость процесса в этой области будет плавно изменяться от $r_{A,1}$ до $r_{A,2}$ и, следовательно, средняя скорость процесса будет выше.

При проведении обратимых и сложных реакций возникают дополнительные требования при выборе реакторов такие, как обеспечение высокой селективности и выхода по целевому продукту.

3.9. СОЗДАНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА В РЕАКТОРАХ

Как указывалось ранее, температура является одним из самых мощных факторов, влияющих на скорость химических процессов, поэтому на практике устанавливают оптимальный температурный режим каждого химического процесса с учетом условий равновесия протекающих реакций, кинетических факторов, селективности по целевому продукту, термостойкости аппаратуры и т.д. При работе реактора в политропическом и изотермическом режимах имеет место теплообмен с окружающей средой. Регулируя этот теплообмен, можно приблизить температурный режим реактора к оптимальному.

При адиабатическом режиме работы реактора теплообмен с окружающей средой отсутствует, поэтому для создания оптимального температурного режима применяют несколько последовательно соединенных реакторов и после каждого из них предусматривают нагревание (эндотермические реакции) или охлаждение (экзотермические реакции) реакционной смеси.

На рис. 3.13 в качестве примера показаны схемы оформления эндотермической реакции $A \rightarrow R - Q$ в реакторах вытеснения и смешения, куда поступают подогретые исходные реагенты. По мере протекания реакции температура реакционной смеси и концентрация исходного реагента в ней снижаются; соответственно снижается и скорость процесса. Если процесс осуществляют в нескольких последовательно соединенных реакторах, после которых реакционная смесь дополнительно нагревается (рис. 3.13, в и г), скорость процесса более высокая, чем без дополнительного подогрева смеси. При таком оформлении процесса на каждой стадии создается адиабатический режим, а в целом режим приближается к политропическому и тем в большей степени, чем больше число стадий.

В тех случаях, когда при проведении экзотермических реакций количество тепла, выделяющегося в результате реакции, достаточно для нагревания исходных реагентов до температуры начала процесса, создают условия теплообмена, обеспечивающие подогрев поступающих исходных реагентов за счет тепла реакции. Если при этом исключается необходимость подвода тепла извне, процесс называют автотермическим (рис. 3.14).

Труднее создать определенный температурный режим при проведении обратимых экзотермических реакций. В этом случае оптимальной является не какая-то одна температура, а температурная последовательность: процесс необходимо приблизить к линии оптимальных температур (ЛОТ), т.е. начинать при высокой температуре, а затем, по мере увеличения X , температуру необходимо снижать.

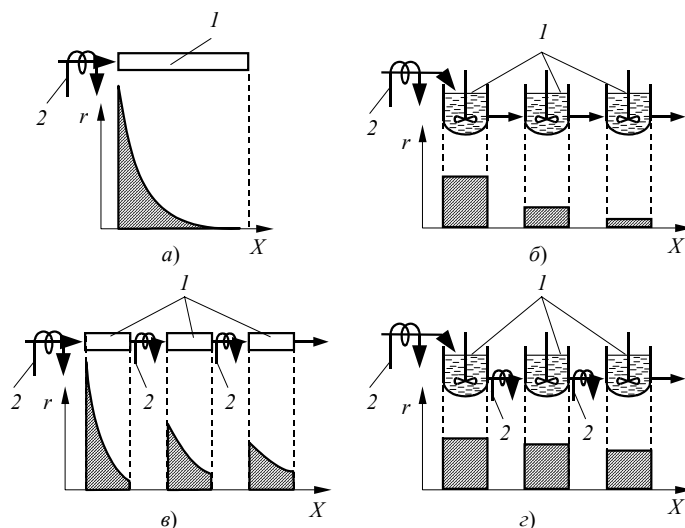


Рис. 3.13. Зависимость скорости эндотермических реакций r от степени превращения X для различных комбинаций реакторов вытеснения и смешения:

1 – адиабатический процесс; 2 – подвод тепла; a – реактор вытеснения; b – каскад реакторов смешения; c – каскад реакторов вытеснения и смешения с промежуточным подогревом

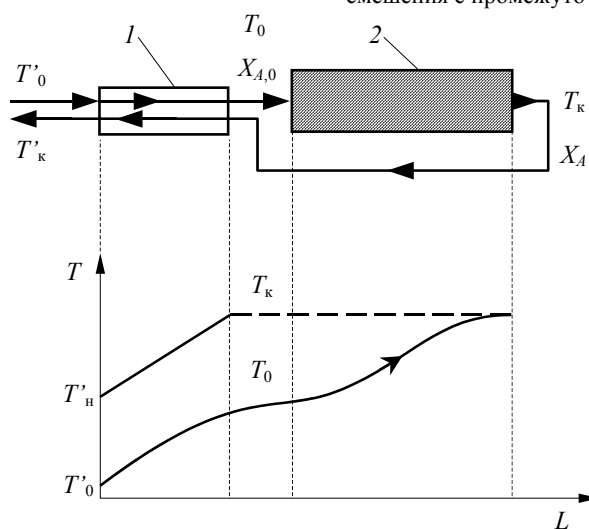


Рис. 3.14. Схема адиабатического реактора вытеснения, работающего в автотермическом режиме:

1 – теплообменник; 2 – реактор

Существует несколько применяемых на практике приемов, обеспечивающих достижение оптимального температурного режима. В одном случае процесс проводят в несколько стадий, поддерживая на каждой стадии адиабатический режим и охлаждая реакционную смесь после каждой стадии. Во втором случае тепло от реакционной смеси отводят непрерывно по мере выделения его в процессе реакции.

На рис. 3.15, a показан каскад реакторов вытеснения с промежуточным теплообменом между горячей реакционной смесью и холодными

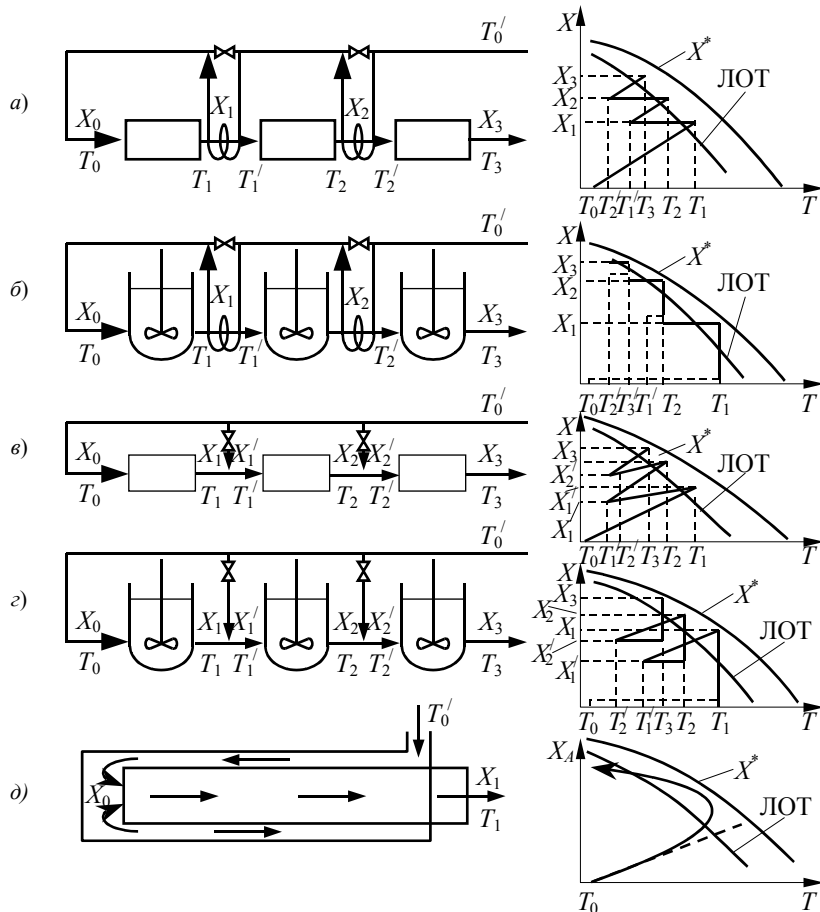


Рис. 3.15. Схемы оформления экзотермических обратимых реакций ($A \rightleftharpoons R + Q$):

- a, б* – каскады реакторов идеального вытеснения и смешения;
- в, г* – схемы с промежуточным вводом холодных исходных реагентов;
- д* – трубчатый реактор вытеснения с непрерывным отводом тепла

исходными реагентами. Схема построена таким образом, что на подогрев может подаваться регулируемое количество исходных реагентов. Это позволяет изменять в необходимых пределах температуру реакционной смеси на входе в каждый реактор. В каждом реакторе наблюдается адиабатический разогрев (линии I – III), а в теплообменниках происходит охлаждение реакционной смеси (рис. 3.15, *a*: понижение температуры реакционной смеси показано в виде линий, параллельных оси абсцисс).

На рис. 3.15, *б* изображен каскад реакторов смешения и график зависимости $X = f(T)$, носящей ступенчатый характер, поскольку в реакторе смешения изменение температуры происходит скачкообразно.

Схемы, показанные на рис. 3.15, *в* и *г*, отличаются промежуточным вводом холодных реагентов. При этом охлаждение реакционной смеси между ступенями каскада сопровождается не только изменением температуры, но и изменением ее состава (т.е. снижением концентрации исходного реагента и степени превращения). Достоинство такой схемы оформления процесса состоит в ее простоте, обусловленной отсутствием теплообменников. Недостаток схемы заключается в том, что в результате промежуточного добавления исходных реагентов (для которых $X_A = 0$) снижается степень превращения с X_1 до X'_1 , а X_2 до X'_2 и т.д. (рис. 3.15, *в, г*). Поэтому для достижения заданной конечной степени превращения требуется большее общее время пребывания реагентов в каскаде, чем при работе по схемам, показанным на рис. 3.15, *a* и *б*.

На рис. 3.15, *д* изображен реактор идеального вытеснения с теплообменом по всей длине его реакционной зоны. Холодные реагенты поступают в межтрубное пространство, по мере продвижения нагреваются от T_0 до T_1 и входят в реактор (центральную трубу). Вначале в реакторе температура быстро повышается за счет большой скорости процесса, обусловленной высокой концентрацией исходных реагентов. В этих условиях скорость выделения тепла превышает скорость отвода тепла. По мере увеличения X_A и уменьшения концентрации исходных реагентов скорость реакции снижается и соответственно понижается температура реакционной смеси. Этим объясняется сложный характер кривой $X_A = f(T)$. Вначале эта кривая располагается вблизи адиабаты (рис. 3.15, *д*, пунктирная линия), затем выходит вправо от ЛОТ, а в конце процесса смещается влево от ЛОТ за счет интенсивного теплообмена в этой части реактора.

Во всех рассматриваемых случаях фактический температурный режим приближается к ЛОТ и тем в большей степени, чем больше число ступеней в каскаде (рис. 3.15, *a – г*). Кроме того, в схемах на рис. 3.15, *a, б, д* обеспечивается автотермичность процесса.

4. Сырьевая и энергетическая базы химической промышленности

4.1. СЫРЬЕВАЯ БАЗА 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.

В России имеется мощная минерально-сырьевая база, позволяющая практически полностью удовлетворять потребности производства в минеральном сырье.

Россия 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 составляют: уголь – 54, сланцы – 44, торф – 61 % мировых запасов. На долю России 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 (фтор-содержащие 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, капролактамы, 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. 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 практическое 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.

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.

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.

4.2. 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, изготов-

ляющего 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 или 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, калийных 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 горючесмазочных материалов, синтетических волокон, каучуков, пластических масс, моющих средств и многих других продуктов.

Сырье химической промышленности классифицируют по различным признакам (рис. 4.1): 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,

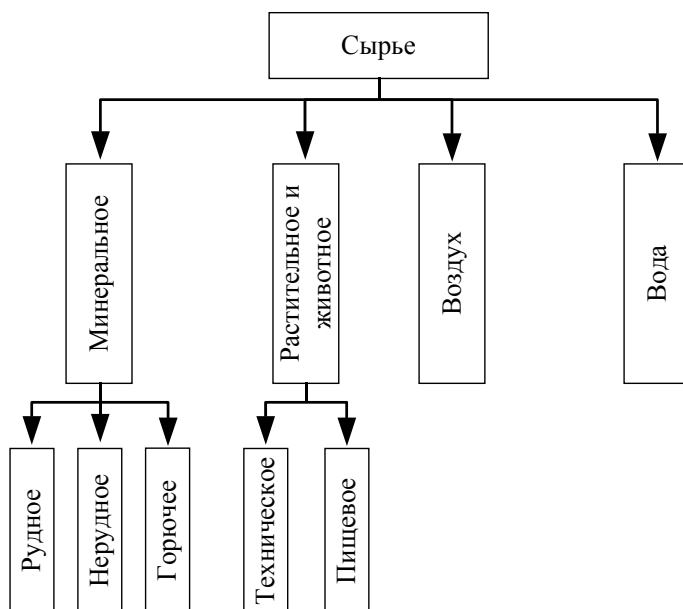


Рис. 4.1. Виды сырья

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.

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;
- возможно более низкий уровень температуры, давления, расхода энергии на изменение агрегатного состояния реагирующих веществ;
- максимальную концентрацию целевого продукта в реакционной смеси.

4.3. 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) близкие к целевым продуктам; 3) близкие 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. 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, выбывшие 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 или ТУ. 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 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.

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 за счет использования вторичного сырья может производиться 20 % цветных металлов, 25 % бумаги, 30 % стали и серной кислоты.

В промышленно развитых 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 четыре раза меньше, чем при переработке первичного.

4.4. РАЦИОНАЛЬНОЕ И КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ

Современная промышленность потребляет огромное, непрерывно возрастающее количество природного минерального сырья.

Общее количество добываемой и перерабатываемой горной массы измеряется многими миллиардами тонн.

Пока еще в конечном продукте утилизируется 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 единицу товарной продукции возрастают.

Существенно усложняется и удорожается добыча 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 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, йод, 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, более полное использование отвалов горных пород и отходов обогатительных фабрик, тепловых электростанций, металлургических и химических производств и охрану окружающей среды.

Комплексная переработка сырья увеличивает степень его использования путем утилизации побочных продуктов и отходов и превращения их в полезные продукты, а также совмещением нескольких производств внутри одного предприятия. Так, при конверсии природного газа получают, наряду с водородом (для синтеза NH_3), диоксид углерода, который в процессе синтеза NH_3 не применяется. Поэтому обычно совмещают производство аммиака с получением карбамида (мочевины)



Комплексное использование сырья широко применяется при переработке твердых топлив (угля, сланцев), нефти, руд цветных металлов, горно-химического и растительного сырья. Например, в коксохимической промышленности, наряду с коксом, получают и другие продукты (коксовый газ, смолу), химическая переработка которых позволяет производить многие органические соединения, а также сырье для азотной промышленности. При переработке нефти, природного и попутного газа можно получить высококачественную серу (99,0 % S) и ряд других продуктов. В нашей стране создана также научно-техническая и производственная база, позволяющая получить гелий с чистотой 99,985...99,995 % из природного газа.

На основе комплексного использования концентратов цветных металлов организовано крупное производство таких металлов, как кадмий, 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 значительных количествах на предприятиях цветной металлургии попутно производятся также суперфосфат, калийные удобрения, хлорид калия, медный купорос, диоксид титана, оксид цинка и другие виды химической продукции.

В настоящее время около 40 % всей получаемой серы производится за счет комплексного использования минерального сырья смежных отраслей (переработка нефти, природного газа и отходящих газов металлургии).

Использование вторичных материальных ресурсов экономит традиционное сырье и снижает загрязнение окружающей среды. Фосфогипс целесообразно использовать, например, для химической мелиорации солонцеватых почв, в качестве добавки при производстве цемента, для изготовления гипсовых вяжущих, для производства серной кислоты и цемента. Наиболее перспективным и экономически целесообразным направлением использования галитных отходов является производство поваренной соли (пищевой и технической). Полная утилизация пиритных огарков позволит получать 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 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 – плавленый 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 передается для удовлетворения производственных нужд предприятиям промышленности строительных материалов, сельскому хозяйству, мелиорации.

Рациональное и комплексное использование сырья, включая вторичные ресурсы, 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.

4.5. ОБОГАЩЕНИЕ СЫРЬЯ

Применение концентрированного сырья упрощает и удешевляет его переработку, а также позволяет получать продукты более высокого качества. Потребляемое в химической промышленности сырье обычно недостаточно концентрированное, поэтому перед употреблением его в большинстве случаев обогащают, в результате чего концентрация в нем основного вещества увеличивается.

Обогащение полезных ископаемых, как правило, сложный и дорогостоящий процесс. Однако, несмотря на дополнительные затраты, связанные с обогащением, оно обеспечивает значительный экономический эффект, определяемый:

- 1) возможностью расширения сырьевой базы и обеспечения современного многотоннажного производства химической продукции за счет комплексного использования сырья и вовлечения в эксплуатацию бедных по содержанию полезных минералов и руд;
- 2) более полным использованием оборудования на химических предприятиях за счет переработки концентрированного обогащенного сырья;
- 3) улучшением качества готовой химической продукции;
- 4) экономией транспортных средств (вследствие уменьшения перевозок, приходящихся на долю пустой породы).

Если обогащению подвергают твердые материалы (например, горные породы), то полученный обогащенный продукт называют концентратом, а отходы с меньшим содержанием полезного продукта и повышенным содержанием породы называют хвостами. В тех случаях, когда в сырье содержится несколько полезных составляющих, его делят на отдельные части (фракции), обогащенные тем или иным компонентом, т.е. из сложного сырья получают несколько концентратов, что позволяет более полно (комплексно) использовать сырье.

Методы обогащения твердых материалов весьма разнообразны, они основаны на различии физических и химических свойств веществ, входящих в состав сырья, например, прочности, плотности, твердости, растворимости, температур плавления и возгонки, магнитной проницаемости и др.

Рассеивание (грохочение) основано на том, что минералы, входящие в состав сырья, имеют различную прочность, поэтому при дроблении менее прочные (хрупкие) минералы дробятся на более мелкие зерна, чем прочные (вязкие) материалы. Если после измельчения такое сырье просеять через сита с отверстиями различного размера, то можно получить фракции, обогащенные тем или иным минералом.

Гравитационное разделение основано на различии скоростей осаждения (падения) частиц в жидкости или газе в зависимости от плотности или крупности этих частиц. Если осаждение производят в жидкости (чаще всего в воде), его называют мокрым гравитационным обогащением; если осаждение ведут в газе (чаще всего в воздухе), его называют сухим гравитационным обогащением.

Мокрое гравитационное обогащение осуществляется в аппаратах, называемых классификаторами; схема одного из таких классификаторов показана на рис. 4.2. Измельченное сырье смешивают с водой в баке с мешалкой 1 полученную пульпу (взвесь твердого материала в жидкости) подают в осадительные камеры 2 (корыта – I – III) с конусообразными днищами 3 (бункерами). Так как ширина камер увеличивается

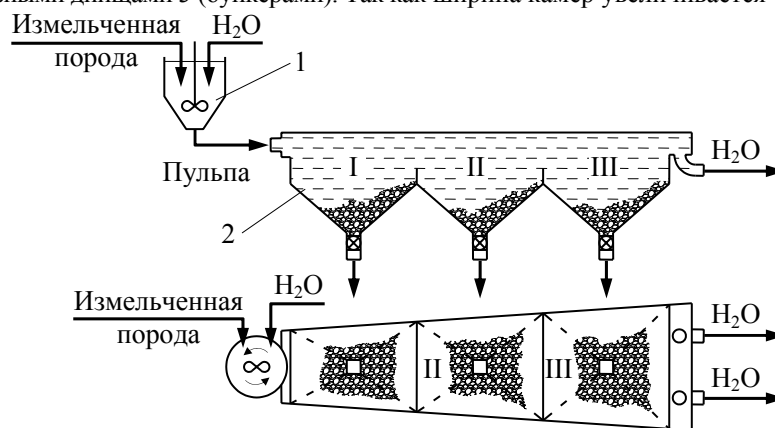


Рис. 4.2. Принципиальная схема мокрого гравитационного обогащения:

1 – бак с мешалкой; 2 – осадительные камеры (I – III)

от входа к выходу, то скорость движения пульпы через камеры постепенно уменьшается, что облегчает осаждение твердых частичек. В камере I из воды выпадает наиболее тяжелая (крупнозернистая) фракция, в камере II – средняя, в камере III – самая легкая (мелкозернистая) фракция. В зависимости от количества фракций аппараты-классификаторы состоят из одной, двух и более камер. При сухом гравитационном обогащении применяют воздушные сепараторы различного устройства. Так, например, в центробежных сепараторах частицы сырья попадают на диск, вращающийся в горизонтальной плоскости с большой скоростью. Крупные и тяжелые час-

тицы под действием центробежной силы отбрасываются на более далекое расстояние, чем легкие и мелкие частицы.

Магнитная сепарация применяется для отделения магнитно-восприимчивых материалов от немагнитных, а также для удаления стальных предметов, случайно попавших в руду; так отделяют магнитный железняк от пустой породы. Разделение руды осуществляют в электромагнитных сепараторах, схема такого сепаратора показана на рис. 4.3.

После измельчения материал поступает на движущийся ленточный транспортер 1, имеющий барабан 2, снабженный электромагнитом 3. При прохождении ленты транспортера над поверхностью барабана частицы материала, не обладающие магнитной восприимчивостью, сыпаются в бункер 4, а частицы магнитного материала задерживаются на ленте и продолжают двигаться до тех пор, пока лента не пройдет магнитную поверхность барабана, после чего частицы сыпаются в бункер 5.

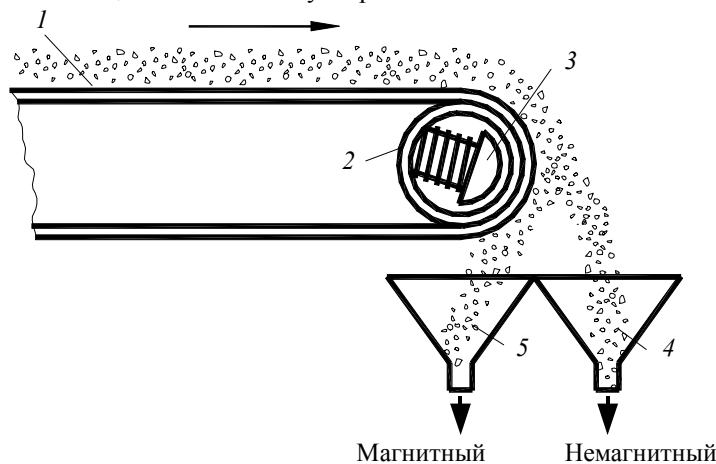


Рис. 4.3. Электромагнитный сепаратор:

1 – лента транспортера; 2 – барабан транспортера;
3 – электромагнит; 4, 5 – бункеры

Флотационный метод обогащения основан на различной смачиваемости зерен отдельных минералов водой.

Частицы несмачиваемого (гидрофобного) минерала (рис. 4.4) не преодолевают силы поверхностного натяжения воды и остаются на ее поверхности. Частички смачиваемого (гидрофильного) материала обволакиваются пленкой жидкости и опускаются на дно аппарата. Несмачиваемый минерал снимают с поверхности жидкости, отделяя от руды.

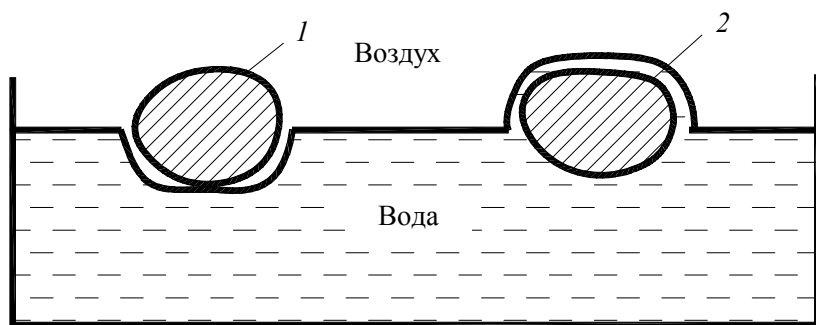


Рис. 4.4. Разделение частиц несмачиваемого и смачиваемого материалов:

1 – несмачиваемая (гидрофобная) частица;
2 – смачиваемая (гидрофильная) частица

Для проведения флотации применяют технологические приемы, создающие условия неодинаковой смачиваемости водой зерен минералов.

Флотацию проводят во флотационных машинах различного типа, схема одной из них приведена на рис. 4.5.

Тонкоизмельченная взвесь породы с флотореагентами поступает в машину, состоящую из корытообразного резервуара – камеры 1, внутри которой установлены перегородки 2, а между ними расположены трубки 3. По трубкам 3 в камеру 1 под давлением подается воздух, который перемешивает пульпу. Его пузырьки, поднимаясь вверх, увлекают за собой частицы гидрофобного минерала, всплывающего на поверхность воды.

