



Казанский федеральный университет

ТЕХНОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Казань-2012

КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический институт им. А.М. Бутлерова

Кафедра высокомолекулярных и
элементоорганических соединений

Методические указания к курсу
ТЕХНОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Казань-2012

УДК *****

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет*

*Учебно-методической комиссии
Химического института им. А.М. Бутлерова
Протокол № **** от *** 2012 г.*

*заседания кафедры высокомолекулярных и элементоорганических
соединений*

Протокол № 14 от 17 апреля 2012 г.

*Авторы-составители:
канд. хим. наук, доц. А.И. Курамшин
канд. хим. наук, асс. А.*. Салин*

*Научный редактор
Кто-то там*

Методические указания к курсу «Технохимические расчеты»
/А.И. Курамшин, А.*. Салин. – Казань: Казанский университета, 2012. -
94 с.

Методические указания предназначены в помощь студентам IV
курса Химического института им. А.М. Бутлерова при освоении курса
«Технохимические расчеты».

©Казанский университет, 2012

1. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
1.1 Точность вычислений.....	5
1.2. Способы выражения концентраций и состава газообразных, жидких и твердых веществ.	6
1.3. Показатели химико-технологического процесса	8
1.4. Примеры решения задач.	13
1.5. Задачи для самостоятельного решения.	17
2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНСЫ ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	22
2.1. Материальный баланс.	23
2.2. Примеры составления материального баланса.....	25
2.3. Задачи для самостоятельного решения	29
2.4. Тепловой баланс.....	34
2.5. Задачи для самостоятельного решения	42
3. РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСОВ ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	45
3.1. Графический метод расчета процесса ректификации бинарных смесей.....	45
3.2. Производство аммиака	55
3.3. Производство серной кислоты контактным способом	69
4. ЗАДАЧИ НА СОСТАВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛОВОГО БАЛАНСОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ.....	80
5. ЗАДАЧИ НА САМОСТОЯТЕЛЬНУЮ РАЗРАБОТКУ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ МНОГОСТАДИЙНЫХ ПРОИЗВОДСТВ	87
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	91
СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	92

1. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1 Точность вычислений

Расчеты всегда сопровождаются ошибками вычислений. Причин здесь несколько. Во-первых, любая арифметическая операция ограничена разрядностью чисел, с которыми проводятся вычисления. Если обозначить точность представления i -го числа как Δ_i , а суммарную точность арифметических операций как Δ_{ap} , получим $\Delta_{ap} = \Sigma \Delta_i$. Следует отметить, что при сложении и вычитании суммируются значения абсолютных погрешностей, а при умножении и делении – относительных). Во-вторых, некоторые вычисления связаны с решением уравнений численным методом (например, нахождение корней нелинейных и трансцендентных уравнений). Алгоритм таких решений всегда связан с точностью решения – $\Delta_{алг}$. В-третьих, результаты вычислений обычно необходимо округлять – фиксировать с определенной точностью, определяющейся количеством значащих цифр (например, четыре значащих цифры или два знака после запятой).

Для решения расчетных задач необходимо соблюдать правила вычислений – правила работы со значащими цифрами. С точки зрения «голой» арифметики запись числа 1 и 1.000 идентичны между собой, однако форма записи 1 эквивалентна 1.0 ± 0.5 , а форма записи 1.000 соответствует точности 1.0000 ± 0.0005 . Первое число было записано с одной значащей цифрой, второе – с четырьмя значащими цифрами. Следует избегать как неоправданных округлений, так и «чрезвычайно точного» представления конечных и промежуточных данных при расчетах. Конечный ответ расчетной задачи, приводимый в цифровой форме, должен содержать столько же значащих цифр, сколько и исходные данные; в промежуточных расчетах должна использоваться еще одна дополнительная значащая цифра.

ПРИМЕР 1. В числе 2.0945 пять значащих цифр, в числе 0.0025 две значащие цифры (они подчеркнуты). Проще всего перевести число в форму $a \times 10^n$ и посчитать цифры в мантиссе a : $0.0025 = 2.5 \times 10^{-3}$ (две значащие цифры); $0.007800 = 7.800 \times 10^{-3}$ (четыре значащие цифры).