Подаваемый в пульпу воздух обеспечивает циркуляцию водной взвеси частиц (суспензии) в камере. Для успешного проведения процесса флотации в водную взвесь вводят вещества, способствующие образованию пены – пенообразователи (сосновое масло, древесный деготь и др.). Пена вместе с частицами гидрофобного минерала сливается с поверхности жидкости через борт камеры в желоб 4, откуда она далее поступает на сгущение (разрушение пены) и фильтрование. Отдельные твердые частицы минерала сушат, и в виде концентрата они поступают на дальнейшую переработку. Частицы, осевшие на дно камеры, выводятся в виде флотационных хвостов.

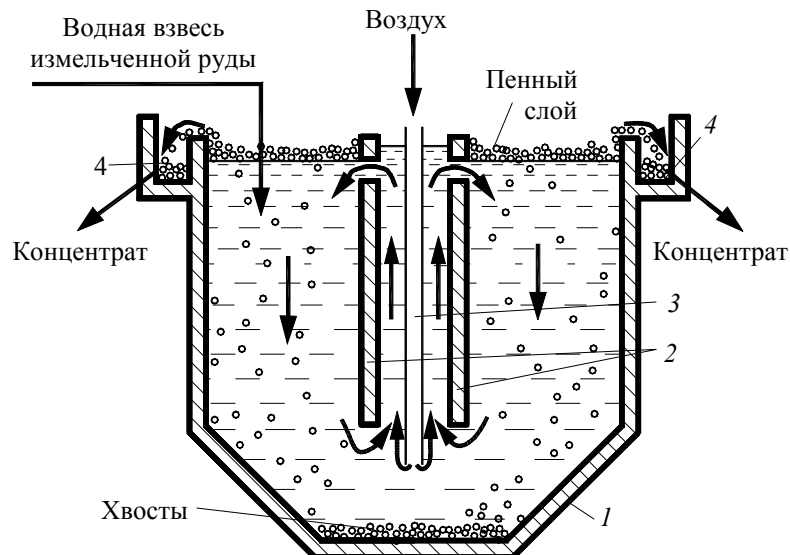


РИС. 4.5. ФЛОТАЦИОННАЯ МАШИНА С ВОЗДУШНЫМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ:

1 – резервуар; 2 – перегородки; 3 – воздушная трубка;
4 – желоб для приема концентрата

Природные минералы в большинстве случаев хорошо смачиваются водой, поэтому для их разделения флотацией в суспензию вводятся специальные реагенты – собиратели, снижающие смачиваемость отдельных природных минералов. К ним относятся олеиновая кислота, нафтеновые кислоты и др. Собиратели покрывают поверхность частиц гидрофильных минералов гидрофобной пленкой, частицы всплывают и выводятся из камеры.

В тех случаях, когда необходимо затруднить всплывание частиц отдельных минералов, в суспензию вводят подавители (щелочи, соли щелочных металлов). Эти вещества увеличивают гидрофильность частиц минералов, что затрудняет их всплывание и способствует осаждению частиц на дно.

Флотационный метод обогащения получил широкое промышленное применение благодаря тому, что применение различных флотореагентов, добавляемых в малых количествах (100 г на 1 т породы), позволило обогащать и разделять на фракции самое разнообразное (практически любое) сырье.

Жидкие растворы различных веществ концентрируют упариванием растворителя, вымораживанием, выделением примесей в осадок или в газовую фазу. Так, например, упариванием воды из растворов получают минеральные соли, щелочи, кислоты, а путем вымораживания обычно концентрируют природные рассолы в зимнее время.

Газовые смеси разделяют на компоненты последовательной конденсацией, т.е. переводят их в жидкое состояние при постепенном понижении температуры и сжатии. Этот метод основан на различии температур конденсации компонентов газовой смеси. В других случаях вначале газовую смесь превращают в жидкость, а затем последовательным испарением ее разделяют на индивидуальные компоненты. Разделение газовых смесей осуществляют также поглощением отдельных газов жидкостями (абсорбция) или твердыми веществами (адсорбция) с последующим выделением их из сорбентов в концентрированном виде.

4.6. 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 составляет примерно 1200 км^3 , причем этот объем возобновляется в среднем каждые 12 суток.

В России ежегодно возобновляемые ресурсы речного стока составляют в среднем 4,7 тыс. км^3 . Прогнозные эксплуатационные запасы подземных вод в стране в настоящее время составляют более 330 км^3 в год.

Водные ресурсы на территории страны распределены очень неравномерно. В европейской части страны, где сосредоточено около 70 % населения, сток рек составляет 23 % от общего стока. Основная масса поверхностных вод (более 86 %) формируется в восточных районах страны и стекает в Северный Ледовитый и Тихий океаны.

4.6.1. Классификация природных вод и характеристика примесей

Природные воды обычно подразделяют на атмосферные, поверхностные и подземные.

Атмосферные воды, выпадающие на землю в виде дождя и снега, содержат наименьшее количество примесей. В основном, это растворенные газы (O_2 , CO_2 , N_2 и др.), соли, бактерии и т.д. Атмосферная вода используется как источник водоснабжения в безводных и засушливых районах.

Поверхностные воды – 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.

Морская вода 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 по составу.

Подземные воды – воды артезианских скважин, колодцев, ключей, гейзеров – характеризуются значительным содержанием минеральных солей, выщелачиваемых из почвы и осадочных пород, и небольшим количеством органических веществ.

В зависимости от солености природные воды подразделяют на пресную воду – соленость до 1 г/кг; солоноватую – 1...10 и соленую – более 10 г/кг.

Воды различают также по преобладающему в них аниону: гидрокарбонатный тип воды с преобладающим анионом HCO_3^- или суммой анионов HCO_3^- и CO_3^{2-} ; сульфатные воды; хлоридные воды.

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 алюмо- и железосиликатов, гидроксид железа, кремниевая кислота, различные органические вещества. Органические коллоиды состоят, в основном, из гуминовых кислот, фульвокислот, лигнина, протеина, клетчатки, различных смол и других сложных соединений. Во взвешенном состоянии природные воды содержат глинистые, песчаные, известковые и гипсовые частицы. Они могут содержать 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 миллимолях на литр (моль/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

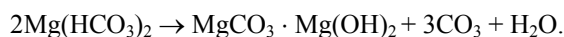
анионов, обуславливающих щелочность, различают гидрокарбонатную щелочность $\text{Щ}_{\text{гк}} (\text{HCO}_3^-)$, карбонатную $\text{Щ}_{\text{к}} (\text{CO}_3^{2-})$, силикатную $\text{Щ}_{\text{с}} (\text{HSiO}_3^-)$, гидратную $\text{Щ}_{\text{г}} (\text{OH}^-)$, фосфатную $\text{Щ}_{\text{ф}} (\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-})$. 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 Ж , 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) $\text{Ж}_п$ 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 ($\text{Ж}_0 = 2 \dots 10$); жесткую ($\text{Ж}_0 > 10$).

Окисляемость воды (мг/л) – масса кислорода, необходимая для окисления веществ, присутствующих в ней, – обуславливается, в основном, наличием органических веществ и лишь в незначительной 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, чистых озерных вод – 5...8, болотных вод – до 400 мг/л. Окисляемость речных вод – до 60 мг/л 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 в производстве 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.

4.6.2. 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 на рис. 4.6 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

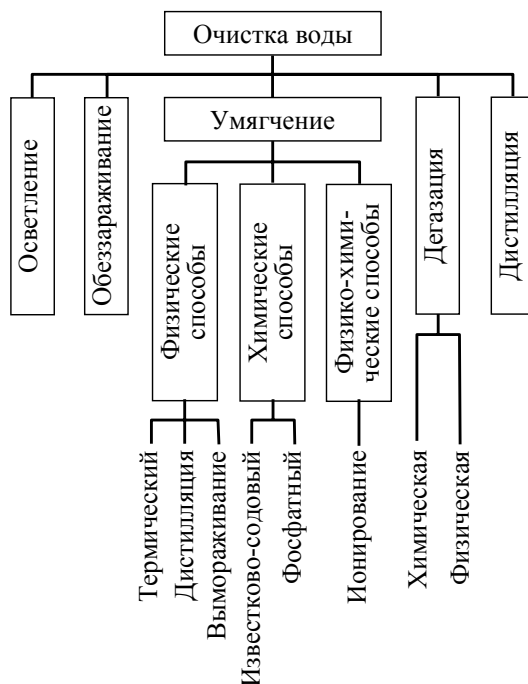


Рис. 4.6. Схема очистки воды

специальные реагенты. К процессам осаждения, применяемым для осветления воды, относятся коагуляция, известкование и магниальное обескремнивание.

Под коагуляцией понимают физико-химический процесс слипания коллоидных частиц и образования грубодисперсной микрофазы (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.

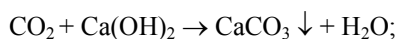
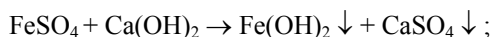
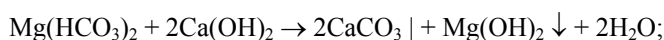
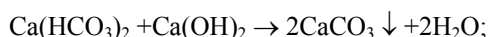
Реагентом для этого процесса является гашеная известь $Ca(OH)_2$, которая подается в воду в виде суспензии (известкового молока). Для повышения эффективности удаления кремниевой кислоты в воду добавляют каолиновый магнезит (70...80 % MgO).

Эти процессы, как правило, совмещаются и проводятся одновременно в одном аппарате – осветлителе. Окончательная очистка от осадка осуществляется с помощью фильтрования. В зависимости от соотношения размеров фильтруемых частиц и эффективного диаметра пор удержание частиц может происходить как в объеме фильтрующего слоя (адгезионное фильтрование), так и на его поверхности (пленочное фильтрование).

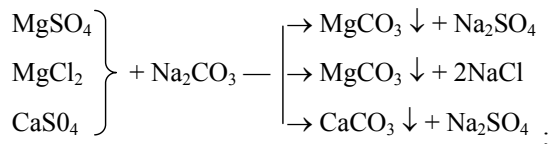
В качестве фильтрующих материалов в основном используют кварцевый песок, дробленый антрацит, сульфуголь, целлюлозу, перлит, вулканические шлаки, керамзит и др.

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:

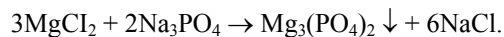
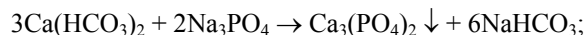
1) обработка гашеной известью для устранения временной жесткости, удаления ионов железа и связывания CO_2 :



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.

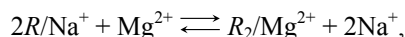
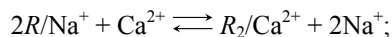
Аниониты – основания или соли с твердым нерастворимым катионом. Аниониты содержат подвижную гидроксильную группу (ОН-аниониты).

В качестве Na-катионитов применяют алюмосиликаты: глауконит, цеолит, пермутит и другие; в качестве H-катионитов – сульфуголь, 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.

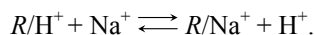
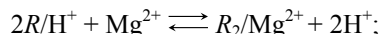
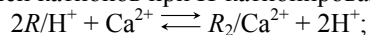
Важной характеристикой ионитов является обменная емкость, показывающая способность ионита поглощать определенное количество ионов в данных условиях. Обменная емкость определяет продолжительность рабочего цикла ионитовых фильтров. При достижении заданного предела обменной емкости ионита проводят процесс 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 – H-катионированием:



где R – комплекс матрицы и функциональной группы, не участвующей в ионном обмене (его принято считать одновалентным).

Обмен катионов при H-катионировании протекает согласно реакциям:



При достижении катионитами заданного предела обменной емкости их регенерируют промывкой раствором NaCl или серной кислоты H_2SO_4 .

Регенерация H-катионного фильтра производится 1...1,5 %-ным раствором серной кислоты.

Регенерация анионитовых фильтров производится обычно 4 %-ным раствором NaOH.

На рис. 4.7 представлена схема установки для умягчения воды с последовательным применением H-катионирования и ОН-анионирования. При прохождении воды через катионит она освобождается от ионов кальция и магния в H-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.

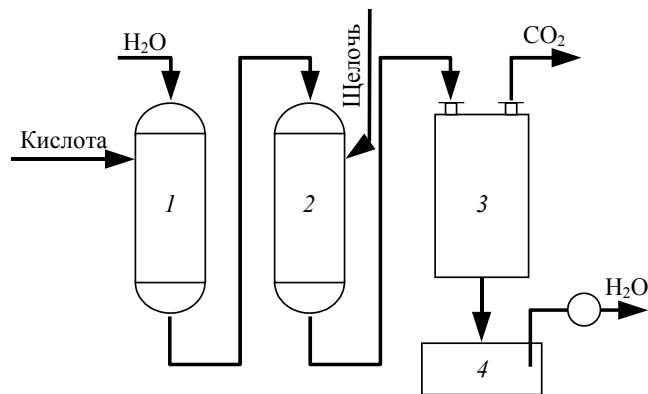


Рис. 4.7. Схема установки для умягчения воды:
 1 – катионитовый фильтр; 2 – анионитовый фильтр; 3 – дегазатор,
 4 – сборник воды

Важная часть комплексного технологического процесса водоподготовки – удаление из воды растворенных газов. Наличие газов в воде объясняется как их сорбцией и протеканием химических реакций в процессе образования примесей в природной воде, так и появлением их в процессе различных стадий очистки. Эти газы можно разделить на химически не взаимодействующие (H_2 , O_2 , CH_4) 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 $0,0075 \dots 0,05$ МПа.

В ряде случаев используют химические методы. Так, для удаления кислорода в воду добавляют сильные восстановители; 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 не пригодной 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.

4.6.3. 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 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 сернокислотном и целлюлозно-бумажном производствах; окисление метана в некоторых процессах конверсии природного газа; неполное окисление углеводородов 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. Криозмельчение 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 новых методах 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.

4.7. 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 ($> 773 \text{ К}$) 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 ($423 \dots 773 \text{ К}$) и низкотемпературные ($373 \dots 423 \text{ К}$) 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 непромышленного назначения, бытового и коммунального горячего водоснабжения, отопления, вентиляции, кондиционирования воздуха.

Основными энергоносителями, обеспечивающими тепловой энергией средне- и низкотемпературные процессы, являются пар и горячая вода.

Криогенные процессы протекают при температуре ниже 120 К (сжижение и отверждение газов) и используются для осуществления процессов криохимической технологии (процессы криокристаллизации, криоэкстра-

гирования, 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 (электроосаждение пылей и туманов, электрокрекинг и др.) явлениями. Электронно-ионные и фотоэлектрические явления применяют для контроля процессов, телеуправления ими, сигнализации; автоматизация химико-технологических процессов требует широкого использования электроники. Электрическая энергия используется также для освещения и получения механической энергии.

Механическая энергия необходима, главным образом, для физических операций: дробления, измельчения, смешения, центрифугирования, работы насосов, компрессоров и вентиляторов, а также для различных вспомогательных операций (транспортировка грузов и т.п.).

Из производств массовых видов продукции химической промышленности наиболее энергоемкими являются производства аммиака, пластмассы и синтетических смол, метанола, каустической соды, кальцинированной соды, искусственных волокон, карбида кальция, желтого фосфора, серной кислоты, синтетического каучука, апатитового концентрата. 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 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.

4.7.1. 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 они 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 ресурсам (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 сепарации 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 дроселировании. 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 используют вместе с продувочными газами в качестве ко-

тельно-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.

Рациональное использование ВЭР является одним из крупнейших способов экономии топлива в промышленности, способствующим снижению топливо- и энергоемкости промышленной продукции.

Наибольшими тепловыми вторичными ресурсами располагают предприятия химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, черной и цветной металлургии, промышленности строительных материалов, газовой промышленности, тяжелого машиностроения и некоторых других отраслей 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 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; к жидким – нефть, газовый конденсат и продукты их переработки: бензин, керосин, дизельное топливо, мазут, смолы и т.п.; к газообразным – природный, нефтепромысловый (попутный) и шахтный газы, а также сжиженный нефтяной, коксовый, полукоксый, генераторный, водяной, доменный и ваграночный газы, водород и газы процессов брожения.

4.7.2. 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 промышленности.

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 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_n и высшую Q_v 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.

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_{max} прямо пропорциональна его теплоте сгорания и обратно пропорциональна расходу теплоты на нагрев продуктов сгорания до температуры T_{max} .

Жаропроизводительность положена в основу энергетической классификации топлива. В зависимости от жаропроизводительности топливо подразделяют на две группы: высокой ($T_{max} > 2300$ К) и пониженной ($T_{max} < 2300$ К) жаропроизводительности. К первой группе относятся природный, нефтезаводской, нефтепромысловый, сжиженный, коксовый, водяной, полуводяной газы, каменный уголь, кокс, антрацит, полукокс и древесный уголь. Ко второй группе 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 балластирующими компонентами являются влага, азот и неорганические соединения – силикаты, фосфаты, сульфиды, сульфаты металлов – кальция, железа, алюминия, калия, натрия и др. Состав горючей массы топлива и содержание в нем балласта обуславливают теплотехнические и технологические характеристики топлива.

В состав твердых и жидких топлив входят углерод 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 наибольшей теплотворной способностью.

В табл. 4.1 показано усредненное содержание в различных видах органического топлива основных компонентов горючей массы.

4.1. 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	О	высшая	низшая
Дрова	50	6	0,0	42	12 000	10 210
Торф (фрезерный)	54...63	6	0,3	33	10 330	8490
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/м ³)	34 730... 35 560 (кДж/м ³)
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 и виде сероводорода. Сернистый топочный мазут содержит 0,5...2 % серы, высокосернистый – 2...3,5 %).

4.7.3. Топливно-энергетический комплекс

Топливно-энергетический комплекс 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.

В России созданы единые системы энерго-, газо- и нефтеснабжения.

В условиях возрастающих потребностей страны в топливно-энергетических ресурсах все более актуальной становится организация рационального производства и потребления этих ресурсов.

Энергетической программой 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 вто-

ричных энергетических ресурсов, перестройки структуры всей экономики в направлении снижения удельной энергоемкости общественного производства.

4.7.4. Использование вторичных энергетических ресурсов

По виду энергии вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) разделяют на три группы:

1) горючие (топливные) ВЭР – химическая энергия отходов 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. Котлы-утилизаторы обеспечивают большую экономию топлива путем генерирования энергетического или технологического пара, а также нагрева воды за счет использования вторичной теплоты. Схема работы котла-утилизатора представлена на рис. 4.8. Горячие газы движутся по трубам, размещенным в корпусе котла. В межтрубном пространстве находится вода, которая поступает через штуцер 3. Образующийся пар, проходя влагоотделитель 5, выводится из котла через вентиль 4.

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 экономайзеры, в которых газы непосредственно соприкасаются с нагреваемой водой. Контактные экономайзеры обеспечивают весьма глубокое охлаждение дымовых газов (до 313 К) и конденсацию 70...80 % водяных паров, содержащихся в газе. Они отличаются сравнительно малой металлоемкостью, простотой конструкции и обслуживания.

Установки сухого тушения кокса применяют для охлаждения раскаленного кокса инертными газами, которые нагреваются при этом до 1073 К и используют для выработки пара в котлах-утилизаторах.

В газовых утилизационных бескомпрессорных турбинах используют избыточное давление отходящих газов для производства электроэнергии или для привода компрессоров.

Большой интерес представляет применение систем, вырабатывающих за счет использования ВЭР электроэнергию, пар и сжатый воздух.

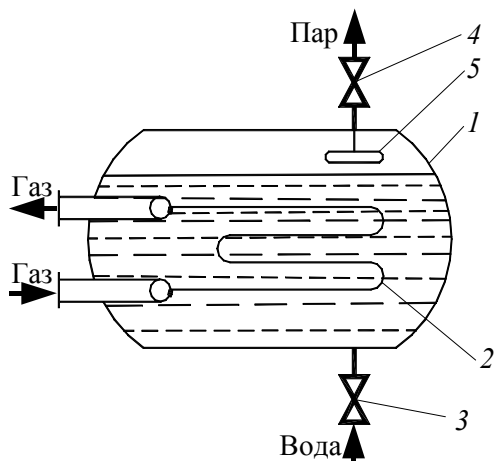


Рис. 4.8. Котел – утилизатор:

1 – корпус; 2 – трубы; 3, 4 – вентили; 5 – влагоотделитель

4.7.5. Использование низкопотенциальных вторичных энергетических ресурсов для производства холода

Перспективным является использование ВЭР 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 сточные 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 водноаммиачный раствор, водный раствор бромида лития и фреоны.

4.7.6. Основные направления повышения эффективности использования сырьевых и топливно-энергетических ресурсов

Важной задачей является комплексное использование природных сырьевых ресурсов, сокращение 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 производствах внедряются эффективное генерирующее и энергоиспользующее оборудование, технологические процессы, установки и машины, обеспечивающие высокий технический уровень производства при минимальных затратах сырьевых и энергетических ресурсов. Увеличивается доля комбинированной выработки электрической и тепловой энергии на теплофикационных электростанциях, создаются и осваиваются магнетогидродинамические установки на газообразном и твердом топливе.

Большое значение имеет централизованное теплоснабжение за счет строительства атомных теплоэлектроцентралей, атомных станций теплоснабжения и крупных котельных. Особое внимание уделяется повышению безопасности и экологической совместимости атомных реакторов. Экономии энергии можно добиться путем повышения качества тепловой изоляции оборудования и трубопроводов.

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 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 экзо-термических 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.

Перспективное развитие имеют мембранные методы, обладающие высокой экономичностью и малой энергоемкостью. В отличие от процессов ректификации, экстракции, выпаривания и сушки разделение смесей мембранными методами (ультрафильтрация, обратный осмос, электродиализ) проводится без фазовых превращений и обычно при температуре окружающей среды. Использование этих методов позволит решить ряд проблем со значительным экономическим эффектом: создать ресурсо- и энергосберегающие технологические процессы и улучшить защиту окружающей среды.

Перспективным является широкое использование нетрадиционных возобновляемых источников энергии, в том числе солнечной энергии, глубинной теплоты Земли, ветровой и приливной энергии, а также биомассы.

5. ОРГАНИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Основанием для начала строительства химического производства служит проект, для выполнения которого проводится большая подготовительная работа, в частности, должны быть выполнены следующие мероприятия:

- 1) разработаны химическая, принципиальная и технологическая схемы процесса;
- 2) выбраны оптимальные технологические параметры;
- 3) подобраны типы и разработаны конструкции аппаратов;
- 4) выбраны конструкционные материалы;
- 5) выбраны контролируемые и регулируемые параметры.

Рассмотрим основные особенности перечисленных мероприятий.

5.1. Химическая, принципиальная и технологическая схемы

В основу химической схемы производства положены химические реакции, проводимые для того, чтобы из заданного сырья получить продукт, являющийся конечной целью производства. Химическая схема разрабатывается с учетом результатов научных исследований свойств сырья и получаемых продуктов, а также основных и побочных реакций, которые могут протекать на отдельных стадиях процесса. Окончательный выбор химической схемы должен быть сделан с учетом возможности осуществления химической реакции в промышленных условиях, аппаратного оформления процесса, подбора достаточно стойких материалов и т.д. Определяющим критерием в выборе химической схемы является экономичность производства.

Удачный выбор химической схемы часто является результатом научной и инженерной интуиции отдельных специалистов и относится к области изобретательства, поэтому в настоящее время еще не представляется возможным сделать какие-либо общие указания о методах выбора химической схемы процесса. В каждом отдельном случае при выборе химической схемы учитываются многие специфические особенности, которые проявляются на различных этапах разработки химико-технологического процесса.

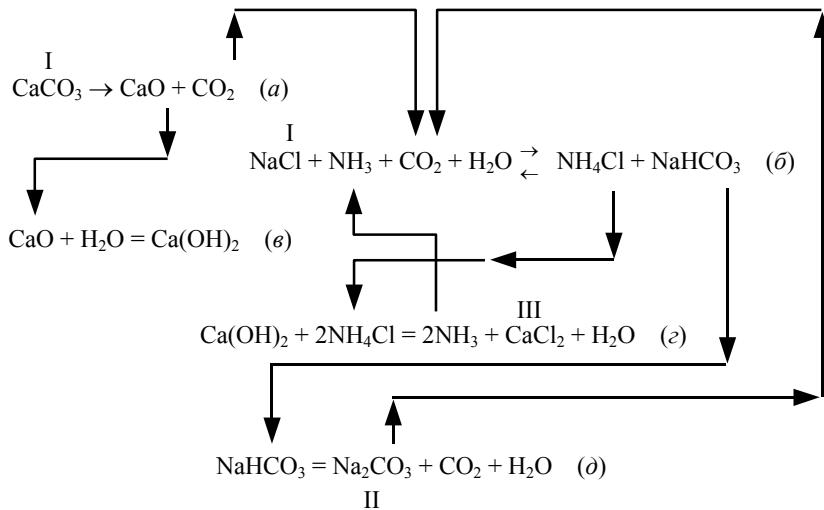
Задача инженера-химика состоит в том, чтобы проанализировать все возможные химические способы получения целевого продукта из заданного сырья и выбрать наиболее экономичный.