Полученные на одной из стадий расчета результаты служат для дальнейших вычислений (например, суммирование количества веществ при расчете материального баланса). Возникает ошибка округления – $\Delta_{окр}$ (по сути она аналогична $\Delta_{ар}$). Ошибка округления проявляется наиболее часто как человеческий фактор.

ПРИМЕР 2. Имеется 100 кг вещества *A*. Две трети его превратилось в вещество *B*. Округляя результат до трех значащих цифр, получим $100 \times \frac{2}{3} \approx 66.7$ кг вещества *B*. Затем две трети вещества *B* превратилось в вещество *C*. Опять фиксируя три значащих цифры, получим $66.7 \times \frac{2}{3} \approx 44.5$ кг вещества *C*. Прямой расчет с конечным округлением: $100 \times \frac{2}{3} \times \frac{2}{3} \approx 44.4$ кг вещества *C* – приводит к другому результату. Таким образом, из-за округления промежуточного результата образовалась относительная ошибка расчета 0.2%, хотя точность представления первого результата вследствие его округления составила всего 0.05% (66.7 – округленный результат и 66.6666... – точный).

Суммарная ошибка конечного расчета: $\Delta = \Delta_{ар} + \Delta_{алг} + \Delta_{окр}$

Расчет материального и теплового баланса предполагает равенство масс входящих и выходящих потоков массы или энергии. Тем не менее, из-за ошибки вычислений и округлений промежуточных результатов расчетный баланс может не выполняться.

1.2. Способы выражения концентраций и состава газообразных, жидких и твердых веществ.

Исходными реагентами, а также конечными продуктами химико-технологических процессов могут быть вещества, находящиеся. На практике используют различные способы выражения количественного состава смесей – массовые доли, объемные доли, мольные доли, молярная концентрация, поэтому важно уметь переходить от одних единиц, характеризующих состав, к другим.

Так, при нормальных условиях массу смеси газообразных веществ можно определить по следующей формуле:

$$m_{\text{смеси}} = \frac{V_1}{22.4} \times M_1 + \frac{V_2}{22.4} \times M_2 + \dots + \frac{V_i}{22.4} \times M_i$$

где 22.4 – объем (л или м³), который занимает 1 моль или, соответственно, 1 кмоль газа при нормальных условиях (Т= 273 К, Р = 101.3 кПа); V₁, V₂, ... V_i – объемы газообразных компонентов, л или м³, соответственно; M₁, M₂, ... M_i – молярные массы газообразных компонентов, г/моль или кг/кмоль.

Средняя молярная масса газовой смеси (при аддитивности ее свойств) можно определить по формуле:

$$M_{\text{смеси}} = \frac{(M_1 \times V_1 + M_2 \times V_2 + \dots M_i \times V_i)}{(V_1 + V_2 + \dots V_i)}$$

Концентрацию компонентов газовых смесей выражают чаще всего в объемных долях ($\frac{V_i}{V_{\text{смеси}}}$) или объемных процентах ($\frac{V_i}{V_{\text{смеси}}} \times 100\%$). Для газовой фазы объемная доля вещества или его процентное содержание численно совпадают с мольной долей этого вещества.

Зависимость между давлением Р, объемом V и температурой Т (К) вещества в газообразном состоянии для приближения идеального определяется уравнением состояния газа (уравнением Менделеева – Клапейрона):

$$PV = \frac{m}{M} \times RT$$

где m – масса газа; М – молярная масса газа; R – универсальная газовая постоянная (постоянная Больцмана), равная 8.314 Дж/(моль×К).

Если газ находится при одних условиях (Р, Т) и необходимо определить, какой объем он будет занимать при других условиях (Р₁, Т₁), объем можно определить по формуле:

$$V_1 = \frac{V \times P \times T_1}{P_1 \times T}$$

Для расчета массы газообразного соединения в условиях, отличных от нормальных, можно использовать формулу:

$$m = \frac{V \times P \times M \times 273}{101.3 \times T \times 22.4}$$

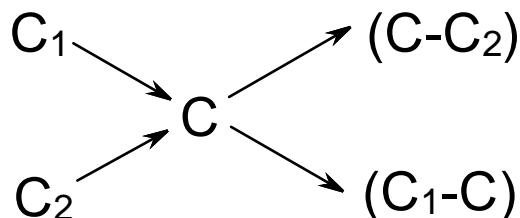
Многие промышленные процессы протекают в растворах. Раствор – однородная система переменного состава, содержащая два и более компонентов. Компонент, взятый в избытке и имеющий то же агрегатное состояние, что и сам раствор, принято считать растворителем, а компоненты, взятые в недостатке – растворенными веществами.