Химико-технологических процессов очень много и, естественно, много химических схем; они весьма разнообразны, некоторые из них являются очень сложными, некоторые – весьма оригинальными. Примером оригинальной схемы может служить химическая схема производства соды.

Схема получения соды аммиачным способом была разработана в 60-х годах XX столетия. Этот способ состоит из нескольких весьма рационально оформленных стадий, что обеспечивает аммиачному способу высокую экономическую эффективность.

Сода представляет собой углекислую соль натрия Na_2CO_3 . Сырьем для получения служат природная поваренная соль NaCl и природный известняк CaCO_3 . Задача процесса состоит в организации взаимного обмена ионами Na и Ca .

Химическая схема процесса может быть представлена в виде



где I – сырье; II – целевой продукт (сода); III – отход.

Процесс состоит в том, что в результате обжига известняка CaCO_3 получают негашеную известь CaO и двуокись углерода CO_2 по реакции (a). Последняя реагирует с NaCl и NH_3 с образованием хлористого аммония NH_4Cl и двууглекислой соды NaHCO_3 по реакции (б). При нагревании NaHCO_3 происходит ее разложение по реакции (д) с образованием целевого продукта соды – Na_2CO_3 и CO_2 ; двуокись углерода возвращается в процесс.

Окись кальция превращается в Ca(OH)_2 по реакции (e), а затем взаимодействует с NH_4Cl по реакции (z) с образованием газообразного аммиака NH_3 и хлористого кальция CaCl_2 ; NH_3 возвращается в процесс, а хлористый кальций выводится из процесса в качестве отхода.

Химическая схема производства соды является примером удачного, вернее, квалифицированного оформления ХТП. Именно этим объясняется то обстоятельство, что, несмотря на большие успехи химической технологии, пока еще не найдены более совершенные и, следовательно, более дешевые способы получения соды.

Общее графическое представление о химико-технологическом процессе дают принципиальная и технологическая схемы, четкой разницы между этими схемами и строгих правил для их построения не установлено.

Рассмотрим основные особенности принципиальной и технологической схем в том виде, в каком они обычно используются в научно-технической и учебной литературе для графического изображения отдельных узлов и всего технологического процесса в целом.

Принципиальная схема описывает, главным образом, связь между основными физическими и химическими операциями, составляющими технологический процесс. Каждую из этих операций показывают условно в виде кружков или квадратов.

Химическое производство обычно оформляют в виде нескольких отдельных физических и химических операций. Это объясняется тем, что при современных очень больших масштабах производства даже самый простой технологический процесс выгодно разбить на отдельные стадии, что позволяет создать наиболее благоприятные условия для протекания основных и вспомогательных процессов, составляющих химическую или физическую операцию. Каждая из этих операций имеет свои особенности, полноценный учет которых обычно достигается в отдельном аппарате.

Для наглядного подтверждения рассмотрим принципиальную схему получения фосфорной кислоты (рис. 5.1).

Принципиальная схема производства фосфорной кислоты включает большое число операций (рис. 5.1). Фосфат измельчают (операция 1), затем подвергают флотации (т.е. обогащению, операция 2), в результате чего содержание P_2O_5 в фосфате возрастает от 10...15 % до 30...40 %. С повышением содержания P_2O_5 в фосфате соответственно увеличивается производительность всех последующих стадий процесса.

Обогащенный фосфат подают в первый реактор 3, где фосфат смешивается с фосфорной кислотой и образует пульпу, которую далее направляют во второй реактор 4. Сюда же добавляют серную кислоту. Из второго реактора 4 пульпу, состоящую из фосфорной кислоты и сульфата кальция, направляют на первый фильтр 5, где основное количество фосфорной кислоты отделяется от сульфата кальция.

Часть получаемой фосфорной кислоты выводят из процесса в виде продукционной, а остальное количество направляют в первый реактор 3.

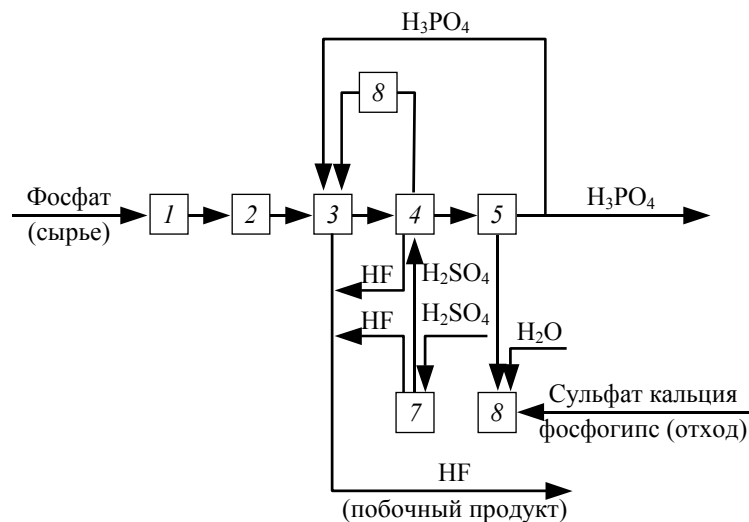


Рис. 5.1. Принципиальная схема современного производства фосфорной кислоты:

1 – измельчение фосфора; 2 – обогащение (флотация); 3, 4 – химическое разложение; 5 – выделение фосфорной кислоты; 6 – промывка фосфогипса; 7 – разбавление H_2SO_4 ; 8 – охлаждение пульпы

Осадок после фильтра 5 содержит кроме сульфата кальция значительное количество фосфорной кислоты; этот осадок передают на второй фильтр 6, где сульфат промывают водой для извлечения фосфорной кислоты и выводят из процесса, как отход производства (фосфогипс).

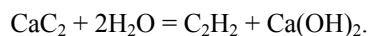
Промывная вода, образующаяся в фильтре 6, представляет собой слабый раствор фосфорной кислоты; этот раствор используют для разбавления 93 %-ной серной кислоты в смесителе 7 до концентрации 70 %.

Поскольку процесс отделения фосфорной кислоты на фильтрах 5 и 6 существенно зависит от размеров кристаллов полугидрата кальция, в реакторах 3 и 4 создают условия, способствующие образованию крупных кристаллов. Для этого часть пульпы из реактора 4 упаривают в вакуум-испарителе 8 и подают в первый реактор 3; при упаривании температура пульпы снижается, а размер кристаллов полугидрата кальция увеличивается. Таким образом одновременно регулируют и температурный режим процесса, и размер кристаллов.

В реакторах 3 и 4, а также в смесителе 7 выделяется фтористый водород, используемый далее для получения фтористых солей.

Изображение технологической схемы отличается от изображения принципиальной схемы: в технологической схеме аппараты показаны в виде рисунков, внешне похожих на оригинальные аппараты (по возможности эти рисунки делаются в масштабе). Иногда показывают разрезы отдельных аппаратов с целью пояснить их внутреннее устройство. Параллельно работающие аппараты изображаются в виде одного аппарата, потоки газа и жидкости показывают идущими слева направо. В зависимости от назначения технологическая схема выполняется по-разному, строго установленных правил в этом отношении нет.

Сравним принципиальную и технологическую схемы производства ацетилена из карбида кальция. Этот процесс протекает по уравнению



Принципиальная схема включает четыре основные операции (рис. 5.2, а). Карбид кальция измельчается (физическая операция I) и поступает в реактор, где осуществляется операция II – химическое взаимодействие. Полученный газообразный ацетилен охлаждают и освобождают от пыли (операция III), затем ацетилен очищают от посторонних примесей: аммиака, фтористого водорода и других веществ в специальной установке (операция IV).

В технологической схеме (рис. 5.2, б) показаны вспомогательные аппараты 1 – 4 и 6, а также сделаны разрезы основных аппаратов – ацетиленового реактора 5, где осуществляется операция II, и скруббера 7, в котором проводится операция III.

Технологическая схема в проектной документации должна давать не только общее графическое представление о технологическом процессе, но и содержать многие важные сведения, необходимые для разработки основных разделов проекта. Поэтому при разработке проектной документации технологическая схема составляется по определенным правилам.

Принципиальные и технологические схемы можно разделить на два типа: с открытой цепью и циклические. В промышленности встречаются разнообразные комбинации этих схем.

Схемы с открытой цепью представляют собой ряд аппаратов, через которые все реагирующие вещества проходят лишь один раз (проточная схема). По открытой схеме оформляют производства, в основе которых лежат необратимые и обратимые процессы, идущие с большим выходом продукта. Примером схемы с открытой цепью могут служить схемы производства ацетилена (рис. 5.2), серной кислоты и других продуктов.

Циклическая схема предусматривает многократное возвращение в один и тот же аппарат всех реагирующих масс или одной из фаз. Эту схему называют также циркуляционной. Типичными примерами циклической схемы могут служить современный синтез аммиака, синтеза спиртов, моторного топлива и др.

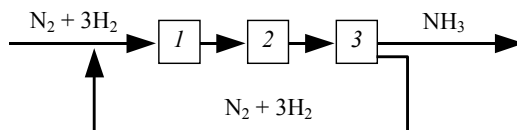
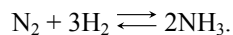


Рис. 5.3. Циклическая (циркуляционная) схема синтеза аммиака:
1 – сжатие газовой смеси; 2 – химическая реакция; 3 – выделение аммиака

Схема производства аммиака состоит из трех основных операций (рис. 5.3). Смесь газообразных азота и водорода сжимается компрессором и направляется в реактор – колонну синтеза 2, где в присутствии катализатора протекает основная реакция



Затем образующуюся газовую смесь направляют в холодильник, где аммиак конденсируется и выводится из цикла в качестве целевого продукта, а непрореагировавшая часть реакционной смеси (газообразных N_2 и H_2) возвращается в цикл.

На рис. 5.4 на примере одного и того же процесса (очистки воздуха от газообразных примесей CO_2 , SO_2 , H_2S и др.) показаны схемы, которые нашли широкое применение в промышленности.

В схеме с открытой цепью (рис. 5.4, а) воздух, содержащий сероводород проходит аппараты 1 и 2 противотоком поглотительному раствору, который абсорбирует сероводород и выводит его из системы.

Во второй схеме (рис. 5.4, б) воздух (так же как и в первой схеме) последовательно проходит аппараты 1 и 2. Поглотительный раствор участвует в процессе по циклической схеме: вытекая из аппарата 1, он

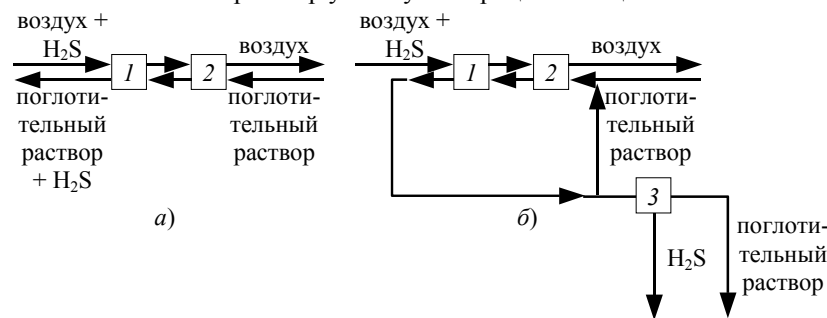


Рис. 5.4. Принципиальные схемы установок для очистки воздуха от H_2S :

а – схема с открытой цепью; б – циклическая схема;

1, 2 – абсорбция H_2S поглотительным раствором;

3 – десорбция H_2S из поглотительного раствора

возвращается в аппарат 2. По мере насыщения поглотительного раствора сероводородом часть его выводится из цикла и направляется в регенератор 3, где происходит разделение продуктов: сероводород далее используется как побочный продукт, а поглотительный раствор либо возвращается в цикл, либо выводится из него.

5.2. ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

Показатели технологического процесса, на основе которых ведется разработка проекта, выбираются таким образом, чтобы была обеспечена наиболее высокая экономическая эффективность не отдельной физической или химической операции, а всего производства в целом. Это объясняется тем, что иногда условия, обеспечивающие минимальные затраты по одной операции, приводят к более высоким затратам при оформлении последующих операций, в результате чего возрастают суммарные затраты на единицу целевого продукта.

Для примера рассмотрим влияние степени измельчения фосфата на себестоимость фосфорной кислоты при получении ее по наиболее простой принципиальной схеме.

Физической операцией 1 (рис. 5.1), предусматривается дробление фосфата до частиц размером не более 0,2 мм, что соответствует оптимальным условиям, при которых достигается минимальная стоимость фосфорной кислоты. При увеличении крупности помола (увеличение диаметра частиц фосфата) производительность размольных установок повышается, и стоимость физической операции 1 снижается. Однако при этом возрастает стоимость последующей химической операции 2, так как одновременно снижается скорость разложения фосфата: чем крупнее частица фосфата, тем дольше идет ее разложение. На рис. 5.5 видно, что по мере измельчения (уменьшения d) стоимость разложения уменьшается быстрее, чем растет стоимость измельчения. Суммарные затраты снижаются до тех пор, пока диаметр не достигнет определенного размера. Затем затраты начинают возрастать, так как стоимость измельчения все в большей степени будет превышать стоимость разложения.

Таким образом, зависимость суммарных затрат от размера частиц фосфата выразится кривой, имеющей минимум (рис. 5.6); отсюда следует, что минимальные затраты по переработке фосфата достигаются при некотором оптимальном диаметре частиц фосфата.

Для всех параметров, составляющих основу разрабатываемого проекта, необходимо находить оптимум путем построения графика, подобного приведенному выше. Тогда оптимальными значениями будут считаться те, при которых обеспечивается минимальная себестоимость конечного продукта.

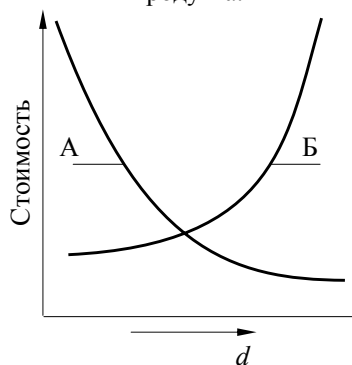


Рис. 5.5. Стоимость измельчения фосфата A и стоимость его разложения B в зависимости от диаметра частиц дробленого фосфата d

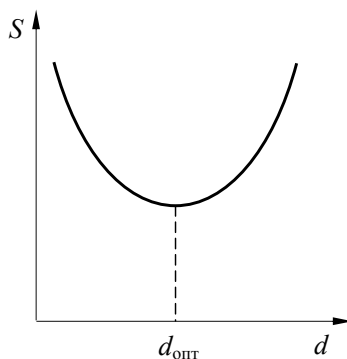


Рис. 5.6. Себестоимость фосфорной кислоты S в зависимости от степени измельчения фосфора (от диаметра частиц фосфата d)

Оптимальные значения параметров находят на основе математического моделирования и исследования модели на ЭВМ; при этом могут учитывать не все параметры, влияющие на себестоимость. Поэтому в настоящее время достаточно полные математические модели составлены только для некоторых сравнительно простых и хорошо изученных химических производств.

Например, такая модель составлена для производства серной кислоты из серы. Эта модель представляет собой решение 500 систем уравнений. Решение такой громоздкой системы уравнений хотя и возможно с помощью современных ЭВМ, но требует больших затрат, поэтому для облегчения решения предварительными расчетами устанавливают степень влияния каждого параметра на экономическую эффективность процесса и, по возможности, исключают из уравнений те параметры, которые оказывают незначительное влияние на экономическую эффективность. Однако следует помнить, что такие исключения снижают точность получаемых результатов.

5.3. ПОДБОР АППАРАТУРЫ

Выбор аппарата диктуется, прежде всего, экономическими соображениями: аппарат должен быть максимально простым и дешевым, а протекающие в нем процессы должны осуществляться при оптимальных условиях.

Химический процесс состоит из трех стадий: подготовки сырья, химической реакции и разделения продуктов реакции.

Во многих случаях химическое производство состоит из двух или нескольких отдельных химических процессов, в результате каждого из них получают продукт, служащий сырьем для последующего процесса.

Исходя из химической схемы процесса, реактор является основным аппаратом, поскольку в нем осуществляется химическая реакция. Без химического реактора не может быть химического процесса. В то же время, стадии подготовки сырья и разделения продуктов реакции, являющиеся вспомогательными, во многих процессах отсутствуют. В таких процессах либо сырье поступает в виде, готовом для последующей переработки непосредственно в реакторе, либо в реакторе образуется готовый целевой продукт, передаваемый непосредственно потребителю.

Поскольку химических производств много, а некоторые из них состоят из нескольких химических процессов, часто весьма существенно отличающихся по своему характеру, то и реактор, и вспомогательная аппаратура, используемая при оформлении химических производств, могут быть самыми разнообразными. Поэтому не представляется возможным давать какие-либо общие указания по выбору аппаратуры при оформлении химического процесса, в каждом отдельном случае вопрос решается с учетом специфических особенностей конкретного химического процесса.

В качестве примера рассмотрим выбор аппаратуры для производства фосфорной кислоты сернокислотным разложением фосфатов.

Получение фосфорной кислоты сернокислотным разложением состоит в том, что измельченный фосфат, затем фосфорная кислота и серная кислота поступают в реактор, где в результате протекания реакции образуется смесь, состоящая из водного раствора фосфорной кислоты и сернокислого кальция. Последний плохо растворим в разбавленной фосфорной кислоте, поэтому выпадает в осадок, образуя взвесь – пульпу.

Процесс может осуществляться непрерывно, поэтому целесообразно применить реактор непрерывного действия, обеспечивающий высокую интенсивность процесса. Для решения вопроса о применении реактора вытеснения или реактора смешения следует учитывать специфические особенности проводимой реакции. Так

как реакция является простой, фактор селективности можно не учитывать, и, следовательно, с этой точки зрения безразлично, в каком реакторе следует вести процесс.

Наиболее важная особенность рассматриваемого процесса состоит в том, что в данном случае протекает реакция между твердым веществом (фосфат) и жидкими реагентами. Причем исходные реагенты должны быть тщательно перемешаны для того, чтобы создавалась однородная взвесь, обеспечивалась высокая скорость реакции и было исключено осаждение твердых частиц фосфата на дне реактора. Поскольку в результате реакции образуется взвесь (пульпа), в завершающей стадии процесса также необходимо обеспечить интенсивное перемешивание реакционной смеси, чтобы исключить осаждение твердых частиц на дне реактора. Указанные условия достаточно полно создаются в реакторе смешения непрерывном.

Важная особенность рассматриваемого процесса состоит также в том, что на первой его стадии происходит смешение измельченного фосфата только с фосфорной кислотой, а серная кислота добавляется в дальнейшем, после того, как фосфат будет предварительно обработан фосфорной кислотой (рис. 5.1). Кроме того, для регулирования температурного режима процесса часть реакционной смеси (пульпы) направляется в вакуум-испаритель, где в результате испарения воды пульпа охлаждается. При добавлении охлажденной пульпы в начало процесса регулируется температурный режим.

5.4. ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АППАРАТУРЫ

Подбор конструкционных материалов для изготовления аппаратов химического производства имеет важное значение, так как удачный выбор материалов в значительной степени определяет технико-экономические показатели химического производства. При выборе материала учитывается не только его коррозионная стойкость, но и прочность, термостойкость, возможность обработки, доступность материала и его стоимость. Если в условиях работы данного аппарата или технологического узла черные металлы являются достаточно стойкими к коррозии, они используются, в первую очередь, как весьма прочные, доступные и достаточно дешевые материалы.

Часто применяются легированные черные металлы или специальные сплавы, обладающие повышенной коррозионной стойкостью; так как эти материалы обычно дороги, они применяются только в тех случаях, когда это экономически оправдано. В большинстве случаев используются черные металлы, поверхность которых в зоне реакции защищают различными достаточно стойкими покрытиями.

Химически стойкие неорганические природные материалы обычно состоят из нескольких минералов и представляют собой различные соли кремниевых и поликремниевых кислот. Эти материалы применяются в виде штучных изделий (камней) для футеровки башен, резервуаров и других аппаратов и их деталей.

Широкое применение находит эмалированное оборудование. Эмалевые покрытия устойчивы к действию разных кислот при повышенной температуре, а коррозионно-активные газы практически не разрушают эти покрытия.

Органические химически стойкие материалы имеют ряд преимуществ по сравнению с неорганическими. Многие из этих материалов можно легко обрабатывать на станках, прессовать, сваривать, штамповать, склеивать и т.д. Кроме того, они дешевле и легче неорганических антикоррозионных материалов и отличаются длительным сроком службы. Однако область применения этих материалов ограничена их невысокой термостойкостью (температура не должна превышать 100 °С).

5.5. ВЫБОР КОНТРОЛИРУЕМЫХ И РЕГУЛИРУЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ

Качественные и технико-экономические показатели химического производства зависят, прежде всего, от точности соблюдения технологического режима. При нарушении режима снижается производительность процесса и ухудшается качество продукции, поэтому поддержание всех параметров технологического процесса в пределах установленных норм имеет большое практическое значение.

Большинство химических процессов являются непрерывными и состоят из ряда последовательных стадий. Поэтому при перебоях в работе одного аппарата или одной стадии, т.е. при отклонении от нормы какого-либо показателя процесса (объема смеси, концентрации исходного реагента, температуры и др.), нарушается режим последующих стадий и свойства конечного продукта. Чтобы не допустить отклонения режима от заданного, воздействуют на соответствующие параметры, т.е. регулируют процесс, в результате чего параметры принимают заданные значения.

Следует подчеркнуть, что устойчивая работа химического процесса зависит, прежде всего, от постоянства исходных параметров – количества и состава сырья и температуры. Известны случаи, когда отдельные стадии и даже отдельные химические производства в течение многих суток непрерывно работают без регулирования. Так, например, при постоянных значениях основных параметров (количества газовой смеси, концентрации исходного реагента и температуры) каталитический реактор с неподвижным слоем катализатора может изменить свои показатели в результате заметного снижения активности катализатора, что иногда происходит после длительной работы (в производстве серной кислоты 1–2 года), или же в результате резкого снижения температуры

окружающего воздуха (так как при этом изменяются условия теплообмена с окружающей средой, что влияет на температурный режим процесса).

Контроль производства заключается в своевременном обнаружении отклонений от установленного режима и быстром устранении их с целью предотвращения нарушений режима на других стадиях процесса.

Методы контроля можно условно подразделить на ручные и автоматические. К ручным методам контроля обычно относят химические анализы. Вначале отбирают пробу сырья, полупродукта или продукта, затем производят химическую обработку пробы и делают соответствующие вычисления, поэтому во многих случаях результаты химического анализа получают через несколько часов с момента отбора пробы. В то же время при проведении непрерывных процессов своевременное обнаружение отклонения параметров технологического режима от установленных оптимальных норм имеет решающее значение.

При автоматических методах контроля измерения производят в основном непрерывно. Приборы автоматического контроля не только указывают, но и регистрируют показания, а также сигнализируют об отклонении измеряемого параметра от заданного значения. При этом регистрация показаний может производиться дистанционно – на значительном расстоянии от места замера, что позволяет при установке измерительных приборов возле рабочих мест одновременно сосредоточить регистрацию всех основных показателей в одной точке – на контрольном пункте. Таким образом, становится возможным одновременный контроль работы каждого участка цеха или отделения и всего цеха из контрольного пункта. В связи с этим автоматический контроль производства применяется все более широко и вытесняет другие методы контроля. При этом часто используют косвенные методы измерений. Например, концентрация серной кислоты, вытекающей из концентратора, зависит от ее температуры, методы измерения которой хорошо разработаны, поэтому на практике предпочитают автоматически измерять температуру, а не концентрацию кислоты.

Применение автоматических методов контроля технологических параметров в химических производствах является особенно актуальным, потому что на основе этих методов становится возможным внедрение автоматических методов регулирования процесса. Последнее имеет особенно большое значение и в тех случаях, когда в ходе химических процессов возможно выделение вредных продуктов (газы, пары, пыль и др.) в атмосферу производственных помещений.

Однако для многих показателей отсутствуют надежные автоматические методы измерения, поэтому во многих химических производствах еще распространены ручные, в частности, химические методы контроля.

Регулирование технологического процесса состоит в поддержании заданного оптимального технологического режима по каждой физиче-

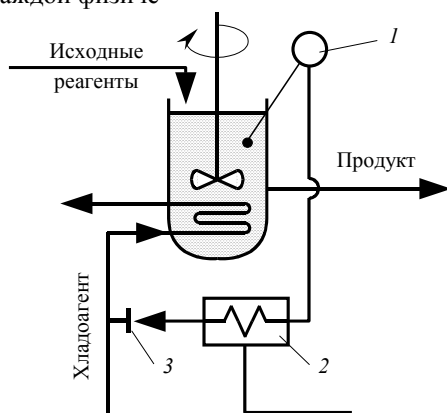


Рис. 5.7. Схема регулирования температуры в реакторе смешения:

1 – измеритель температуры (датчик); 2 – регулятор;

3 – наполнительный механизм

ской и химической операции, составляющей этот процесс. В большинстве случаев регулирование технологического процесса осуществляется автоматически при сочетании трех основных приборов: измерителя (или датчика), регулятора и исполнительного механизма. Измеритель, замеря какой-либо показатель технологического режима, посылает импульс регулятору, который сравнивает значение измеренного показателя с заданным, т.е. оптимальным, и в случае отклонения посылает команду исполнительному механизму для изменения условий процесса (рис. 5.7).

В химических производствах прибор-измеритель наиболее часто измеряет температуру, концентрацию веществ, скорость потоков, давление и другие параметры.

В некоторых случаях трудно или экономически нецелесообразно применять автоматические методы регулирования процесса. Тогда используют дистанционное или ручное регулирование.

Дистанционное регулирование – это неполное автоматическое регулирование, при котором в качестве измерителя и исполнителя применяются приборы, а регулятором является человек. Он наблюдает за показаниями приборов-измерителей и управляет процессом на расстоянии (например, с пульта), воздействуя на исполнительные устройства по показателям измерителей.

Число контролируемых и регулируемых параметров должно быть минимально необходимым, поскольку обилие точек контроля и регулирования связано с большими затратами на приобретение приборов, их монтаж и обслуживание, а также обработку результатов измерений.

6. Производство аммиака и азотной кислоты

6.1. ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА

6.1.1. Общие сведения

Аммиак (NH_3) является важнейшим химическим продуктом, так как он служит исходным сырьем для получения самых разнообразных азотсодержащих соединений. Источников связанного азота имеющих промышленное значение, в природе очень мало.

Наиболее крупными потребителями связанного азота (а следовательно, и аммиака) является промышленность минеральных удобрений, азотной кислоты, промежуточных продуктов и красителей, взрывчатых и горючих веществ, химических волокон, пластических масс.

Аммиак представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом. При охлаждении до -33°C он сжижается, а при -78°C затвердевает, образуя бесцветную кристаллическую массу. Критическая температура аммиака $132,4^\circ\text{C}$, критическое давление $111,5$ атм. Аммиак хорошо растворим в воде: при 20°C и атмосферном давлении в 1 л воды растворяется 700 л газообразного аммиака. Несколько хуже он растворяется в органических жидкостях.

При непосредственном соединении аммиака с кислотами получают соли, например нитрат или сульфат аммония. При взаимодействии аммиака с CO_2 образуется карбамид (мочевина), который является одним из лучших азотных удобрений, благодаря высокой концентрации азота; на основе карбамида получают также разнообразные химические продукты.

Водные растворы аммиака (аммиачная вода), водно-аммиачные растворы солей и жидкий аммиак широко применяются в сельском хозяйстве для непосредственного внесения в почву в качестве жидких азотных удобрений.

Сухие аммиак и воздух образуют взрывоопасные смеси.

6.1.2. Химическая и принципиальная схемы производства

Аммиак получают прямым синтезом из составляющих его элементарных веществ, для этого смесь азота и водорода в соотношении $\text{N}_2:\text{H}_2 = 1:3$ (азотоводородная смесь) пропускают через катализатор. Реакция синтеза аммиака



На первых этапах промышленного производства аммиака азотоводородную смесь готовили путем смешения получаемых отдельно азота и водорода. В последние годы азотоводородную смесь получают из углеродосодержащих газов и атмосферного воздуха. Таким образом, процесс синтеза аммиака состоит из двух стадий: приготовления азотоводородной смеси и непосредственно синтеза аммиака.

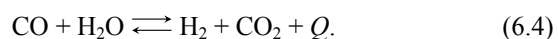
Основным сырьем в нашей стране для получения азотоводородной смеси является природный газ, содержащий $90 \dots 98\%$ метана. Процесс состоит в такой обработке смеси природного газа, воздуха и водяного пара, в результате которой происходит конверсия (взаимодействие) метана с водяным паром (пароводяная конверсия)



и конверсия метана кислородом воздуха (кислородная конверсия)



При взаимодействии образовавшейся газовой смеси с парами воды происходит конверсия окиси углерода



При этом процесс ведут так, чтобы в конечной газовой смеси соотношение между азотом, поступающим с воздухом, и образующимся водородом составляло $1 : 3$. После удаления из газовой смеси двуокиси углерода получают азотоводородную смесь, из которой в присутствии катализатора образуется аммиак.

Таким образом, химическую схему производства аммиака можно представить уравнениями (6.2) – (6.4) и (6.1).

Промышленные способы производства аммиака различаются в зависимости от рабочего давления каталитической реакции синтеза (6.1):

- 1) системы низкого давления ($10 \dots 15$ МПа);
- 2) системы среднего давления ($25 \dots 60$ МПа);
- 3) системы высокого давления ($60 \dots 100$ МПа).

В большинстве случаев процесс осуществляют в установках, работающих при среднем давлении; при этом обеспечивается достаточно высокая скорость процесса синтеза аммиака и удачно решается аппаратное оформление процесса выделения аммиака.

Принципиальная схема производства аммиака, осуществляемого при среднем давлении, включает семь основных операций (рис. 6.1).

Природный газ очищают от сернистых соединений, поскольку они отравляют катализаторы и замедляют реакции, составляющие химическую схему производства. К очищенному газу добавляют водяной пар, после чего парогазовую смесь направляют на конверсию метана 2.

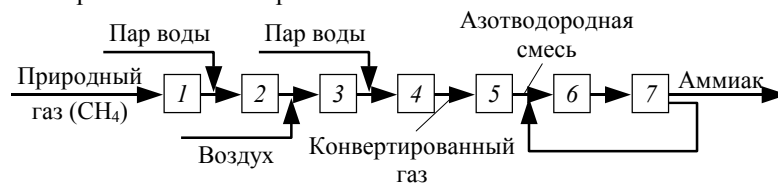


Рис. 6.1. Принципиальная схема производства аммиака под средним давлением:

1 – очистка природного газа от сернистых соединений; 2, 3 – конверсия метана (первая и вторая ступени); 4 – конверсия окиси углерода; 5 – очистка конвертированного газа; 6 – синтез аммиака; 7 – выделение аммиака

Здесь процесс конверсии [реакция (6.2)] протекает частично; достаточно полно эта реакция осуществляется на второй стадии 3, куда поступает реакционная смесь с добавляемым к ней воздухом (рис. 6.1).

Часть метана взаимодействует с кислородом воздуха [реакция (6.3)]; при этом выделяющееся тепло обеспечивает необходимый температурный режим на второй стадии 3. Кроме того, с воздухом вводится азот, необходимый для получения азотоводородной смеси.

После конверсии метана к реакционной смеси добавляют водяной пар и направляют ее в конвертор окиси углерода 4 [реакция (6.4)]. Полученный конвертированный газ содержит значительное количество примесей, снижающих активность катализатора синтеза аммиака, поэтому газ подвергают специальной очистке, стадия 5. Полученную азотоводородную смесь направляют в реактор синтеза аммиака 6. Степень превращения азота на катализаторе с образованием NH_3 составляет всего лишь 15...20 %, поэтому после выделения аммиака (стадия 7) непрореагировавшую азотоводородную смесь возвращают в процесс.

6.1.3. Физико-химические основы производства

Конверсия метана водяным паром. Конверсию метана проводят при атмосферном или повышенном давлении с применением катализатора (каталитическая конверсия метана) или без него (высокотемпературная конверсия метана). Наиболее широкое распространение получил первый способ.

Для наиболее полного использования сырья (остаточное содержание CH_4 в азотоводородной смеси не должно превышать 0,5 %) процесс конверсии метана по реакции (6.2) желательнее вести с наибольшей степенью превращения, определяемой условиями равновесия

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^* p_{\text{H}_2}^*}{p_{\text{CH}_4}^* p_{\text{H}_2\text{O}}^*}; \quad (6.5)$$

$$\lg K_p = -A/T + B. \quad (6.6)$$

Из приведенных уравнений видно, что сдвиг равновесия в сторону получения целевого продукта (p_{H_2}), соответствующий увеличению равновесной и, следовательно, фактической степени превращения может быть достигнут в результате повышения концентрации одного или обоих исходных реагентов, снижения давления и увеличения температуры, поскольку при этом возрастает величина K_p (так как перед A/T отрицательный знак). На практике повышают качество только паров воды – относительно дешевого продукта. При этом содержание воды характеризуется коэффициентом $m = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{CH}_4}$.

В настоящее время процесс ведут в присутствии катализатора, который обеспечивает достаточно высокую скорость реакции при температуре 800...900 °С. Для увеличения скорости реакции повышают также давление процесса, несмотря на то, что в этих условиях несколько возрастает равновесное содержание CH_4 в реакционной смеси [реакция (6.2) сопровождается увеличением объема газа]. Однако с увеличением давления повышается концентрация реагирующих веществ, причем увеличение скорости реакции значительно опережает ее снижение от увеличения объема. Кроме того, поскольку природный газ поступает под давлением (1...2 МПа), достигается значительная экономия энергии, так как для осуществления синтеза аммиака азотоводородную смесь подвергают сжатию.

В качестве катализатора синтеза аммиака применяют никель, нанесенный на окись алюминия или на окись магния.

Конверсия метана кислородом [реакция (6.3)] протекает одновременно со второй стадией процесса (рис. 6.1, операция 3). Эта реакция протекает с большой скоростью.

Конверсия окиси углерода. После конверсии метана [реакции (6.2) и (6.3)] полученная газовая смесь содержит 20...40 % окиси углерода. Для превращения окиси углерода в двуокись углерода и получения дополнительного количества водорода конвертированный газ вместе с водяным паром пропускают через катализатор, в

присутствии которого осуществляется конверсия окиси углерода [реакция (6.4)]. Условия равновесия этой реакции определяются уравнениями:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^* P_{\text{H}_2}^*}{P_{\text{CO}}^* P_{\text{H}_2\text{O}}^*}; \quad (6.7)$$

$$\lg K_p = A/T + B. \quad (6.8)$$

Сдвиг равновесия в сторону образования водорода (целевого продукта) и увеличение его выхода может быть достигнуто повышением концентрации исходных реагентов и снижением температуры (при уменьшении температуры отношение A/T увеличивается и, следовательно, возрастает K_p).

Давление не влияет на условия равновесия, поскольку реакция (6.4) протекает без изменения объема.

В практических условиях увеличивают концентрацию паров воды как относительно дешевого продукта. При этом содержание воды будет определяться коэффициентом $n = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}}$.

Процесс конверсии CO осуществляют в присутствии железо-хромового или цинк-хромовомедного катализатора; последний позволяет проводить процесс при сравнительно низкой температуре (250...300 °C) и достижении остаточного содержания CO в пределах 0,2...0,4 %. Однако низкотемпературный катализатор чрезвычайно чувствителен к серосодержащим примесям, поэтому при работе на таком катализаторе особенно большие требования предъявляют к степени очистки газа.

Очистка природного и конвертированного газов. Углеводородные газы (природный, попутные нефтяные), а также промышленные газы нефтепереработки, газификации твердых и жидких топлив, конвертированный и коксовый газы содержат вредные примеси, способные отравлять катализаторы, вызывать коррозию и загрязнять аппаратуру.

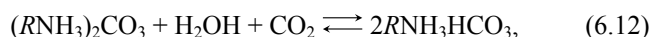
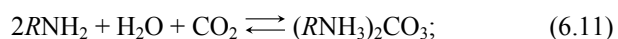
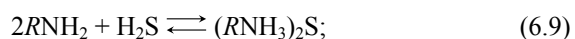
К основным примесям, содержание которых в конвертированном газе недопустимо, относятся серосодержащие вещества (H_2S , меркаптаны, сероокись углерода), а также CO_2 и CO.

Одной из важнейших и первых стадий в производстве аммиака является очистка газов. Различают жидкостные (мокрые) и сухие способы промышленной очистки. Жидкостные способы осуществляют с помощью жидких поглотителей – абсорбентов, эти способы основаны на физической абсорбции и абсорбции, сопровождаемой химическими реакциями. Сухие способы очистки основаны на поглощении веществ твердыми поглотителями. Сюда относятся способы, основанные на физической адсорбции и хемосорбции, на каталитическом превращении примесей в легко удаляемые или менее вредные соединения. В качестве адсорбентов применяют активированный уголь, смеси активной окиси железа и соды (железо-содовая масса) и др.

В зависимости от требуемой степени очистки условно различают грубую, среднюю и тонкую очистку.

Для очистки газа от H_2S и CO_2 наиболее широко применяются растворы этаноламинов (аминоспиртов), которые обладают щелочными свойствами и при взаимодействии с кислотами образуют соли.

Наиболее сильным основанием среди этаноламинов является моноэтаноламин (15...20 %-ные водные растворы), МЭА ($\text{ONCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, взаимодействие которого с сероводородом и двуокисью углерода может быть представлено следующими реакциями



где $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Поглотительная способность абсорбента возрастает при понижении температуры и повышении давления. При повышении температуры и понижении давления равновесие химических реакций при абсорбции сдвигается влево. На этом основана регенерация МЭА, насыщенного кислотными газами.

Очистка конвертированного газа от CO_2 производится, как правило, жидкими щелочными сорбентами (водными растворами карбонатов натрия и калия и щелочей). Обычно абсорбцию газов ведут при низкой температуре, что связано с уменьшением растворимости газов в жидкостях при повышении температуры. Так, вначале газ промывают холодной водой под давлением 1,5...2,5 МПа в башнях с насадкой, при этом поглощается большая часть CO_2 . При снижении давления до атмосферного растворимость газов снижается, и из воды десорбируется газ, содержащий около 80 % CO_2 , 10 % H_2 , а также N_2 , H_2 и др. (этот газ используют далее для производства карбамида и других продуктов).

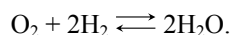
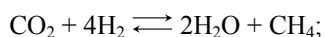
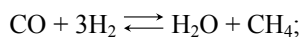
Вода после охлаждения в градирнях возвращается на орошение башни.

Остатки двуокиси углерода удаляют из азотоводородной смеси при промывке раствором едкого натра или других поглотителей, имеющих большую абсорбционную емкость по CO_2 , чем вода.

В зависимости от способа получения и очистки от CO_2 конвертированный газ содержит 0,3...0,4 % (об.) CO, а также CO_2 , метан, аргон и следы кислорода. Для удаления из газа кислородсодержащих примесей (яды для катализаторов синтеза аммиака) желательна более полная очистка газа.

Для очистки газа от CO используются методы каталитического гидрирования (метанирования), промывки газа жидким азотом и медноаммиачная очистка под давлением.

Каталитическая очистка применяется для удаления небольших количеств CO, CO₂ и O₂. Основу катализаторов гидрирования составляют такие активные компоненты, как никель, железо, металлы платиновой группы, в присутствии которых протекают следующие реакции:



Преимуществом каталитического гидрирования является достижение тонкой очистки газов. Очистка конвертированного газа от окиси углерода часто производится абсорбцией CO водными растворами комплексных солей закисной меди и аммиака, содержащих анионы угольной, муравьиной или уксусной кислот, так называемыми медноаммиачными растворами. Поглотительная способность этих растворов в обычных условиях невелика, но она возрастает при повышении давления и понижении температуры.

Оптимальными условиями этого процесса очистки является давление 10...32 МПа и температура 0...10 °С.

Регенерацию поглотительного раствора ведут при 75...80 °С и атмосферном давлении. Регенерированный раствор после охлаждения возвращается на абсорбцию, а газы после удаления аммиака, выделившегося при регенерации, могут быть направлены на конверсию окиси углерода.

Синтез аммиака. Как видно из уравнения (6.1), синтез аммиака – процесс обратимый; он протекает с уменьшением объема и выделением тепла, следовательно, исходя из принципа Ле-Шателье и в соответствии с уравнением константы равновесия, для смещения равновесия в сторону образования аммиака необходимо повысить давление и понижать температуру.

Синтез аммиака в отсутствие катализатора протекает крайне медленно, поэтому на практике этот процесс ведут в присутствии катализатора при температуре выше 400 °С. Наиболее высокой каталитической активностью в этом процессе обладают железо, марганец, вольфрам; каталитической активностью обладает также платина и некоторые другие металлы. Присутствие в катализаторе небольшого количества добавок (промоторов или активаторов) повышает его активность и устойчивость. В качестве катализаторов применяют железный катализатор, получаемый сплавлением окислов железа Fe₃O₄ с активаторами: Al₂O₃, K₂O, CaO и SiO₂ и последующим восстановлением окислов железа до металлического. Этот катализатор обладает высокой активностью и большой стойкостью к перегревам и примесям, которые в небольших количествах всегда содержатся в азото-водородной смеси.

Синтез аммиака – типичный гетерогенно-каталитический процесс, лимитирующей стадией которого является активированная адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора.

Важной характеристикой химико-технологического процесса является его интенсивность. В рассматриваемом случае (как и в других химических процессах) процесс необходимо вести так, чтобы обеспечивалась оптимальная интенсивность, что определяется, главным образом, экономическими факторами. Оптимальную интенсивность рассчитывают путем анализа взаимного влияния отдельных параметров процесса.

Для каждого значения объемной скорости содержание аммиака увеличивается с ростом температуры до некоторого максимального предела.

При дальнейшем повышении температуры содержание NH₃ уменьшается, так как равновесная концентрация аммиака снижается. При 500 °С повышение объемной скорости в четыре раза приводит к уменьшению содержания аммиака в реакционной смеси всего лишь на 20 %. Таким образом, при повышении S резко возрастает интенсивность процесса, т.е. съем NH₃ с 1 м³ контактной массы. При этом увеличение интенсивности

$$U = 0,77\gamma S, \quad (6.13)$$

где γ – мольная доля аммиака в газовой смеси; S – объемная скорость; 0,77 – плотность аммиака.

Положительное влияние объемной скорости S на интенсивность процесса обусловлено тем, что процесс идет вдали от равновесия, т.е. в области высоких скоростей. Однако при увеличении S снижается содержание NH₃ в реакционной смеси и, соответственно, возрастает объем непрореагировавшей азотоводородной смеси, находящейся в цикле, что приводит к повышению расхода энергии на транспортирование газа, а также к увеличению размеров трубопроводов, теплообменников и конденсаторов; при этом нарушается автотермичность процесса и снижается полнота выделения аммиака из газовой смеси. Таким образом, вопрос о выборе оптимальных объемной скорости и температуры решается на основании результатов соответствующих экономических расчетов.

6.1.4. Технологическая схема производства

Технологическая схема современного производства аммиака включает около 30 основных и большое число разных вспомогательных аппаратов.

Природный газ под давлением, близким к атмосферному, поступает в теплообменник 2 (рис. 6.2), где нагревается до 380 °С и направляется для очистки от сернистых соединений в аппарат 1, заполненный

соответствующим поглотителем; после очистки в газе остается не более 1 мг/м^3 серы. Очищенный газ смешивают далее с водяным паром до соотношения пар : газ = 2,5 : 1, нагревают в теплообменнике 3 до $380 \text{ }^\circ\text{C}$ и направляют в трубчатый реактор 4, который является первой ступенью конверсии метана. Никелевый катализатор расположен в вертикально установленных трубах из хромоникелевой жароупорной стали.

Так как процесс конверсии метана эндотермический [реакция (6.2)] и его проводят при высокой температуре, то наружные стенки труб, содержащих катализатор, обогревают топочными газами, образующимися при сжигании природного газа.

Парогазовая смесь проходит по трубам сверху вниз, при этом температура ее увеличивается от 380 на входе в трубы до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ на выходе из них. В трубчатом реакторе 4 метан конвертируется приблизительно на 70% . Дальнейшая конверсия метана производится в шахтном реакторе второй ступени 7, заполненном никелевым катализатором. В этот реактор вместе с реакционной смесью подают нагретый в теплообменнике 5 воздух. За счет протекания экзотермической реакции (6.3) температура в реакторе возрастает до $950 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Объем воздуха, подаваемого в реактор 7, должен быть таким, чтобы соотношение $\text{N}_2 : \text{H}_2$ в азотоводородной смеси составляло 1 : 3.

В реакторе 7 остаточный метан практически полностью взаимодействует с водяным паром и кислородом ($X \approx 0,99$); полученный конвертированный газ направляют вначале в котел-утилизатор 5, где его температура снижается до $400 \text{ }^\circ\text{C}$. После охлаждения газ поступает на конверсию CO вначале в конвертор 9 с железохромовым катализатором, а затем в теплообменник 10 для охлаждения и вновь в конвертор 11 с цинкхромовым катализатором. После конвертора 11 газ охлаждают в теплообменнике 12 и подают в адсорбционную колонну 13 для очистки от CO_2 раствором метаноламина.

Дальнейшая очистка газа от остатков CO и O_2 производится в реакторе 14. Полученную азотоводородную смесь сжимают турбокомпрессорами 15 и 16 до $30 \dots 32 \text{ МПа}$ и направляют в колонну синтеза 17, где в присутствии катализатора при $400 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$ протекает реакция синтеза аммиака. Из колонны 17 азотоводородную смесь, содержащую $15 \dots 17 \%$ аммиака, направляют в охлаждаемый водой теплообменник 18, а затем в сепаратор 19, где часть сконденсировавшегося аммиака выводят из системы как готовый продукт.

Из сепаратора 19 газ направляют в охлаждаемый теплообменник 20 и сепаратор 21, из которого также выводят жидкий производственный аммиак. Остатки азотоводородной смеси возвращаются в цикл перед турбогенератором 16. В результате циркуляции азотоводородной смеси в ней накапливаются примеси (Ar, CH_4 и др.), которые снижают производительность установки, поэтому для вывода этих примесей часть азотоводородной смеси (на выходе из сепаратора) выводится из цикла (продувочные газы).

Как видно из рис. 6.2, выделяющееся в процессе тепло используется для подогревания воды и получения пара в теплообменниках и котле-утилизаторе. Этот пар перегревается в теплообменнике 6 до $400 \text{ }^\circ\text{C}$ и поступает в паровую турбину 22, которая приводит в движение турбокомпрессоры 15 и 16. После паровой турбины 22 пар под давлением $3,5 \text{ МПа}$ направляется в конденсационные турбины, приводящие в движение насосы, вентиляторы и другое вспомогательное оборудование; избыток пара выдается на сторону в виде товарного энергетического пара.

Основным и наиболее интересным аппаратом в производстве аммиака является колонна синтеза. Конструкция колонны синтеза должна быть надежной и обеспечивать безопасную и длительную работу. Поскольку водород и аммиак, содержащиеся в газовой смеси, при повышенной температуре вступают во взаимодействие со сталью, снижая ее прочность, корпус колонны синтеза изготавливают из литой хромованадиевой стали, которую после сверления подвергают сложной термической и механической обработке. В последнее время получили распространение витые и сварные корпуса колонн синтеза.

Колонна синтеза представляет собой вертикальный стальной цилиндр со стенкой толщиной $175 \dots 200 \text{ мм}$ и высотой $12 \dots 20 \text{ м}$ (рис. 6.3). Внутренний диаметр современных колонн составляет $1,0 \dots 1,4 \text{ м}$. Сверху и снизу колонна закрыта стальными крышками 2, укрепленными с помощью фланцев. В верхней части колонны расположена катализаторная коробка, в нижней части – теплообменник 4. Снаружи колонна имеет тепловую изоляцию 5, что уменьшает термические напряжения, возникающие в стенке корпуса в результате разности температур внутренней и наружной поверхностей колонны. Изоляция также уменьшает тепловые потери.

Азотоводородная смесь входит в колонну синтеза сверху, спускается вниз по кольцевому зазору (пространство между корпусом колонны 1 и катализаторной коробкой 5) и поступает в межтрубное пространство теплообменника 4. Благодаря такому устройству корпус колонны охлаждается поступающей азотоводородной смесью и сохраняет свою прочность.

Предварительно подогретый газ из межтрубного пространства теплообменника 4 поднимается по его центральной трубе в верхнюю часть катализаторной коробки 3 и поступает в двойные теплообменные трубы 7, погруженные в катализатор. Вначале газ идет по узким внутренним трубкам сверху вниз, а затем по кольцевому пространству между узкими и широкими трубками поднимается вверх и, наконец, по трубам нижнего теплообменника 4 проходит сверху вниз слой катализатора, после чего покидает колонну.