Количественный состав раствора может выражаться следующими способами:

- массовая доля растворенного вещества $\omega(A)$;
- молярная концентрация растворенного вещества $C(A)$, моль/л.
- мольная доля растворенного вещества $N(A)$.

Массовая доля растворенного вещества $\omega(A)$ – это величина, равная отношению массы растворенного вещества к массе всего раствора; молярная концентрация $C(A)$ – отношение количества растворенного вещества (в молях) к объему раствора (в литрах); мольная доля $N(A)$ – отношение количества молей растворенного вещества к общему количеству (в молях) всех компонентов смеси.

Расчеты при разбавлении и смешении двух растворов удобно производить с помощью так называемого правила креста, наглядное представление о котором дает приведенная ниже схема:



В точке C пересечения прямых записывают содержание вещества в смешанном растворе C (%). Содержание веществ в исходных смешиваемых растворах C_1 и C_2 (%) указывают с левой стороны креста таким образом, чтобы соблюдалось неравенство $C_1 > C_2$. Разность $C_1 - C$ соответствует количеству массовых частей $C_2\%$ -ного раствора, необходимого для смешения с $C - C_2$ частями $C_1\%$ -ного разбавляемого раствора. При разбавлении раствора водой $C_2 = 0$.

ПРИМЕР 3. В каком соотношении надо смешать 80%-ный и 30%-ный растворы серной кислоты, чтобы получить 40%-ный раствор?

Вычисляя по правилу креста, мы должны взять 40 весовых частей 30%-ного раствора и 10 весовых частей 80%-ного раствора, или массовое соотношение 80%-ного и 30%-ного раствора составляет 1:4.

Для выражения состава смесей твердых веществ, применяющихся в химической промышленности, чаще всего применяют массовые доли $\omega(A)$, массовые проценты и, изредка, мольные доли – $N(A)$.

1.3. Показатели химико-технологического процесса

Эффективность любого химического производства оценивается рядом технологических, экономических и эксплуатационных показателей. Экономические показатели определяют экономическую эффективность производства. К ним относятся себестоимость продукции, производительность труда и др.

Эксплуатационные показатели характеризуют изменения, возникающие в химико-технологическом процессе при появлении отклонений от регламентированных условий и состояний. Основными эксплуатационными показателями являются надежность, безопасность функционирования, чувствительность, управляемость и регулируемость.

В качестве технологических показателей, которые отражают физико-химическую сущность явлений, происходящих при том или ином химико-технологическом процессе, принято использовать, прежде всего, следующие:

- расходные коэффициенты;
- конверсию (степень превращения) исходного вещества;
- селективность;
- выход продукта;
- производительность;
- мощность;
- интенсивность.

Эти показатели с различных сторон характеризуют полноту использования возможностей осуществления конкретной химической реакции.

Расходные коэффициенты – величины, характеризующие расход сырья, воды, топлива, электроэнергии, пара, вспомогательных материалов на производство единицы продукции. Расходные коэффициенты по сырью определяют, используя химические уравнения. Расход сырья, вычисленный по уравнению реакции, на основании стехиометрических соотношений называют теоретическим:

$$Kp_{\text{теор.}} = \frac{m_{\text{сырья}}}{m_{\text{продукта}}} (1) \quad Kp_{\text{теор.}} = \frac{V_{\text{сырья}}}{V_{\text{продукта}}} (2)$$

$$Kp_{\text{теор.}} = \frac{m_{\text{сырья}}}{V_{\text{продукта}}} (3) \quad Kp_{\text{теор.}} = \frac{V_{\text{сырья}}}{m_{\text{продукта}}} (4)$$

где $Kp_{\text{теор}}$ – теоретический расходный коэффициент, который в зависимости от способа выражения количеств продукта может выражаться в

единицах массы, отнесенных к единицам массы, единицах объема, отнесенных к единицам объема, единицах объема, отнесенных к единицам массы и единицах массы, отнесенных к единицам объема (т/т, л/м³, кг/л).