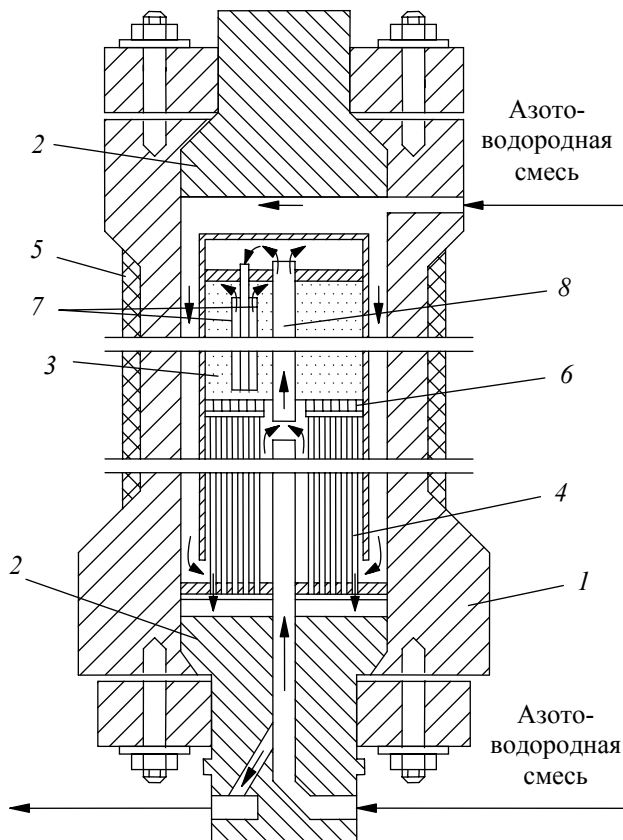


Рис. 6.3. Колонна синтеза аммиака под средним давлением:

1 – корпус колонны; 2 – крышки; 3 – катализаторная коробка;
4 – теплообменник; 5 – тепловая изоляция; 6 – колосниковая решетка;
7 – теплообменные трубы; 8 – центральная труба

Производительность колонны синтеза аммиака рассчитывают по уравнению

$$Q = \frac{SV\rho(C_1 - C_2)}{100 + C_1}, \text{ кг/ч}, \quad (6.14)$$

где S – объемная скорость, ч^{-1} ; V – объем катализатора, м^3 ; ρ – плотность аммиака, кг/м^3 ($\rho = 0,771 \text{ кг/м}^3$); C_1 и C_2 – содержание аммиака в азото-водородной смеси соответственно на входе в колонну и на выходе из нее, %.

Примерные расходные коэффициенты в производстве 1 т аммиака из природного газа и воздуха под средним давлением:

Природный газ, м^3	860
Электроэнергия, кВт·ч	1250
Вода, м^3	300
Водяной пар, т	1,0
Катализаторы, кг:	
конверсии метана	0,07
конверсии окиси углерода	0,40
синтеза аммиака	0,08

Показатели работы установок по производству аммиака зависят от качества исходного сырья, производительности установки, совершенства технологического процесса и т.д.

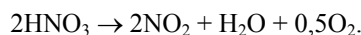
Наиболее важными направлениями в развитии производства аммиака являются увеличение единичной мощности производственного агрегата, создание энерго-технологических установок и снижение давления. При повышении единичной мощности производственного агрегата улучшаются технико-экономические показатели производства. Это также облегчает создание энерго-технологических систем, когда одновременно с химическим продуктом потребителям выдается товарная энергия.

6.2. ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Азотная кислота принадлежит к числу важнейших кислот и по объему производства занимает второе место после серной кислоты.

Азотная кислота широко применяется в различных производствах: 75...80 % – комплексных (сложных) минеральных удобрений и самых разнообразных солей (нитратов), 10...15 % – взрывчатых веществ и синтетических красителей.

Азотная кислота и жидкая четырехокись азота используются в качестве окислительных компонентов ракетного топлива, а двуокись азота находит применение для стерилизации семян перед внесением их в почву. Безводная азотная кислота HNO_3 представляет собой тяжелую бесцветную жидкость плотностью при $20\text{ }^\circ\text{C}$ $\rho = 1,51\text{ г/см}^3$, дымящую на воздухе. Она замерзает при $-41,6\text{ }^\circ\text{C}$ и кипит при $82,6\text{ }^\circ\text{C}$. Безводная азотная кислота заметно разлагается даже при комнатной температуре, при нагревании разложение усиливается:



Выделяющаяся двуокись азота растворяется в азотной кислоте и окрашивает ее в желтый или красный цвет (в зависимости от количества окислов азота). С водой азотная кислота смешивается в любых соотношениях с образованием гидратов.

При упаривании разбавленной азотной кислоты ее содержание в растворе повышается до $68,4\%$ HNO_3 , что соответствует азеотропной смеси с температурой кипения $121,9\text{ }^\circ\text{C}$.

Азотную кислоту выпускают двух видов: разбавленную $45\text{...}55\%$ HNO_3 и концентрированную $97\text{...}98,5\%$ HNO_3 .

Существуют два способа производства азотной кислоты

1) получение разбавленной азотной кислоты с последующим ее концентрированием (в случае необходимости);

2) непосредственное получение концентрированной азотной кислоты.

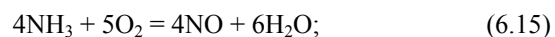
Наибольшее распространение получил первый способ.

6.2.1. Химическая и принципиальная схемы производства разбавленной азотной кислоты из аммиака

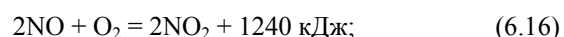
Процесс получения разбавленной азотной кислоты из аммиака осуществляют либо при атмосферном давлении, либо при повышенном давлении; причем химическая и принципиальная схемы этих процессов не отличаются друг от друга.

Химическая схема производства включает три основные реакции:

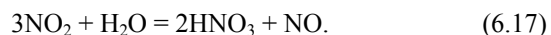
а) контактное окисление аммиака до окиси азота



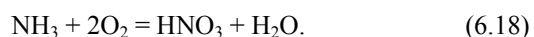
б) окисление окиси азота до двуокиси азота



в) абсорбция двуокиси азота водой с образованием азотной кислоты и окиси азота (которая возвращается в процесс)



Суммарная реакция образования азотной кислоты из аммиака выражается в виде уравнения



Принципиальная схема производства азотной кислоты из аммиака включает шесть основных операций (рис. 6.4).

Аммиак и воздух смешиваются и фильтруются (1), а затем направляются для окисления аммиака (2). За счет тепла реакции газовая смесь нагревается, поэтому ее направляют на охлаждение (3 и 4), здесь происходит частичное окисление окислов азота до двуокиси азота

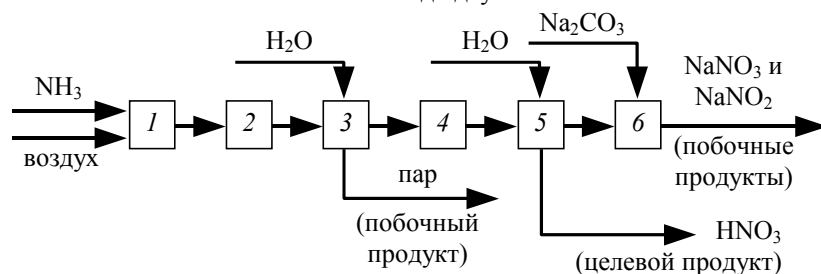
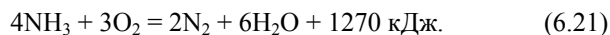
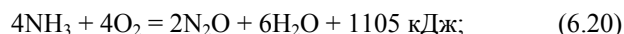
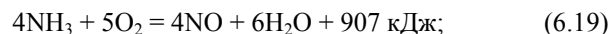


Рис. 6.4. Принципиальная схема производства азотной кислоты:
 1 – очистка воздуха и аммиака; 2 – окисление аммиака на катализаторе;
 3, 4 – охлаждение; 5 – абсорбция; 6 – очистка

[реакция (6.16)]. Дальнейшее окисление окиси азота осуществляется одновременно с образованием азотной кислоты [реакция (6.17)] в процессе абсорбции двуокиси азота водой (5). Отходящие газы подвергаются очистке (6) и выводятся в атмосферу.

6.2.2. Физико-химические основы производства

Контактное окисление аммиака. Между аммиаком и кислородом могут протекать следующие реакции:



Эти реакции практически необратимы, поэтому направление процесса определяется соотношением скоростей реакций.

В отсутствие катализатора окисление аммиака идет, в основном, с образованием молекулярного азота по реакции (6.21); эта реакция является термодинамически наиболее устойчивой, поскольку она сопровождается наибольшим выделением тепла.

Для получения азотной кислоты необходимо обеспечить, возможно, более полное окисление аммиака по реакции (6.19), поэтому применяют катализаторы, избирательно ускоряющие эту реакцию.

Таковыми катализаторами могут служить платина и ее сплавы с металлами платиновой группы (родием, палладием), а также окислы железа и никеля с добавками окислов марганца, кобальта и др. Платина и ее сплавы являются наиболее активными катализаторами окисления аммиака, в течение длительного времени они сохраняют высокую активность, устойчивость и обладают хорошей механической прочностью.

Процесс контактного окисления аммиака начинается со стадии активированной адсорбции кислорода на поверхности катализатора с образованием промежуточного соединения, затем происходит адсорбция с образованием комплекса, который в дальнейшем разрушается с освобождением катализатора и образованием NO и H₂O.

Чистая платина при высокой температуре процесса быстро разрушается, поэтому в качестве катализатора применяют сплав платины и родия. Так как стоимость родия более высокая, чем платины, применяют сплавы, содержащие 5...10 % родия. Добавление к платине родия повышает не только прочность, но и активность катализатора.

Платино-родиевые катализаторы применяют в виде сеток из тонкой проволоки диаметром 0,06...0,09 мм. В процессе эксплуатации поверхность сеток сильно разрыхляется, сетки становятся хрупкими, а их гладкие и блестящие нити – губчатыми и матовыми. При этом поверхность сеток увеличивается и возрастает каталитическая активность платинового катализатора.

Оптимальное время соприкосновения аммиачно-воздушной смеси с платиновым катализатором τ составляет около 10^{-4} с.

Платиновый катализатор очень чувствителен к примесям, обычно присутствующим в воздухе и аммиаке. Наиболее сильное влияние оказывает фосфористый водород. При содержании его в аммиачно-воздушной смеси $2 \cdot 10^{-5}$ % степень окисления аммиака снижается на 80 %, при этом отравление катализатора является необратимым. Вредное действие оказывают также соединения серы и некоторые другие вещества; при содержании в газовой смеси 1 % сероводорода активность платины снижается на несколько процентов.

С целью уменьшения вредных примесей в воздухе, используемом для приготовления аммиачно-воздушной смеси, его подводят через заборную трубу высотой 100...150 м, установленную вне завода.

В процессе работы поверхность платинового катализатора разрушается и мельчайшие частицы платины увлекаются газовым потоком. Когда потери сеток составят примерно 30 %, их направляют на переплавку. Платино-родиевые сетки в установках, работающих при атмосферном давлении, служат около 1,5 лет.

Платина является очень дорогим металлом, поэтому ведутся настойчивые поиски неплатиновых катализаторов для окисления аммиака. Наиболее активные из них – окисные катализаторы: железохромовый, хромоникелевый, кобальт-никелевый и др. Поскольку степень превращения на таких катализаторах невысока, применяют двухступенчатые катализаторы, состоящие из платиновой сетки в качестве катализатора первой ступени и неплатинового слоя (например, железохромовый) – в качестве катализатора второй ступени. Толщина второго слоя 50...65 мм, он расположен на расстоянии 10...15 мм от платиновой сетки (рис. 6.5).

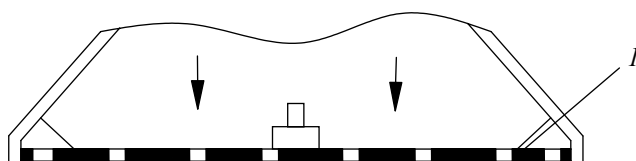


Рис. 6.5. Контактный аппарат с двухступенчатым катализатором:

1, 6 – дырчатые диски; 2 – корпус аппарата; 3 – платиновые сетки;
4 – слой неплатинового катализатора; 5 – слой керамических колец;
7 – штуцер для термопары

На платиновой сетке степень окисления аммиака составляет 85...90 %, общая степень окисления на комбинированном катализаторе достигает 97 %. Если процесс ведут только на платино-родиевой сетке, выход окиси азота составляет 97,5...98 %. Единновременные затраты на платину при использовании двухступенчатого катализатора сокращаются в три раза.

Окисление окиси азота. Реакция окисления окиси азота до двуокиси (6.16) – обратимая реакция, протекающая с уменьшением объема и сопровождаемая выделением тепла, поэтому понижение температуры нитрозных газов и повышение давления будет сдвигать равновесие реакции вправо, т.е. в сторону образования NO_2 .

Константа равновесия этой реакции

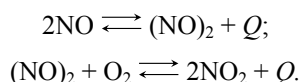
$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}} \quad (6.22)$$

сильно зависит от температуры.

В нитрозных газах, выходящих из реактора окисления аммиака при температуре около 800 °С, двуокись азота практически отсутствует (K_p мала). Чтобы перевести NO в NO_2 нитрозные газы следует охладить ниже 100 °С.

Скорость реакции (6.16) уменьшается при повышении температуры, таким образом, эта реакция представляет собой исключение из общего правила, из которого следует, что обычно при повышении температуры скорость реакции увеличивается.

В соответствии с одним из наиболее распространенных механизмов этого процесса окисление NO в NO_2 проходит через образование промежуточного продукта – димера окиси азота:



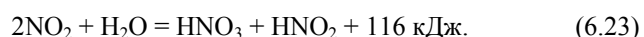
Скорость реакции окисления NO в NO_2 – самая медленная в процессе производства азотной кислоты, она и определяет скорость всего процесса.

При охлаждении происходит полимеризация NO_2 :

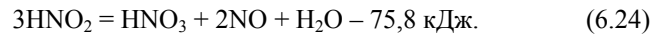


Скорость полимеризации NO_2 очень высока, поэтому в любой момент времени соотношение NO_2 : N_2O_4 определяется условиями равновесия, так как оно устанавливается практически мгновенно.

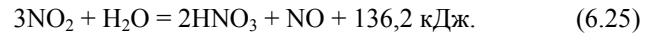
Абсорбция двуокиси азота. Двуокись азота взаимодействует с водой с образованием азотной и азотистой кислот:



Азотистая кислота неустойчива и разлагается:



Суммарное уравнение абсорбции двуокиси азота можно записать в виде



Механизм образования азотной кислоты из двуокиси азота при абсорбции ее водой, а затем разбавленной азотной кислотой (по мере ее образования) можно представить следующим образом: двуокись азота диффундирует через пограничный слой газа к поверхности жидкости и абсорбируется ею. При этом NO_2 взаимодействует с водой [реакция (6.23)]. По сравнению с диффузией NO_2 эта реакция протекает быстро. Азотистая кислота разлагается по реакции (6.24) сравнительно медленно. Образующаяся при этом окись азота плохо растворима в водных растворах азотной кислоты, поэтому она выделяется в газовую фазу, где окисляется кислородом.

6.2.3. Технологическая схема производства разбавленной азотной кислоты

Технологическая схема производства азотной кислоты при атмосферном давлении приведена на рис. 6.6.

Воздух поступает через заборную трубу, проходит водяной скруббер 1 и суконный фильтр 2. Очищенный воздух и аммиак подаются в улитку вентилятора 3, где происходит их смешение. Полученная газовая смесь, содержащая 10...12 % NH_3 , вентилятором 3 направляется в картонный фильтр 4, а затем в конвертор (реактор) 5, в средней части которого размещены платино-родиевые сетки.

Степень окисления аммиака до окиси азота составляет примерно 97...98 %. Температура нитрозных газов на выходе из конвертора 800 °С. Конвертор монтируют непосредственно на котле-утилизаторе 6, в котором получают пар давлением до 4 МПа при температуре 450 °С. Температура газов после котла-утилизатора составляет около 160 °С; дальнейшее охлаждение газов осуществляется в водяных холодильниках 7 и 8. Здесь же происходит частичная конденсация водяных паров и окисление окиси азота до двуокиси азота. Степень окисления NO в холодильнике 7 незначительная, поэтому в нем получается кислота, содержащая около 5 % HNO_3 ; в холодильнике 8 степень окисления NO более высокая, и в нем конденсируется кислота концентрацией до 30 % HNO_3 .

Охлажденный газ вентилятором 9 направляется в абсорбционную систему, состоящую из шести-восьми полых башен 10 (на рисунке показаны четыре башни), орошаемых азотной кислотой. В объеме этих башен продолжается процесс окисления NO до NO_2 ; одновременно NO_2 абсорбируется азотной кислотой и вступает во взаимодействие с водой, имеющейся в азотной кислоте.

Для окончательного поглощения NO_2 в последнюю по ходу газа башню подают воду; образующуюся азотную кислоту направляют последовательно противотоком газу от последней башни к первым. Продукционная кислота выводится из второй башни, ее концентрация 45...50 %. Степень абсорбции нитрозных газов составляет 92...94 %.

Скорость реакции окисления NO мала. Кроме того, по мере снижения концентрации окислов азота эта скорость уменьшается еще более к концу процесса, поэтому для увеличения степени окисления окиси азота и степени абсорбции газов необходимо существенно увеличить время процесса, что достигается при введении большого числа абсорбционных башен.

После абсорбционных башен газ направляют в окислительную башню 11 для полного окисления NO в NO₂, а затем в башни щелочной абсорбции 12, орошаемые водным раствором соды. Окислы азота (NO и NO₂) абсорбируются содовым раствором с образованием солей:



Получаемые растворы нитрата и нитрита натрия выводят из первой по ходу газа башни для дальнейшей переработки. На некоторых заводах щелочные башни орошаются известковым молоком, при этом получают растворы нитрита и нитрата кальция.

Применение для окисления аммиака воздуха, обогащенного кислородом, или чистого кислорода позволяет получать нитрозные газы с повышенным содержанием окиси азота и соответственно увеличить скорость последующей реакции окисления NO в NO₂ и всего процесса в целом.

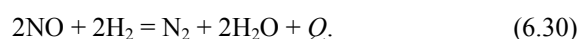
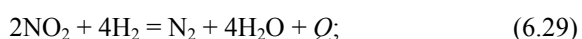
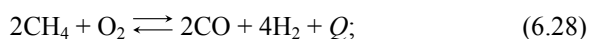
Технологическая схема производства азотной кислоты под давлением (рис. 6.7) существенно отличается от схемы на рис. 6.8. Атмосферный воздух засасывается через фильтр 1 турбокомпрессором первой ступени 2 и сжимается до 0,2...0,35 МПа; вследствие сжатия воздух нагревается до 175 °С. После охлаждения до 30...45 °С в холодильнике 3 воздух поступает в турбокомпрессор второй ступени 4, где он сжимается и нагревается до 125...135 °С. Дальнейший подогрев воздуха до 270 °С происходит в подогревателе 8 за счет тепла горячих нитрозных газов, выходящих из конвертора; горячий воздух поступает далее в смеситель 9.

Аммиак под давлением 1,0...1,2 МПа нагревается до 150 °С в подогревателе 10 водяным паром и поступает в смеситель 9, где смешивается с воздухом. Полученная аммиачно-воздушная смесь, содержащая 10...12 % NH₃, фильтруется в поролитовом фильтре 11 и поступает в конвертор 12, где на платино-родиевом катализаторе при температуре 890...900 °С аммиак окисляется до окиси азота. Тепло отходящих газов используется в котел-утилизаторе 13 для получения пара, при этом газы охлаждаются до 260 °С.

Далее газы проходят фильтр для улавливания платины, расположенный в верхней части пустого сосуда 14. В сосуде 14 происходит окисление NO до NO₂ (степень окисления 80 %), в результате этого газовая смесь разогревается до 300...310 °С и поступает в подогреватель воздуха 5, где охлаждается до 175 °С. Дальнейшее использование тепла нитрозных газов становится невыгодным, поэтому они охлаждаются водой в холодильнике 16 до 50...55 °С. Одновременно с охлаждением газа в холодильнике 16 происходит конденсация паров воды и образование азотной кислоты в результате взаимодействия воды с двуокисью азота. Концентрация кислоты не превышает 52 %, выход составляет около 50 % всей производительности установки.

Из холодильника 15 нитрозные газы поступают в абсорбционную колонну 16 с ситчатыми тарелками, где NO₂ поглощается водой с образованием азотной кислоты (концентрация до 55 %). На тарелках колонны 16 уложены змеевики (холодильные элементы), по которым циркулирует вода для отвода тепла, выделяющегося в процессе образования азотной кислоты.

Для очистки отходящих газов от окислов азота их подогревают до 370...420 °С, добавляют к ним небольшое количество природного газа и направляют в конвертор (реактор) 17. Здесь в присутствии палладиевого катализатора протекают следующие реакции:



Так как эти реакции идут с выделением тепла, то температура газов повышается до 700...730 °С. Эти газы поступают под давлением 0,5...0,6 МПа в турбину 5, которая приводит в движение турбокомпрессоры 2 и 4, сжимающие воздух, после чего газы при температуре около 400 °С поступают в котел-утилизатор 18, в котором получают пар низкого давления.

Турбокомпрессоры первой и второй ступеней 2 и 4, а также газовая турбина 5 представляют собой единый агрегат; турбина первой ступени 2 и газовая турбина 5 находятся на общем валу и соединены редуктором 6 с турбиной второй ступени 4 и электромотором 7. Такой агрегат позволяет использовать основную часть энергии, затраченную на сжатие воздуха, и таким образом значительно снизить расход электроэнергии.

6.2.4. Концентрирование азотной кислоты

Концентрирование разбавленной азотной кислоты осуществляется в тарельчатых барботажных колоннах или в колоннах с насадкой из колец. Так как путем упаривания воды из разбавленных растворов HNO₃ можно получить азотную кислоту концентрацией не более 68,4 % HNO₃, процесс концентрирования ведут в присутствии концентрированной серной кислоты – хорошего водоотнимающего средства.

Серная кислота связывает воду, содержащуюся в разбавленной азотной кислоте, образуя гидраты серной кислоты, кипящие при температуре, более высокой, чем 100 %-ная HNO_3 . Поэтому можно подобрать условия, при которых в процессе нагревания смеси, содержащей азотную и серную кислоты, в парах будет содержаться почти исключительно азотная кислота.

Схема установки для концентрирования разбавленной азотной кислоты приведена на рис. 6.8. Разбавленную азотную кислоту в виде двух потоков направляют в колонну концентрирования. Один из потоков вначале поступает в испаритель, где азотная кислота испаряется. Образующиеся пары подаются на десятую тарелку барботажной концентрационной колонны 2. Второй поток разбавленной азотной кислоты направляется непосредственно в колонну (минуя испаритель) на тарелки, расположенные несколько выше ввода в колонну паров из испарителя 1. Концентрированная серная кислота (92...94 %) подается на одну из верхних тарелок колонны 2. Для нагревания смеси в нижнюю часть колонны вводят острый пар (около 250 °С).

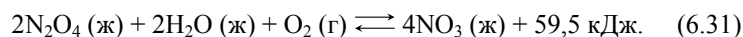
Пары азотной кислоты с незначительным содержанием паров воды и окислов азота, образовавшихся в результате разложения азотной кислоты, направляются из колонны в холодильник-конденсатор 3, где азотная кислота конденсируется, а нитрозные газы (окислы азота) идут на дальнейшее улавливание. Часть окислов азота растворяется в азотной кислоте, поэтому из конденсатора она возвращается на верхние тарелки колонны, где продувается, и затем отводится в качестве продукционной после охлаждения в холодильнике 4.

Отработанная разбавленная серная кислота (68 %) с нижней части колонны поступает без охлаждения непосредственно на упаривание до 92...94 % H_2SO_4 . Расход серной кислоты составляет 3...4 т на 1 т азотной кислоты.

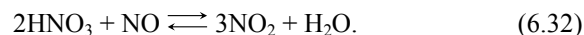
Материалом для изготовления колонны служит кислотоупорный чугун (ферросилид), содержащий 14...18 % кремния. Он устойчив при повышенных температурах к действию смеси серной и азотной кислот.

6.2.5. Прямой синтез концентрированной азотной кислоты

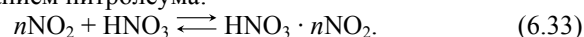
Прямой синтез концентрированной азотной кислоты состоит в том, что жидкая четырехокись азота взаимодействует с водой в присутствии газообразного кислорода под давлением 5 МПа:



Наиболее сложным в этом процессе является получение жидкой четырехокиси азота: вначале из нитрозных газов выделяют избыточную влагу, для этого газы охлаждают от 200 до 40 °С. Затем окисляют содержащуюся в нитрозных газах NO до NO_2 вначале кислородом воздуха в газовой фазе, а затем концентрированной азотной кислотой:



После этого из нитрозных газов выделяют NO_2 охлаждением газов до минус 15 – минус 20 °С (под давлением не ниже 0,5 МПа) либо до минус 10 °С и поглощением двуокиси азота концентрированной азотной кислотой (97...98 % HNO_3), в которой NO_2 растворяется с образованием нитролеума:



Если в нитрозных газах присутствует 10...11 % окислов азота, получают нитролеум, содержащий до 25 % NO_2 . При нагревании такого нитролеума до 80 °С получают газообразную двуокись азота, которая отделяется от азотной кислоты, а затем конденсируется и полимеризуется.

В заводских условиях конденсацию обычно осуществляют в двух последовательно соединенных холодильниках: в первом из них охлаждение производится водой, в во втором (до минус 8 °С) – рассолом $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Таким образом, принципиальная схема производства концентрированной азотной кислоты методом прямого синтеза из нитрозных газов, получаемых окислением аммиака воздухом, состоит в следующем (рис. 6.9). После реактора окисления аммиака горячие нитрозные газы вначале охлаждаются в котле-утилизаторе, затем в скоростном холодильнике до 34...40 °С (операция 1). Затем слабо охлажденные нитрозные газы поступают в газовый холодильник, где происходит дальнейшее охлаждение нитрозных газов и выделение избыточной влаги (в виде 30 %-ной HNO_3 , операция 2). Для окисления NO нитрозные газы поступают в две последовательно включенные окислительные башни (операция 3). Дальнейшее окисление NO проводят 98 %-ной азотной кислотой. При этом количество кислоты должно быть таким, чтобы отходящая кислота содержала не более 75 % HNO_3 (операция 4).

Окисленные нитрозные газы охлаждаются рассолом в трубчатом холодильнике до минус 10 °С (операция 5) и поступают в башню с насадкой на поглощение 98 %-ной HNO_3 (операция 6). Раствор азотной кислоты, насыщенный NO_2 , отводится в отбелочную колонку, где при нагревании раствора из него отгоняют чистую двуокись азота (операция 8). Отходящие газы направляются в башню, орошаемую разбавленной азотной кислотой и водой для выделения из них окислов азота (операция 7).

Чистая двуокись азота по выходе из отбелочной колонны охлаждается водой до 40 °С в холодильнике (операция 9), а затем рассолом до минус 8 °С (операция 10). Образующаяся при этом жидкая N_2O_4 направляется в смеситель; сюда подается 60 и 75 %-ная азотная кислота (операция 11). Полученная смесь поступает затем в автоклав, где N_2O_4 взаимодействует с кислородом под давлением 4...5 МПа (операция 12). Полученная в автоклаве кислота содержит около 25 % избыточной N_2O_4 ; ее выделяют нагреванием и возвращают в процесс, а 98 %-ная HNO_3 выводится как готовый продукт.

6.2.6. Техничко-экономические показатели

В табл. 6.1 приведены расходные коэффициенты в производстве азотной кислоты, отнесенные к 1 т 100 %-ной кислоты.

6.1. Расходные коэффициенты производства азотной кислоты (на 1 т 100 %-ной кислоты)

Компоненты	Система под давлением	
	атмосферным	повышенным
Аммиак, т	0,288	0,290
Электроэнергия, кВт·ч	120	10
Платина, г	0,05	0,16
Охлаждающая вода, м ³	150	150
Очищенная вода, м ³	1,9	2,7
Природный газ, м ³	Нет	132
Отходы пара (побочный продукт), ГДж	1,97	5,53

На экономические показатели процесса большое влияние оказывает давление, так как при увеличении давления уменьшается объем аппаратуры, повышается интенсивность процесса и снижается расход металла по системе в целом. Однако при этом уменьшается степень окисления аммиака и возрастает расход платины. В установках, работающих под давлением, увеличивается выход пара (побочного продукта), что существенно снижает энергетические затраты и себестоимость азотной кислоты.

Себестоимость одной тонны концентрированной азотной кислоты, получаемой методом прямого синтеза из окислов азота, примерно на 15 % выше себестоимости кислоты, получаемой концентрированием.

7. Производство серной кислоты

7.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Серная кислота принадлежит к числу сильных кислот и является самой дешевой из них (она более чем в два раза дешевле азотной и соляной). Серная кислота удобна для использования, она не дымит, не имеет запаха, при комнатной температуре находится в жидком состоянии и в концентрированном виде не разрушает черные металлы. Этими достоинствами объясняется широкое распространение серной кислоты. Мировое производство серной кислоты превышает 100 млн. т в год; это больше, чем вырабатывается азотной, соляной, уксусной и других кислот вместе взятых.

Подобно хлебу в нашем пищевом рынке, серная кислота является самым необходимым и самым дешевым химическим продуктом, поэтому ее часто называют «хлебом» химии.

Серная кислота применяется в производстве самых разнообразных веществ: минеральных солей и кислот, всевозможных органических соединений, красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ и т.д. Особенно большое количество серной кислоты потребляется в производстве минеральных удобрений (около 40 %).

Безводная 100 %-ная серная кислота (моногидрат) представляет собой тяжелую, маслянистую и бесцветную жидкость, которая смешивается с водой во всех соотношениях с выделением большого количества тепла.

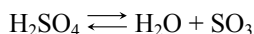
Плотность H_2SO_4 при 20 °C равна 1,83 г/см³, температура кипения 286 °C, температура замерзания 10,5 °C.

Серную кислоту, в которой растворено избыточное количество серного ангидрида SO_3 , называют олеумом $H_2SO_4 \cdot nSO_3$.

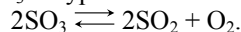
Температура кристаллизации серной кислоты зависит от ее концентрации. Кривая, характеризующая зависимость температуры кристаллизации серной кислоты от ее концентрации, имеет максимумы, соответствующие определенным соединениям серной кислоты и воды. Аналогичная кривая имеется и для системы $H_2SO_4 \cdot nSO_3$.

Температура кипения серной кислоты также зависит от ее концентрации. При этом состав пара жидкой и паровой фаз неодинаковый.

Пары серной кислоты при повышении температуры диссоциируют



и при температурах выше 400 °С основное количество H_2SO_4 находится в диссоциированном состоянии. Дальнейшее нагревание вызывает диссоциацию SO_3 по уравнению

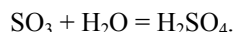
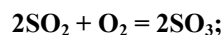


При температуре выше 1000 °С серный ангидрид диссоциирует почти полностью. Степень диссоциации меняется при изменении давления.

Техническая серная кислота слегка окрашена примесями в темный цвет вследствие обугливания органических веществ, которые попадают в нее с пылью.

7.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Исходным веществом для производства серной кислоты служит сернистый ангидрид SO_2 , который получают обжигом различного серосодержащего сырья. Переработка сернистого ангидрида в серную кислоту заключается в его окислении и присоединении воды:



Скорость взаимодействия сернистого ангидрида с кислородом в обычных условиях очень мала. Поэтому в промышленности эту реакцию проводят либо в присутствии катализатора – контактный метод производства серной кислоты, – или же в качестве окислителя (передатчика кислорода) применяют нитрозу – нитрозный метод производства серной кислоты.

Основным сырьем для получения сернистого ангидрида и, следовательно, серной кислоты являются флотационный колчедан, содержащий пирит FeS_2 , элементарная сера (S) и отходящие газы цветной металлургии, содержащие SO_2 . Из флотационного колчедана получают 45 % серной кислоты, из серы – 25 %, из отходящих газов – 25 % и из разного сырья – 5 %.

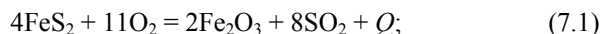
На практике для окисления сернистого ангидрида используют контактный метод, по этому методу получают 85 % всей серной кислоты.

7.3. ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ КОНТАКТНЫМ МЕТОДОМ ИЗ ФЛОТАЦИОННОГО КОЛЧЕДАНА

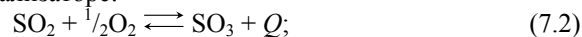
7.3.1. Химическая и принципиальная схемы производства

Химическая схема включает три основных химических процесса:

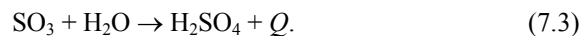
1) окисление пирита кислородом воздуха, т.е. получение сернистого ангидрида:



2) окисление сернистого ангидрида в серный ангидрид на катализаторе:



3) соединение серного ангидрида с водой и образование серной кислоты абсорбцией серного ангидрида:



Принципиальная схема производства серной кислоты из флотационного колчедана является схемой с открытой цепью, т.е. проточной, когда газ последовательно проходит все аппараты; схема включает семь операций (рис. 7.1). Операция 1 – обжиг сырья, в процессе обжига содержащийся в флотационном колчедане пирит вступает во взаимодействие с кислородом воздуха по реакции (7.1). В результате образуется сернистый ангидрид, содержащий 12...15 % SO_2 , и огарок Fe_2O_3 . Сернистый ангидрид охлаждают с использованием тепла для получения пара (операция 2), а затем освобождают от пыли (операция 3) и подвергают специальной очистке (операция 4 – газ охлаждают, промывают, сушат). Очищенный сернистый ангидрид нагревают теплом отходящих газов (операция 5) и в присутствии катализатора окисляют до серного ангидрида по реакции (7.2) (операция 6). После катализатора газ охлаждают (операция 5) и направляют на выделение серного ангидрида абсорбцией 98,3 %-ной серной кислотой (операция 7), при этом серный ангидрид соединяется с водой (избыток ее имеется в серной кислоте) по реакции (7.3). Образующуюся серную кислоту выводят из процесса в качестве готового продукта.

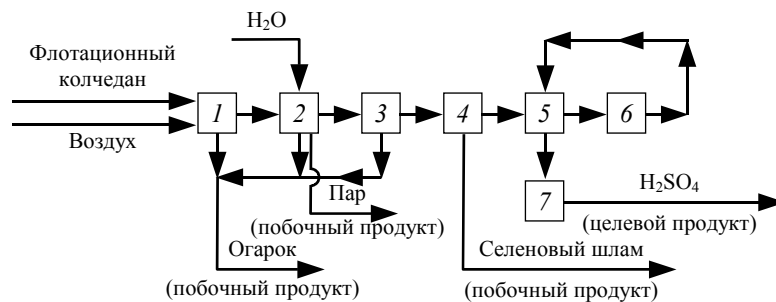


Рис. 7.1. Принципиальная схема производства серной кислоты контактным методом:

- 1 – обжиг флотационного колчедана и получение обжигового газа;
 2 – охлаждение газа в котле-утилизаторе; 3 – очистка газа от пыли;
 4 – промывка и осушка газа; 5 – подогрев газа; 6 – окисление сернистого ангидрида в серный на катализаторе; 7 – абсорбция серного ангидрида и образование серной кислоты

7.3.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ ПРОИЗВОДСТВА

Из принципиальной схемы видно, что производство серной кислоты контактным методом из флотационного колчедана можно разделить на четыре основные стадии: получение сернистого ангидрида, очистка газа от примесей, окисление сернистого ангидрида на катализаторе, абсорбция серного ангидрида.

Получение сернистого ангидрида. Флотационный колчедан содержит кроме пирита сульфиды других металлов, небольшое количество мышьяка, селена и другие примеси.

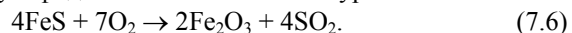
При нагревании флотационного колчедана до 500 °С происходит диссоциация пирита на сульфид железа (сернистое железо) и серу:



При этом сера быстро сгорает в газовой фазе:



При дальнейшем повышении температуры сульфид железа окисляется по уравнению



При обжиге флотационного колчедана одновременно с окислением пирита происходит также окисление содержащихся в нем сульфидов других металлов, а мышьяк и селен образуют газообразные окислы (As_2O_3 и SeO_2), попадающие в состав обжигового газа; в состав этого газа входит также влага колчедана. Окислы железа, неокисленное сернистое железо, а также инертные примеси флотационного колчедана составляют огарок. В огарке остается от 0,5 до 2 % серы.

Для обжига флотационного колчедана применяются печи различных конструкций: механические печи, печи пылевидного обжига и печи со взвешенным (кипящим) слоем флотационного колчедана.

В механических печах пиритный концентрат находится на нескольких подах и сгорает по мере перемещения его гребками с одного пода на другой. В печах пылевидного обжига частицы пиритного концентрата сгорают во время падения в полой камере. В печах обжига в кипящем слое частицы пиритного концентрата поддерживаются во взвешенном (псевдооживленном) состоянии поступающим снизу воздухом и сгорают при интенсивном перемешивании.

Механические полочные печи и печи пылевидного обжига малоинтенсивны, поэтому в новых серноокислотных цехах устанавливают, главным образом, печи кипящего слоя (КС). В связи с этим приведем данные об обжиге флотационного колчедана в печах КС.

Обжиг пирита – гетерогенный процесс. Он может быть описан с достаточной степенью точности с помощью модели частицы с невзаимодействующим ядром. В зависимости от условий обжига каждая из стадий, составляющих эту модель (кинетика, внешняя и внутренняя диффузии), могут лимитировать процесс. В соответствии с установленными ранее зависимостями процесс обжига ускоряется при повышении температуры, увеличении концентрации кислорода, уменьшении размера частиц и увеличении интенсивности перемешивания флотационного колчедана с воздухом.

Скорость процесса обжига пирита FeS_2 определяется скоростью окисления односернистого железа FeS по реакции (7.6), так как разложение пирита по реакции (7.4) и окисление серы по реакции (7.5) протекают со значительно большей скоростью, чем окисление FeS .

Поэтому влияние различных факторов на скорость горения пирита исследуют на реакции окисления FeS . Результаты исследований, проведенных в условиях, близких к производственным, показывают, что при низкой температуре процесс обжига пирита в кипящем слое протекает в кинетической области, а при высокой температуре – в диффузионной области (рис. 7.2).

Из рис. 7.2 следует, что энергия активации процесса в соответствии с уравнением Аррениуса составляет: в кинетической области $E_k = 295$, в переходной области $E_n = 152$, а в диффузионной области $E_d = 17,5$ кДж·моль⁻¹.

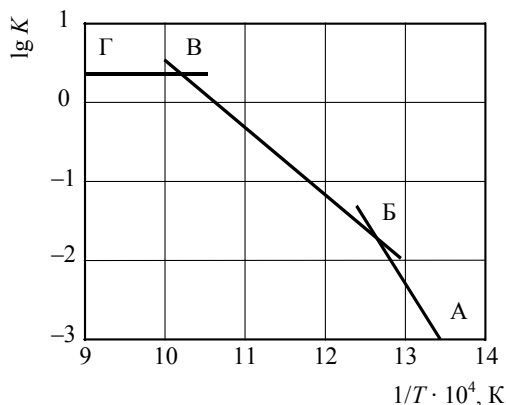


Рис. 7.2. Зависимость константы скорости реакции ($\lg k$) от температуры ($1/T$) для процесса горения односернистого железа в кипящем слое (степень выгорания 50 %):

АВ – кинетическая область; ВВ – переходная область;
ВГ – диффузионная область

Процесс обжига флотационного колчедана в печах КС ведут при температуре около 800 °С ($1/T \cdot 10^{-4} = 9,5$), поэтому, в соответствии с данными рис. 7.2, процесс протекает в диффузионной области. Следовательно, для интенсификации процесса целесообразно повышать скорость газового потока в кипящем слое флотационного колчедана. Однако возможности для использования этого мощного фактора интенсификации ограничены тем, что в печи КС поддерживается такая скорость газа, при которой частицы находятся во взвешенном состоянии. Увеличение скорости потока приводит к выносу частиц из печи, поэтому интенсивность печи КС зависит также от размера частиц флотационного колчедана: чем крупнее частицы, тем большую скорость газового потока можно допустить в печи и тем интенсивнее будет процесс обжига. Однако при увеличении размера частиц уменьшается их общая поверхность (в единице объема), что снижает интенсивность процесса. Поэтому при расчете оптимальных условий процесса обжига флотационного колчедана следует учитывать его дисперсный состав.

Благодаря интенсивному перемешиванию частиц колчедана воздухом процесс окисления пирита протекает в печи КС (рис. 7.3) с большой скоростью. Для снижения температуры в кипящем слое размещают охлаждающие элементы, в которые либо подается вода и при этом образуется пар, либо подается пар и образуется перегретый пар.

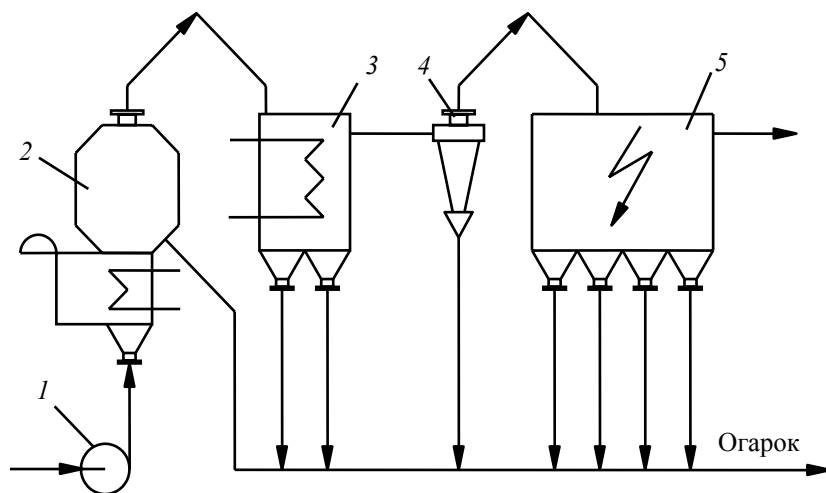


Рис. 7.3. Схема печного отделения производства серной кислоты:

1 – нагнетатель; 2 – печь КС; 3 – котел-утилизатор; 4 – циклон;
5 – сухой электрофильтр

Состав газа, получаемого при обжиге флотационного колчедана в печах КС, зависит от состава сырья и режима работы печи: SO_2 – 13,8 %, SO_3 – 0,1 %, O_2 – 2,0 %, N_2 – 79,0 %, H_2O – 5,1 %.

Содержание As, Se и F в газе колеблется в широких пределах в зависимости от содержания их в сырье и режима обжига, в среднем оно составляет (в мг/м³): As – 50, Se – 25 и F – 15.

На выходе из печи КС в газе содержится до 300 г·м⁻³ пыли. Наличие пыли в газе, поступающем на катализатор, недопустимо, так как пыль засоряет аппаратуру, загрязняет кислоту и снижает активность катализатора. Очистка газа от пыли осуществляется в два этапа.

После котла-утилизатора газ поступает в циклон, где осаждаются основная часть пыли (содержание пыли в газе снижается до 10...20 г/м³). Из циклона газ направляют в сухой электрофильтр, состоящий из четырех последовательных секций (ступеней). В сухом электрофильтре достигается высокая степень очистки газа – в нем остается пыли 0,05...0,1 г/м³.

Очистка обжигового газа. После выделения пыли обжиговый газ подвергается специальной очистке для удаления примесей, присутствие которых недопустимо в газе, поступающем на катализатор, так как они снижают его активность, – это остатки пыли, мышьяк, фтор и др. Одновременно из газа извлекают и такие ценные примеси, как селен, теллур и др.

Такая очистка газа проводится в башнях с насадкой и в полых башнях (рис. 7.4), орошаемых серной кислотой различной концентрации.

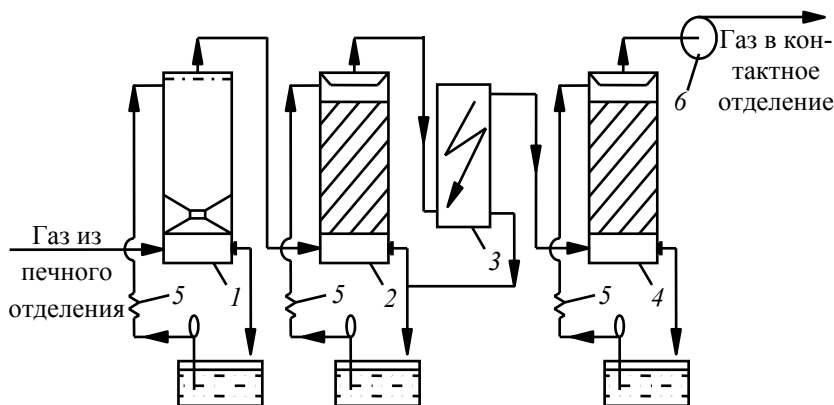


Рис. 7.4. Схема очистного отделения:

1, 2 – промывные башни; 3 – мокрый электрофильтр; 4 – сушильная башня; 5 – холодильник кислоты; 6 – вытяжной вентилятор

Обжиговый газ направляется в первую промывную полую башню 1, в верхней части которой разбрызгивается 50 %-ная серная кислота; затем газ проходит вторую промывную башню с насадкой, орошаемой 10...20 %-ной серной кислотой. В результате соприкосновения газа с кислотой он охлаждается, при этом из него выделяются остатки пыли, соединения мышьяка и селена, а также серный ангидрид и некоторые другие примеси. Однако при охлаждении часть серного ангидрида образует пары серной кислоты, которые конденсируются в объеме в виде мельчайших капелек кислоты (туман). Для выделения этого тумана газ направляют в мокрые электрофильтры (рис. 7.4), а затем в сушильные башни для выделения влаги. Во второй промывной башне газ практически полностью насыщается парами воды, поэтому содержание водяных паров в газе, поступающем в сушильные башни, велико и оно тем больше, чем выше температура газа во второй промывной башне и ниже концентрация кислоты, орошающей эту башню.

Сушка газа производится в насадочной (скрубберной) башне (рис. 7.4), где пары воды абсорбируются 93...95 %-ной серной кислотой, орошающей эти башни. Содержание влаги в газе, выходящем из сушильных башен, не должно превышать 0,01 % (об.) (0,08 г/м³).

Процесс осушки газа рассчитывают по уравнению, которое для практических расчетов имеет вид

$$Q = KF\Delta p, \quad (7.7)$$

где Q – масса паров воды, поглощаемых из газа (скорость процесса); K – коэффициент массопередачи; F – поверхность соприкосновения фаз (поверхность насадки); Δp – среднелогарифмическая разность давлений паров воды в начале и в конце процесса (движущая сила процесса).

Коэффициент массопередачи определяют по уравнению

$$K = K_0\omega^m,$$

где ω – фиктивная скорость газа в башне (без учета в ней насадки); K_0 – константа, численно равная K при $m = 1$; m – коэффициент, равный 0,5 при ламинарном потоке и 0,8 при турбулентном потоке.

Окисление сернистого ангидрида на катализаторе. Окисление сернистого ангидрида проводится в присутствии ванадиевого катализатора.

Основные характеристики реакции окисления описываются следующими уравнениями:

- тепловой эффект в интервале 400...700 °С (в кДж·моль⁻¹)

$$Q = 101420 - 9,6T; \quad (7.8)$$

- константа равновесия

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^*}{p_{\text{SO}_2}^* (p_{\text{SO}_3}^*)^{0,5}}, \quad (7.9)$$

где значения K_p в интервале 390...650 °С можно определить по уравнению

$$K_p = \frac{A}{T} + B = \frac{4905,5}{T} - 4,6455; \quad (7.10)$$

- равновесная степень превращения

$$X^* = \frac{p_{\text{SO}_3}^*}{p_{\text{SO}_2}^* + p_{\text{O}_2}^*}, \quad (7.11)$$

где $p_{\text{SO}_2}^*$, $p_{\text{SO}_3}^*$, $p_{\text{O}_2}^*$ – равновесные парциальные давления SO_2 , SO_3 , O_2 .

Из уравнения (7.9) следует

$$X^* = \frac{1}{\frac{1}{K_p \sqrt{p_{\text{O}_2}^*}} + 1} = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1}{p_{\text{O}_2}^*}}}. \quad (7.12)$$

Для окисления SO_2 применяются два типа ванадиевой контактной массы (катализатора) – БАВ и СВД. В состав контактной массы БАВ входит барий, алюминий, ванадий, в состав контактной массы СВД входит сульфованадат на диатолите. Контактную массу формуют, придавая ей вид таблеток, гранул и т.д. (рис. 7.5).

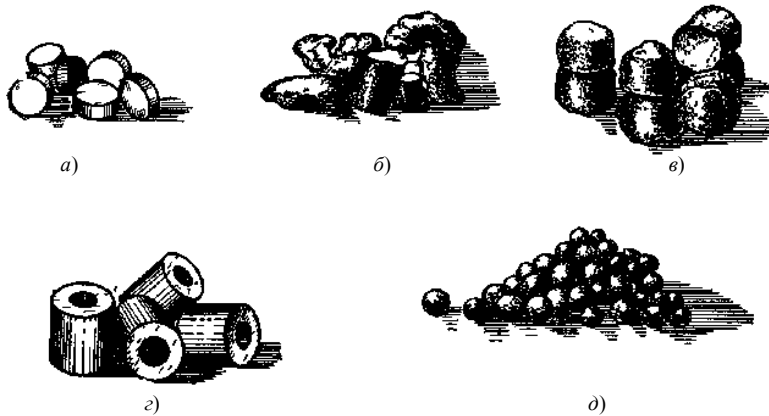


Рис. 7.5. Формы контактной массы:

a – таблетки; *б*, *в* – гранулы; *г* – кольца; *д* – гранулы для кипящего слоя

В соответствии с ГОСТ каталитическая активность массы БАВ в стандартных условиях (485 °С и объемная скорость $S = 4000 \text{ ч}^{-1}$) должна обеспечивать степень превращения не менее 86 %. Средний диаметр гранул массы БАВ равен 5 мм, длина 7...15 мм.

Скорость реакции окисления SO_2 в SO_3 на ванадиевом катализаторе (в неподвижном слое) определяется уравнением Борескова:

$$r = \frac{dX}{d\tau} = \frac{k}{a} \left(\frac{X^* - X}{X} \right)^{0,8} \left(b - \frac{aX}{2} \right) \frac{273}{T}, \quad (7.13)$$

где X – степень превращения, доли единицы; τ – время контакта, с; k – константа скорости реакции, $\text{с}^{-1} \text{ атм}^{-1}$; a – начальная концентрация сернистого ангидрида, доли единицы; b – начальная концентрация O_2 , доли единицы.