Практический расход сырья, как правило, превышает теоретический. Это связано с неполным превращением исходного сырья, наличием в нем примесей, образованием побочных продуктов реакций и отходов производства, с механическими потерями и т. д. Расходные коэффициенты по сырью на 50-70% определяют себестоимость продукции. Для расчета расходных коэффициентов необходимо знать все стадии производства, в результате осуществления которых происходит превращение исходного сырья в готовый продукт. Расходные коэффициенты для одного и того же целевого продукта зависят от состава исходного сырья и могут значительно отличаться. Поэтому необходима предварительная оценка экономической целесообразности использования того или иного типа сырья с учетом образования побочных продуктов, степени превращения и других факторов.

Конверсия (степень превращения), как правило, показывает, насколько полно в химико-технологическом процессе происходит использование сырья. Конверсия – это отношение массы (объема или количества вещества) исходного реагента, израсходовавшегося в результате химического процесса, к его первоначальной массе (объему или количеству вещества).

$$X_i = \frac{(m_{i,0} - m_i)}{m_{i,0}} \quad X_i = \frac{(v_{i,0} - v_i)}{v_{i,0}} \quad X_i = \frac{(C_{i,0} - C_i)}{C_{i,0}}$$

X_i – степень превращения реагента i ; $m_{i,0}$ – масса реагента i в исходной реакционной смеси; m_i – масса реагента i в реакционной смеси, выходящей из аппарата или находящейся в реакторе (или, соответственно, количества вещества или его концентрации).

Большинство химических реакций обратимы. Для обратимых реакций предельным состоянием при заданных условиях является состояние химического равновесия, и в этом случае приходится говорить о равновесной степени превращения X_i^* , которая определяется аналогично вышеприведенным уравнениям, за тем исключением, что в них входит m_i^* , v_i^* и C_i^* – масса, количество и концентрация исходного вещества в состоянии химического равновесия.

Если мы выражаем конверсию исходного реагента через молярные концентрации, следует помнить, что в процессе химической реакции может происходить изменение объема, влекущее за собой изменение молярной концентрации. В этом случае вводится поправка на изменение объема:

$$\beta = \frac{V_{\text{начальн.}} - V_{\text{конечн.}}}{V_{\text{начальн.}}}$$

С учетом этой поправки, степени конверсии реагента и изменения объема реакционной смеси молярная концентрация реагента после протекания реакции (или равновесной реакции) вычисляется по формуле:

$$C_i = \frac{C_{i,0} \times (1 - x_i)}{(1 + \beta \times x_1)}$$

Следует отметить, что конверсия не является показателем эффективности химического процесса, поскольку исходное вещество может расходоваться в параллельно протекающих процессах, а целевой продукт может образовываться только по одной из этих параллельных реакций. В связи с этими обстоятельствами следует отметить два важных показателя эффективности технологического процесса: выход продукта и селективность процесса.

Выход продукта (α) представляет собой отношение реально полученной массы (объема или количества вещества) продукта к максимально теоретически возможной его массе (объему или количеству вещества), которая могла бы быть получена при данных условиях осуществления химической реакции:

$$\alpha = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \alpha = \frac{V_{\text{практ.}}}{V_{\text{теор.}}} \alpha = \frac{v_{\text{практ.}}}{v_{\text{теор.}}}$$

Выход реального химико-технологического процесса не составляет 100% из-за образования побочных продуктов, недостаточно полной конверсии исходных соединений, а также невозможности полного извлечения продукта из реактора. В ряде случаев, особенно это касается промышленного получения органических соединений, выход целевого продукта понижается за счет того, что происходит несколько параллельно протекающих реакций, а практический интерес представляет продукт лишь одной из них. Для таких случаев эффективность промышленного процесса описывается таким параметром, как селективность.