Имеются и другие, более точные, но сложные уравнения.

При осуществлении процесса в неподвижном слое катализатора применяют контактные аппараты, в которых газ охлаждается в теплообменниках, вмонтированных внутри контактного аппарата, в выносных теплообменниках или с помощью поддува холодного газа.

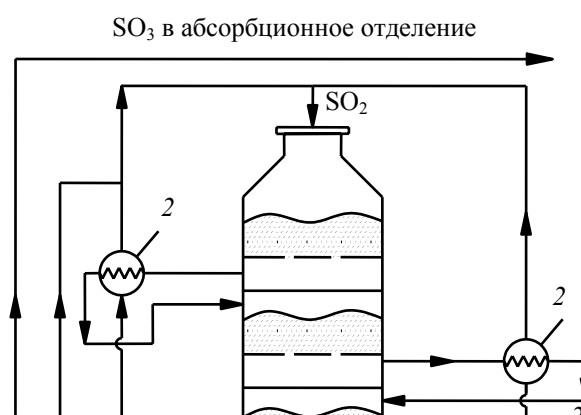


Рис. 7.6. Схема контактного отделения производства серной кислоты:

1 – нагнетатель; 2 – теплообменники; 3 – контактный аппарат

Контактные аппараты с выносными теплообменниками просты, удобны для регулирования процесса и позволяют использовать тепло реакции, поэтому в последние годы контактные отделения сернокислотных установок оборудуются преимущественно такими контактными аппаратами (рис. 7.6). Число слоев катализатора в аппаратах с промежуточным теплообменом от трех до пяти. В четырехслойном контактном аппарате с промежуточным теплообменом, который наиболее часто применяется в промышленности фактическая степень превращения составляет 0,97...0,98.

В контактном аппарате КС охлаждающие элементы (теплообменники) размещены в самом слое массы. Сюда направляют исходную, более холодную газовую смесь, воду или другой какой-либо хладагент. Контактные аппараты КС только начинают применяться в производстве серной кислоты.

Контактное отделение любой сернокислотной системы оборудуется подогревателем, контактными аппаратами и теплообменниками.

Абсорбция серного ангидрида. Последней стадией процесса производства серной кислоты контактным методом является извлечение серного ангидрида из газовой смеси и превращение его в серную кислоту. Этот процесс проводят в башне с насадкой. В нижнюю часть башни направляется газовая смесь, а на верхнюю часть насадки подается серная кислота, которая, стекая вниз, смачивает поверхность насадки (рис. 7.7). При соприкосновении газовой смеси с серной кислотой ангидрид абсорбируется ею, а затем взаимодействует с содержащейся в кислоте водой по реакции



В зависимости от количественного соотношения воды и серного ангидрида (значения m) получают серную кислоту различной концентрации. При $m = 1$ образуется моногидрат (100 %-ная серная кислота); при $m < 1$ образуется водный раствор кислоты, т.е. разбавленная серная кислота; при $m > 1$ образуется олеум $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ (где $n = m - 1$).

После абсорбции SO_3 газовая смесь вместе с непоглощенным серным ангидридом удаляется в атмосферу.

В сернокислотной промышленности принято называть кислоту, орошающую абсорбционную башню, моногидратом, несмотря на то, что содержание H_2SO_4 в ней менее 100 %, а башню – моногидратным абсорбером.

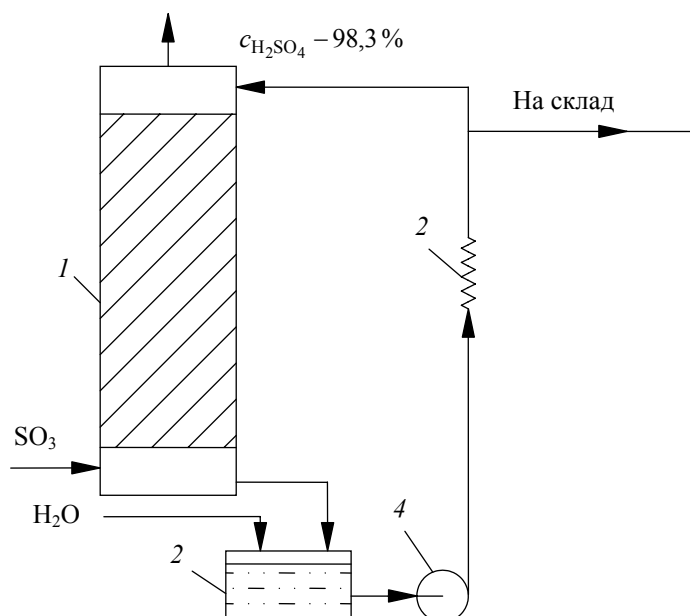


Рис. 7.7. Схема абсорбционного отделения производства серной кислоты:
 1 – абсорбер; 2 – сборник; 3 – холодильник; 4 – насос

В тех случаях, когда требуется обеспечить выпуск олеума, перед моногидратным абсорбером устанавливают олеумный абсорбер с соответствующей вспомогательной аппаратурой (сборником, холодильником, насосом). Олеумный абсорбер устроен примерно так же, как и моногидратный абсорбер, но орошается олеумом, содержащим 18,5...20 % SO_3 (изб). В олеумном абсорбере поглощается часть SO_3 (40...60 %), остальное количество абсорбируется в моногидратном абсорбере. По мере повышения концентрации олеума его разбавляют моногидратом, а накапливающийся избыток олеума отводят на склад.

Ввиду использования контактных серноокислотных установок большой единичной мощности количество SO_2 , выбрасываемого с отходящими газами, очень велико даже при пятислойном контактном аппарате, при $X = 98$ %. Поэтому для снижения концентрации SO_2 в отходящих газах их подвергают специальной химической очистке либо применяют двойное контактирование.

В основе процесса двойного контактирования лежит прием, когда увеличение выхода целевого продукта (в данном случае SO_3) достигается за счет вывода его из зоны реакции. Таким образом, двойное контактирование включает два этапа окисления SO_2 на катализаторе. На первом этапе процесса степень превращения составляет около 0,90.

Перед вторым этапом контактирования из газовой смеси выделяют серный ангидрид. В результате этого равновесие реакции сдвигается в сторону образования SO_3 , т.е. повышается равновесная степень превращения, что соответственно приводит к увеличению фактической степени превращения. При двойном контактировании фактическая степень превращения составляет 0,995...0,997.

Общая схема производства серной кислоты контактным методом из флотационного колчедана с окислением SO_2 на основе двойного контактирования показана на рис. 7.8. Из нагнетателя 10 газ проходит теплообменники 11 и поступает на первый, а затем на второй и третий слои контактной массы аппарата 7. После третьего слоя газ подают в промежуточный моногидратный абсорбер 13, а затем в теплообменник и в четвертый слой контактной массы. Охлажденный в теплообменнике газ проходит абсорбер 14 и далее выводится в атмосферу. Показатели работы различных промышленных установок по производству серной кислоты существенно различаются, они зависят от качества используемого сырья, мощности установки, совершенства технологического процесса и его аппаратного оформления, а также от многих других факторов.

7.4. ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ КОНТАКТНЫМ МЕТОДОМ ИЗ СЕРЫ

Процесс получения серной кислоты контактным методом из элементарной серы отличается от описанного процесса получения серной кислоты из флотационного колчедана тем, что сжигание серы производится в более простых печах и протекает легче, чем сжигание флотационного колчедана. Кроме того, поступающая на серноокислотные заводы элементарная сера представляет собой высококачественное сырье с малым содержанием примесей, сгорающее практически полностью. Получаемый при этом сернистый ангидрид содержит мало примесей, поэтому отпадает необходимость его очистки от пыли. Такой газ без промывки направляют непосредственно в контактное отделение (рис. 7.9). Окисление серного ангидрида на катализаторе и абсорбция серного ангидрида при работе на сере осуществляются так же, как и при работе на флотационном колчедане.

Одно из наиболее интересных направлений состоит в следующем. Поскольку на производство серной кислоты поступает очень чистая сера, а теплотворная способность серы достаточно высокая и составляет около $10000 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$, представляется возможным рассматривать ее как топливо и сжигать в тепловой турбине (генератор электроэнергии), а отходящие газы направлять для получения серной кислоты (рис. 7.10). Такое производство называется энерготехнологическим, так как одновременно с серной кислотой получают товарную электроэнергию.

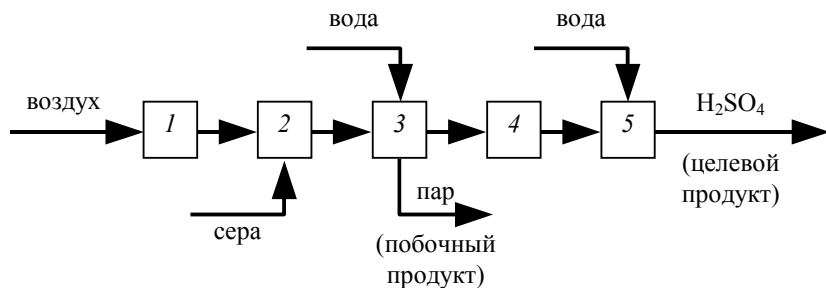


Рис. 7.9. Принципиальная схема производства серной кислоты контактным методом из серы:

1 – осушка воздуха; 2 – сжигание серы; 3 – охлаждение газа с использованием тепла; 4 – окисление SO_2 на катализаторе; 5 – абсорбция SO_3 и образование серной кислоты

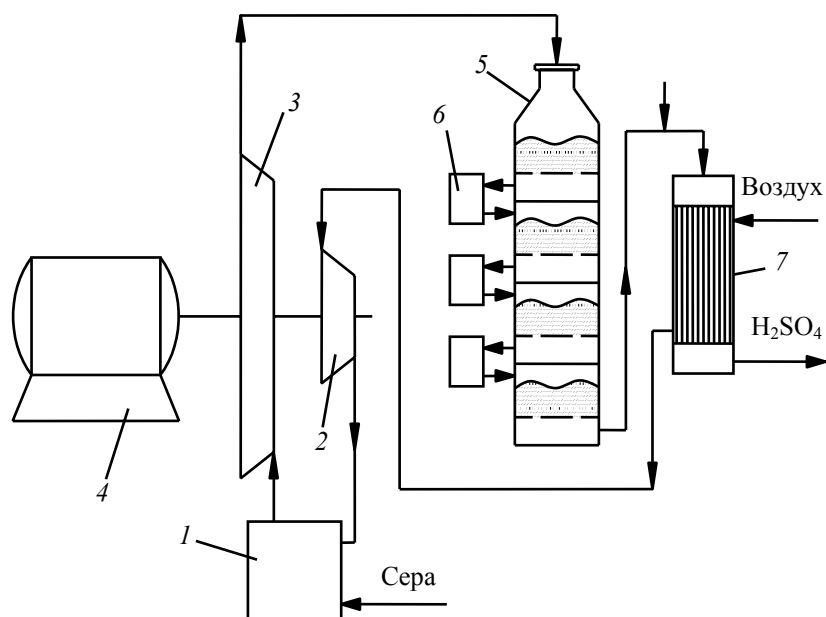


Рис. 7.10. Энерготехнологическая схема производства серной кислоты из серы:

1 – камера сжигания серы; 2 – воздушный компрессор; 3 – тепловая турбина; 4 – генератор электроэнергии; 5 – контактный аппарат; 6 – пароперегреватели; 7 – конденсатор

7.5. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Одним из наиболее эффективных мероприятий, обеспечивающих значительное улучшение технико-экономических показателей производства серной кислоты, является повышение давления процесса. Реакция окисления SO_2 протекает с уменьшением объема, поэтому при повышении давления равновесие будет сдвигаться вправо, т.е. в сторону образования SO_3 .

Следующее важное направление в усовершенствовании процесса производства серной кислоты состоит в замене воздуха, используемого для обжига сырья, кислородом или воздухом, обогащенным кислородом. Активным компонентом воздуха, в котором сжигается серосодержащее сырье, является кислород, но его в воздухе только 21 %, а азота, являющегося балластом, 79 %. Этот балласт приходится перекачивать через всю аппаратуру, в результате снижается производительность установок и увеличивается расход электроэнергии. Применение технического кислорода или воздуха, обогащенного кислородом, позволяет резко увеличить интенсивность процесса (примерно в 4–5 раз).

8. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ

8.1. СЫРАЯ НЕФТЬ И ЕЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Сырая нефть, которой практически всегда сопутствует природный газ, имеет самый различный состав, меняющийся не только от месторождения к месторождению, но и от скважины к скважине. Главными компонен-

тами нефти являются парафины (алканы), нафтены (циклоалканы) и ароматические углеводороды (в основном, гомологи бензола).

Первоначально сырые нефти подразделяли на парафиновые, нафтеновые (названные так по главным компонентам их легких фракций) и асфальтовые (названные так по главным компонентам их тяжелых фракций, имеющим высокий молекулярный вес и низкое содержание водорода). Более правильно различать парафиновые, ароматические и асфальтовые нефти, в каждой из которых присутствует переменное количество нафтенов. Вероятно, с химической точки зрения было бы удобнее классифицировать нефти как парафиновые, нафтеновые и ароматические в соответствии с природой преобладающих в их составе углеводородов. Однако следует иметь в виду, что многие соединения, содержащиеся в нефти, сочетают в своей молекуле сразу несколько структурных фрагментов, например циклическую систему и боковые алкильные группы или насыщенные кольца вместе с ароматическими.

Кроме того, сырая нефть обычно содержит небольшие количества органических соединений серы, азота и кислорода.

Перегонка сырой нефти приводит к ее первичному разделению на жидкие фракции, кипящие в широком температурном интервале. Приблизительный фракционный состав нефти приведен в табл. 8.1. Состав бензина прямой гонки в большинстве случаев соответствует составу сырой нефти, т.е. из высоконафтеновой нефти получается бензин с высоким содержанием нафтенов. Содержание ароматических углеводородов и нафтенов в прямогонном бензине (бензине, полученном перегонкой нефти, а не другими термическими или химическими методами ее переработки) зависит от пределов его выкипания. Этот вид бензина более принято называть (особенно в нефтехимической промышленности) нафтой; его конечная температура выкипания колеблется в пределах 160...190 °С (табл. 8.1).

8.1. Состав легкой нафты, полученной из нефти

Компоненты	Содержание, % по весу	Точка кипения, °С
Изобутан	0,1	-11,7
н-Бутан	0,4	-0,5
Изопентан	1,6	27,8
н-Пентан	1,8	36,1
2,2-Диметилбутан	0,2	49,7
Циклопентан	0,7	49,3
2,3-Диметилбутан	0,5	58,0
2-Метилпентан	2,0	60,3
3-Метилпентан	1,5	63,3
н-Гексан	2,5	68,7
Метилциклопентан	4,3	71,8
2,2-Диметилпентан	0,2	79,2
2,4-Диметилпентан	0,3	80,5
Циклогексан	3,8	80,7
3,3-Диметилпентан	0,1	86,1
1,1-Диметилциклопентан	0,7	87,8
2,3-Диметилпентан	1,8	89,8
2-Метилгексан		90,0
<i>цис</i> -1,3-Диметилциклопентан	1,7	91,7
3-Метилгексан	1,4	91,8
<i>транс</i> -1,3-Диметилциклопентан	1,5	90,7
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклопентан	2,4	91,9
3-Этилпентан	0,2	93,5
н-Гептан	2,2	98,4

<i>цис</i> -1,2-Диметилциклопентан	0,3	99,5
<i>Продолжение табл. 8.1</i>		
Компоненты	Содержание, % по весу	Точка кипения, °С
Метилциклогексан	8,9	100,9
1,1,3-Триметилциклопентан	0,9	104,9
2,2-Диметилгексан	0,1	106,8
Этилциклопентан	0,6	103,5
2,5-Диметилгексан	0,2	109,1
2,4-Диметилгексан	0,3	109,4
1- <i>транс</i> -2- <i>цис</i> -4-Триметилцикло-пентан	0,9	109,3
1- <i>транс</i> -2- <i>цис</i> -3-Триметилцикло-пентан	1,5	110,2
3,3-Диметилгексан		112,0
н-Октан	1,8	125,7
н-Нонан	1,5	150,8
Другие парафины C ₈	4,4	
Другие парафины C ₉	5,8	
Другие парафины C ₁₀	2,1	
Другие нафтены C ₈	16,7	
Другие нафтены C ₉	4,0	
Бензол	0,3	80,1
Толуол	1,0	110,6
Этилбензол	0,5	136,2
м- и н-Ксилолы	1,9	139,1; 138,3
Изопропилбензол	0,2	152,4
о-Ксилол	0,7	144,4
н-Пропилбензол	0,2	159,2
3- и 4-Этилтолуолы	0,5	161,3; 162,0

Продолжение табл. 8.1

Компоненты	Содержание, % по весу	Точка кипения, °С
Мезитилен	0,4	164,7
2-Этилтолуол	0,2	165,1
Псевдокумол	0,6	169,3
Гемимеллитол (1,2,3-триметилбензол)	<0,1	176,1
Ароматические углеводороды C ₁₀ неустановленного строения	0,2	

Точка кипения 65...164 °С. Групповой состав фракции C₄-C₉: парафины – 31,4 %, нафтены – 48,4 %, ароматические углеводороды – 6,4 %.

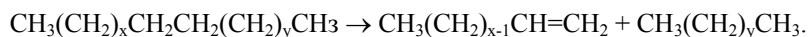
Следует отметить, что бензин прямой гонки, как правило, не может непосредственно служить топливом для двигателей внутреннего сгорания, поскольку он обладает низким октановым числом.

Как указывалось выше, выход основных фракций при перегонке сырой нефти, так же как и относительное содержание углеводородов различного типа в нефти, зависит от места добычи нефти.

8.2. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Если бы при переработке сырой нефти ограничивались ее перегонкой или другими физическими методами разделения, сохраняющими неизменным химический состав нефти, то таким образом не удалось бы удовлетворить мировую потребность в бензине, а его октановое число было бы слишком низким. Поэтому используются химические методы переработки нефти, в результате которых природа ее компонентов изменяется. Наиболее важными методами нефтепереработки являются крекинг, риформинг, алкилирование, полимеризация и изомеризация.

Крекинг. В процессе крекинга происходит разрыв связей C–C и C–H в углеводородной цепи с образованием промежуточных радикалов, которые затем превращаются в парафины и олефины меньшего молекулярного веса. Три основные модификации крекинг-процесса – термический крекинг, каталитический крекинг и гидрокрекинг:

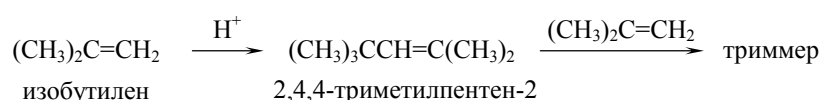


Риформинг. В отличие от крекинга, при котором тяжелые фракции превращаются в легкие путем расщепления молекул углеводородов, риформинг основывается на изменении молекулярной структуры углеводородов. Процесс риформинга используют не для увеличения выхода бензина, а для улучшения его качества. При каталитическом риформинге происходят следующие основные реакции: дегидрирование нафтеновых углеводородов в ароматические с выделением водорода, изомеризация циклических углеводородов (превращение алкилциклопентанов в циклогексаны) с последующей ароматизацией, дегидроциклизация парафинов в ароматические углеводороды и изомеризация n-парафинов в изопарафины.

Кроме того, возможно протекание реакций гидрокрекинга, таких, как деалкилирование боковых цепей циклических соединений и гидрирование олефинов.

Алкилирование. В нефтепереработке алкилированием называют реакцию между олефином (например, этиленом или изобутиленом) и парафином (например, изобутаном), приводящую к образованию более тяжелых соединений разветвленной структуры, обладающих высоким октановым числом. Полученные продукты часто используют в качестве компонентов наиболее ходовых марок компаундированного бензина. На первых установках алкилирования экзотермический процесс осуществляли в жидкой фазе при температуре 5...20 °С в присутствии серной кислоты. В качестве катализатора можно также применять безводный фтористый водород (при 25...45 °С) или хлористый алюминий. Парафин берут в избытке, чтобы подавить реакцию между двумя молекулами олефина (полимеризацию).

Полимеризация. Термин «полимеризация» в нефтепереработке относится к каталитическому превращению газообразного олефина в жидкие непредельные олигомеры. На первых установках по полимеризации нефтяного сырья с высоким содержанием олефинов использовали термический процесс (при температуре 500 °С); однако позднее был разработан каталитический процесс, что позволило повысить выходы и упростить управление реакцией. Если катализатором служит кизельгур, пропитанный фосфорной кислотой, то при температуре 150...220 °С и давлении 3,5...5,0 МН/м² (35...50 атм) достигается 90 %-ная конверсия олефина. запатентованы также другие катализаторы, такие, как серная кислота, хлористый алюминий и силикат алюминия



В последние годы метод полимеризации потерял прежнее значение, так как он дает топливо с более низким октановым числом, чем другие методы; кроме того, считают, что высокое содержание олефинов в моторном топливе приводит к загрязнению воздуха.

Изомеризация. Под изомеризацией в нефтепереработке подразумевают перегруппировку n-парафинов в разветвленные изомеры. Как уже отмечалось, реакции изомеризации в небольшой степени протекают в некоторых из уже рассмотренных процессов, например при каталитическом риформинге. В качестве исходного сырья для изомеризации используют n-бутан, n-пентан и n-гексан, а в качестве катализатора – хлористый алюминий или платиновые катализаторы, которые меньше корродируют аппаратуру. Так, процесс «пентафайнинг», предназначенный для изомеризации смесей пентана, гексана и гептана, ведут при температуре 300...400 °С над платиновым катализатором на пористом носителе в присутствии водорода.

Помимо рассмотренных выше, существует много других процессов, которые играют важную роль в нефтеперерабатывающей промышленности. Некоторые из них являются вспомогательными при решении основной задачи превращения сырой нефти в товарные продукты. Сюда относятся гидрогенизационная очистка (для удаления серо-, кислород- и азотсодержащих примесей), сольвентная очистка (экстракция селективными растворителями) и дезодорирующая сероочистка. Дальнейшее расширение возможностей нефтепереработки обеспечивает использование молекулярных сит, которые позволяют отделить n-парафины от изопарафинов и циклопарафинов. Одной из главных причин извлечения n-парафинов из нефтяных фракций типа газойля является большая потребность нефтехимической промышленности в высокочистых n-парафинах C₁₂–C₁₈, которые служат исходным сырьем в производстве моющих веществ и пластификаторов.

8.3. Объем мировой добычи и потребления нефти и ее ресурсы

Сведения о достоверных запасах месторождений нефти регулярно публикуются в печати, и, несмотря на непрерывный рост ее потребления, общие разведанные запасы нефтяных месторождений постоянно увеличиваются.

Разведанные запасы нефти, вероятно, составляют лишь небольшую часть действительных запасов, поскольку они не включают дополнительные «потенциальные» резервы эксплуатируемых месторождений и нефть еще не открытых месторождений. Запасы последних в отличие от разведанных запасов невозможно оценить сколько-нибудь точно, и такая оценка неизбежно будет в значительной степени субъективной.

Помимо указанных выше дополнительных источников сырой нефти, существуют такие ее потенциальные источники, как нефтеносные сланцы, битуминозные пески и каменный уголь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов, Д.А. Общая химическая технология / Д.А. Кузнецов. – М. : Высшая школа, 1967. – 275 с.
2. Общая химическая технология / под ред. А.Г. Амелина. – М. : Химия, 1977. – 400 с.
3. Бондаренко, А.А. Технология химической промышленности / А.А. Бондаренко. – Киев : Вища школа, 1982. – 152 с.
4. Практикум по общей химической технологии : учебное пособие / под ред. И.П. Мухленова. – М. : Высшая школа, 1979. – 421 с.
5. Мухленов, И.П. Основы химической технологии / И.П. Мухленов, В.Д. Тамбовцева, А.Е. Горштейн. – М. : Высшая школа, 1975. – 344 с.
6. Практикум по химической технологии : учебное пособие / под ред. С.И. Вольфовича. – М., 1968.
7. Горбунов, Б.Н. Технология неорганического синтеза : методические указания к лабораторным работам / Б.Н. Горбунов, М.М. Ширяев, Л.М. Гладышева. – Тамбов : ТИХМ, 1982. – 16 с.
8. Кутепов, А.М. Общая химическая технология / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – М. : ИКЦ Академкнига, 2004. – 528 с.
9. Кондауров, Б.П. Общая химическая технология / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артемов. – М. : Академия, 2005.
10. Бесков, В.С. Общая химическая технология : учебник для вузов / В.С. Бесков. – М. : ИКЦ Академкнига, 2005. – 452 с.
11. Игнатенков, В.И. Примеры и задачи по общей химической технологии / В.И. Игнатенков, В.С. Бесков. – М. : ИКЦ Академкнига, 2005. – 198 с.
12. Кондауров, Б.П. Общая химическая технология / Б.П. Кондауров, В.И. Александров, А.В. Артемов. – М. : Академия, 2005. – 336 с.

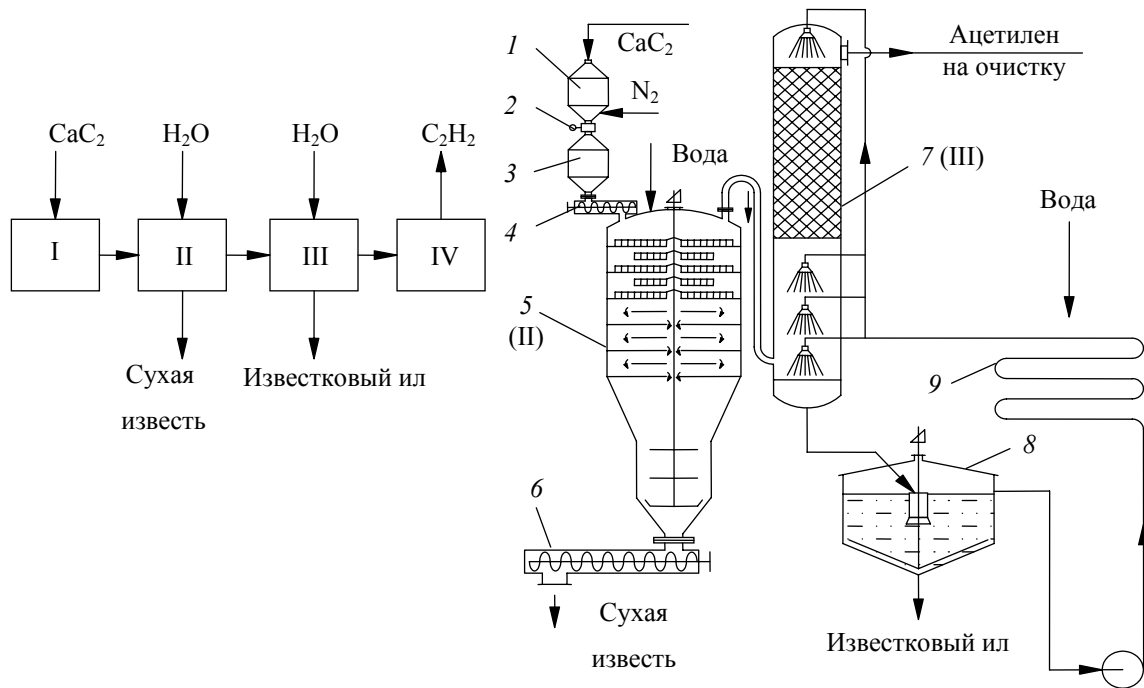


Рис. 5.2. Принципиальная (а) и технологическая (б) схемы производства ацетилена из карбида кальция:
 I – дробление CaC_2 ; II – химическая реакция; III – охлаждение и промывка C_2H_2 ; IV – очистка C_2H_2 ; 1 – приемный бункер; 2 – автоматический затвор; 3 – буферный бункер; 4 – шнек; 5 – ацетиленовый генератор; 6 – шнек для удаления извести; 7 – скруббер; 8 – отстойник; 9 – холодильник

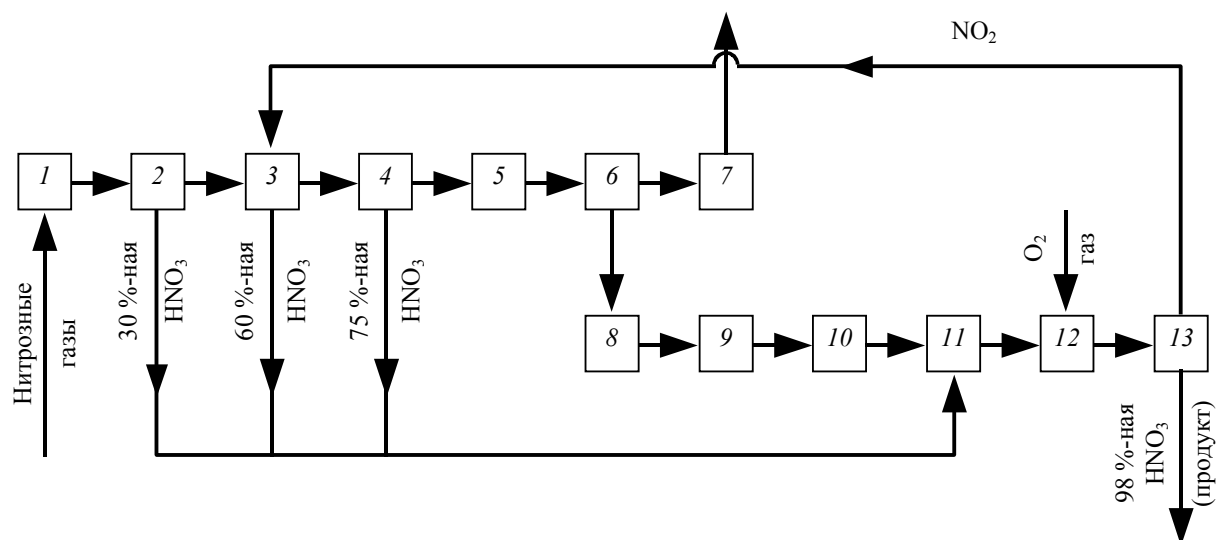


Рис. 6.9. Принципиальная схема производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом из окислов азота:

1 – охлаждение нитрозных газов в котле-утилизаторе; 2 – охлаждение нитрозных газов в холодильнике-конденсаторе; 3 – окисление NO в NO₂ в башне с орошаемой насадкой; 4 – доокисление NO 98 %-ной HNO₂; 5 – охлаждение нитрозных газов рассолом в трубчатом холодильнике; 6 – поглощение NO₂ 98 %-ной HNO₃; 7 – обезвреживание отходящих газов; 8 – выделение NO₂ из раствора в HNO₃ нагреванием в отбелочной колонне; 9 – охлаждение окислов азота в холодильнике водой; 10 – охлаждение N₂O₄ рассолом до – 8 °С; 11 – приготовление смеси жидкой N₂O₄ и HNO₃; 12 – окисление N₂O₄ до HNO₃ в автоклаве; 13 – десорбция избыточной N₂O₄ из HNO₃

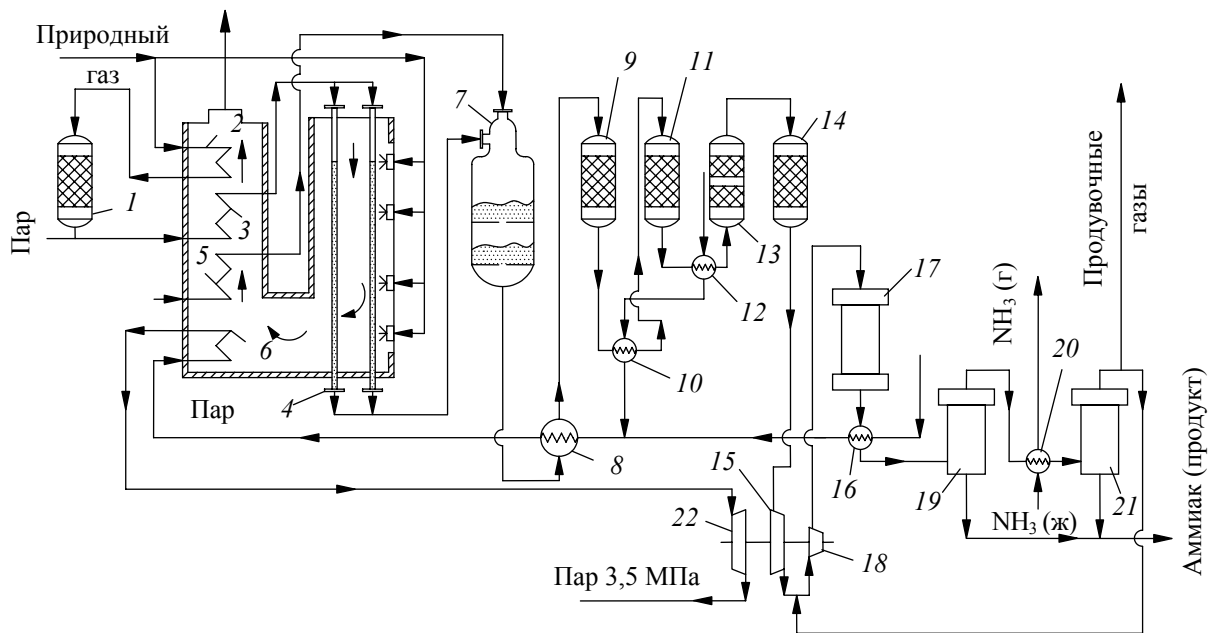


Рис. 6.2. Энерготехнологическая схема производства аммиака:

1 – аппараты тонкой очистки газа от соединений серы; 2, 3, 5, 6, 10, 12, 18, 20 – теплообменники; 4 – трубчатый реактор; 7 – шахтный реактор второй ступени; 8 – котел-утилизатор; 9, 11 – конверторы окиси углерода; 13 – адсорбционная колонна (блок тонкой очистки от двуокиси углерода); 14 – реактор метанирования остатков окиси и двуокиси углерода; 15, 16 – турбокомпрессоры; 17 – колонна синтеза аммиака; 19, 21 – сепараторы; 22 – паровая турбина

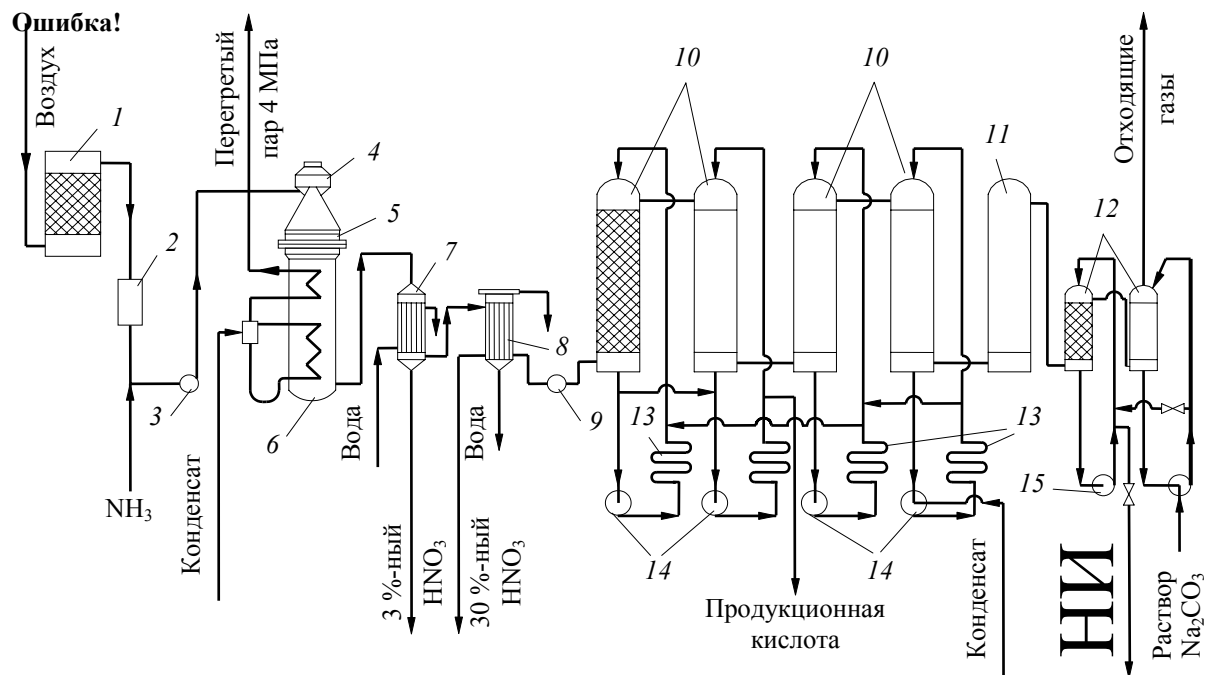


Рис. 6.6. Схема установки для получения разбавленной азотной кислоты при атмосферном давлении:
 1 – водяной скруббер; 2 – суточный фильтр; 3 – аммиачновоздушный вентилятор; 4 – картонный фильтр; 5 – конвертор; 6 – паровой котел-утилизатор; 7 – скоростной холодильник; 8 – холодильник-конденсатор; 9 – вентилятор для нитрозных газов; 10 – абсорбционные башни; 11 – окислительная башня; 12 – башня для поглощения окислов азота щелочами; 13 – холодильники кислоты; 14, 15 – насосы

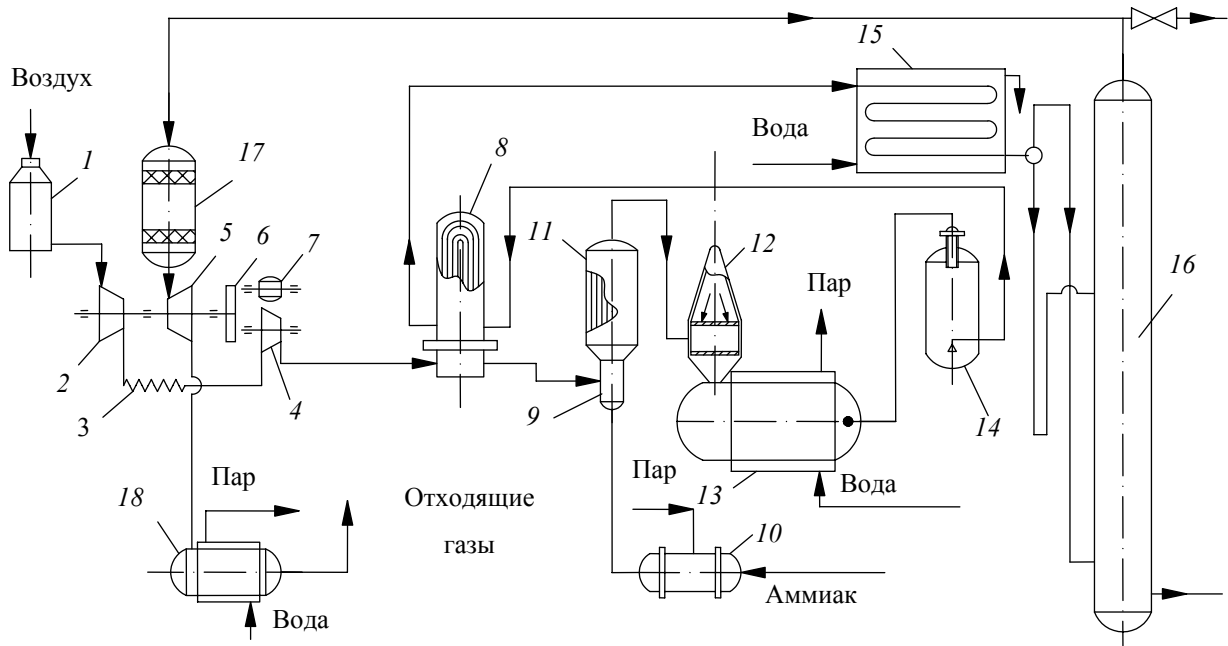


Рис. 6.7. Схема производства азотной кислоты под давлением с приводом компрессора от газовой турбины:

1 – фильтр воздуха; 2 – турбокомпрессор первой ступени; 3 – промежуточный холодильник; 4 – турбокомпрессор второй ступени; 5 – газовая турбина; 6 – редуктор; 7 – мотор-генератор; 8 – подогреватель воздуха; 9 – смеситель аммиака с воздухом; 10 – подогреватель воздуха; 11 – поролитовый фильтр; 12 – конвертор; 13, 18 – котлы-утилизаторы; 14 – сосуд для окисления нитрозных газов; 15 – холодильник-конденсатор; 16 – абсорбционная колонна; 17 – конвертор

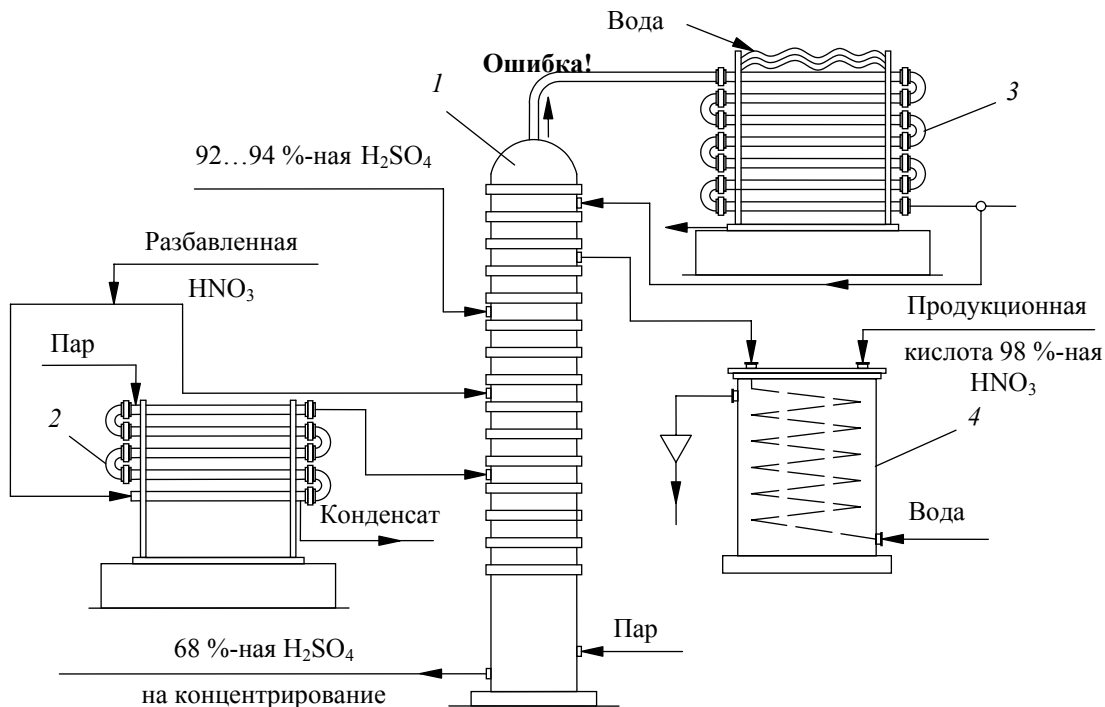


Рис. 6.8. Схема концентрирования разбавленной азотной кислоты в присутствии серной кислоты:
 1 – концентрационная колонна; 2 – испаритель разбавленной азотной кислоты; 3 – холодильник-конденсатор; 4 – холодильник концентрированной азотной кислоты

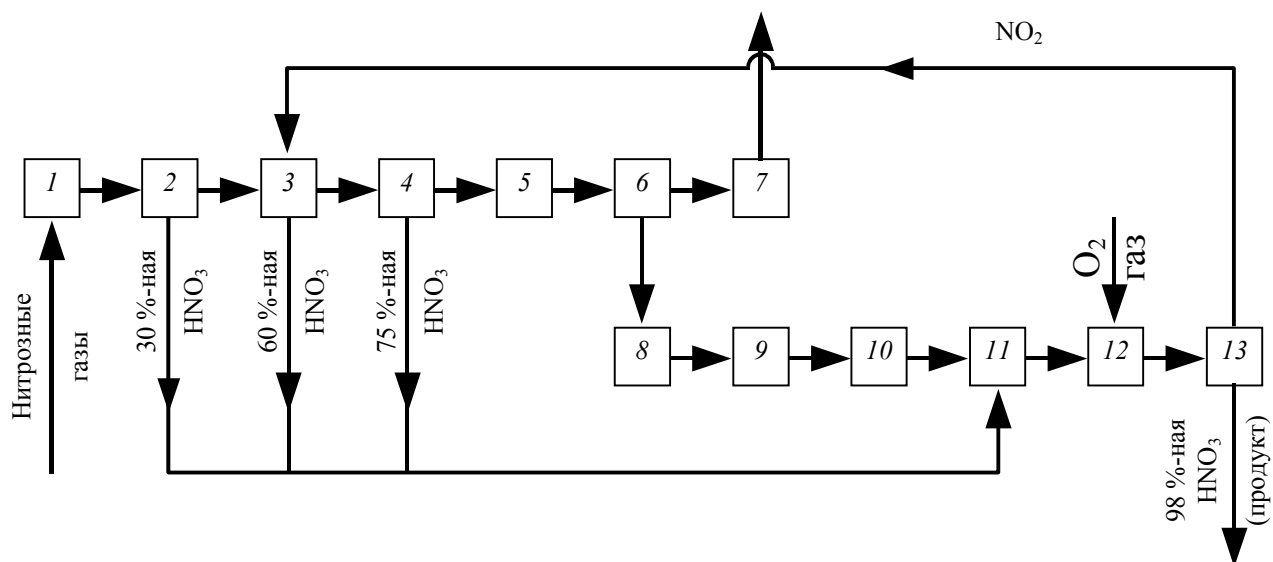


Рис. 6.9. Принципиальная схема производства концентрированной азотной кислоты прямым синтезом из окислов азота: 1 – охлаждение нитрозных газов в котле-утилизаторе; 2 – охлаждение нитрозных газов в холодильнике-конденсаторе; 3 – окисление NO в NO₂ в башне с орошаемой насадкой; 4 – доокисление NO 98 %-ной HNO₂; 5 – охлаждение нитрозных газов рассолом в трубчатом холодильнике; 6 – поглощение NO₂ 98 %-ной HNO₃; 7 – обезвреживание отходящих газов; 8 – выделение NO₂ из раствора в HNO₃ нагреванием в отбелочной колонне; 9 – охлаждение окислов азота в холодильнике водой; 10 – охлаждение N₂O₄ рассолом до – 8 °С; 11 – приготовление смеси жидкой N₂O₄ и HNO₃; 12 – окисление N₂O₄ до HNO₃ в автоклаве; 13 – десорбция избыточной N₂O₄ из HNO₃

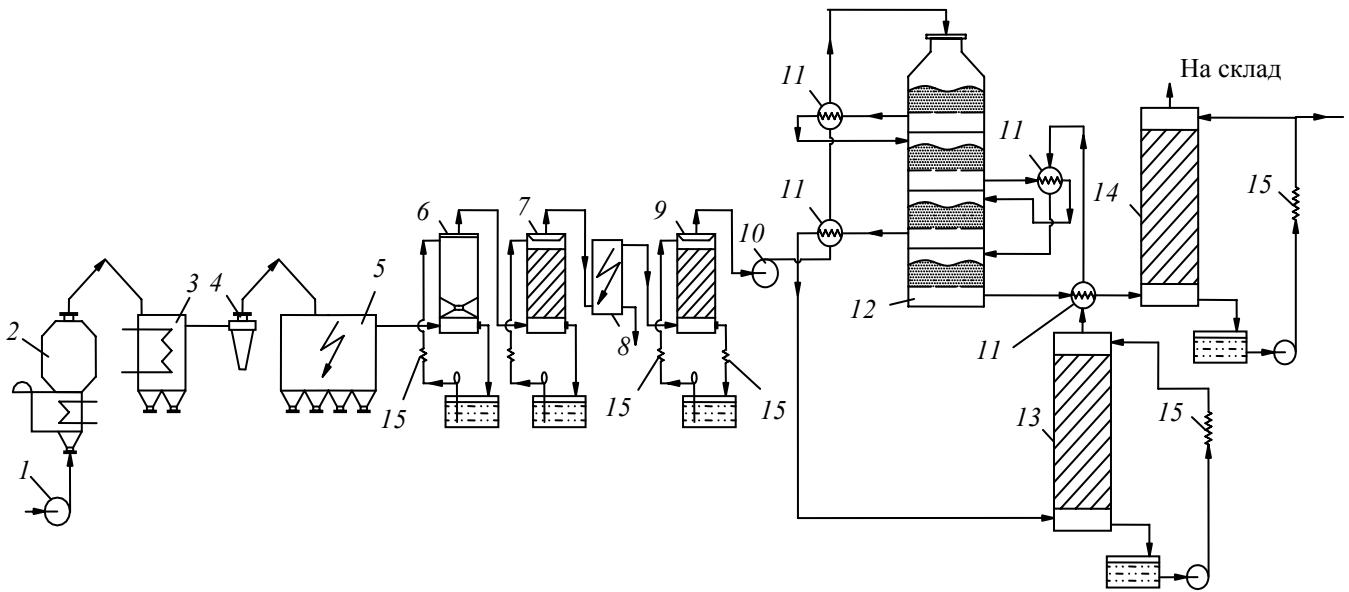


Рис. 7.8. Технологическая схема производства серной кислоты из флотационного колчедана:

1, 10 – нагнетатели; 2 – печь КС; 3 – котел-утилизатор; 4 – циклон; 5 – сухой электрофильтр; 6, 7 – первая и вторая промывные башни; 8 – мокрый электрофильтр; 9 – сушильная башня; 11 – теплообменники; 12 – контактный аппарат; 13, 14 – моногидратные абсорберы; 15 – холодильники кислоты