Селективность (φ) представляет собой отношение массы (объема, количества вещества) практически полученного целевого продукта к общей массе (объему, количеству вещества) всех образовавшихся продуктов.

$$\varphi = \frac{m_{\text{целевого}}}{\sum_i m_{\text{общ.}}} \quad \varphi = \frac{V_{\text{целевого}}}{\sum_i V_{\text{общ.}}} \quad \varphi = \frac{v_{\text{целевого}}}{\sum_i v_{\text{общ.}}}$$

Идеальным сочетанием показателей неравновесных химико-технологических процессов является 100%-ная конверсия сырья в сочетании со 100%-ным выходом целевого продукта и 100%-ной селективностью, для неравновесных – 100%-ная селективность по целевому продукту и совпадение значений равновесной конверсии реагентов и равновесного выхода продукта – в этом случае достигается наиболее эффективное использование исходных веществ.

В рамках современной парадигмы развития химической технологии – «зеленой химии» основное внимание исследователей направлено на разработку условий процессов, отличающихся как можно большим значением «атомной эффективности» – разработка технологических протоколов с наиболее высокими значениями выхода целевого продукта и селективности по целевому продукту.

Важным критерием эффективности работы отдельных аппаратов, реакторов, цехов или заводов в целом является производительность. **Производительность** представляет собой массу (объем, количество вещества) полученного продукта или переработанного сырья в единицу времени.

$$П = \frac{m_{\text{продукта}}}{\tau}$$

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

Интенсивность. Для сравнения работы аппаратов различного устройства и размеров, в которых протекают одни и те же процессы, используется понятие интенсивность.

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

$$I = \frac{\Pi}{V} = \frac{\Pi}{S}$$

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

1.4. Примеры решения задач.

ПРИМЕР 4. Определить степень превращения и расход известняка (на 1 т готового продукта) при получении извести, которая содержит, 87% CaO, 8% CaCO₃ и 5% примесей.

CaCO₃ → CaO + CO₂. молярная масса (г/моль или кг/кмоль): CaCO₃ – 100; CaO – 56.

Решение. Расчет ведем на 100 кг технической извести, получаемой при обжиге известняка и содержащей 87% CaO. Тогда известь содержит 87 кг CaO и 8 кг CaCO₃. Для образования 87 кг CaO требуется масса CaCO₃, равная (87×100)/56 = 155.4 кг.

Следовательно, на обжиг поступило CaCO₃ массой 155.4 + 8.0 = 163.4 кг.

Степень превращения (конверсия) известняка составит

$$X(\text{CaCO}_3) = 155.4/163.4 = 0.95$$

Рассчитаем расходный коэффициент известняка: K_p=(163.4+5)/100 = 1.684 кг/кг. Таким образом, для получения 1 т извести указанного состава необходимо 1.684 т известняка.

ПРИМЕР 5. Рассчитать выход аммиака, если на производство 1 т NH₃ расходуется 2800 м³ (н. у.) азотоводородной смеси, содержащей 0.2 об. % CH₄. Молярное соотношение N₂ : H₂ в азотоводородной смеси составляет 1:3.

N₂ + 3H₂ → 2NH₃ Молярная масса NH₃ 17 (г/моль или кг/кмоль).

Решение. Количество аммиака составляет ν = 1000 / 17 = 58.8 кмоль.

Поскольку из 1 кмоль азота образуется 2 кмоль аммиака, теоретический объем азота равен V(N₂) = (58.8×22.4)/2 = 658.8 м³. Исходя из того, что в азотоводородной смеси содержится 25 объемных % азота, ее расход со-

ставит

$$V_{a-вс} = 658.8 \times 4 = 2653.2 \text{ м}^3.$$

С учетом содержания метана, равного 0.2 об. %. объем азотоводородной смеси составит $V_1 = 2653.2 / (1 - 0.002) = 2658.5 \text{ м}^3$.

Тогда выход NH_3 составит $\alpha = (V_1/V_2) \times 100 = (2658.5/2800) \times 100 = 94.3\%$.

ПРИМЕР 6. Сколько можно получить 35%-ной соляной кислоты из 1 т хлорида натрия, влажность которого 1.2%, если степень превращения NaCl составляет 93.5%, а потери NaCl – 0.8%.

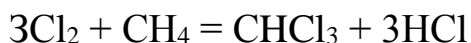
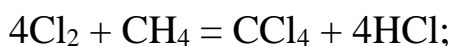
$2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$. Молярная масса; NaCl – 58; HCl – 36.5 (г/моль или кг/кмоль).

Решение. Исходя из уравнения реакции, теоретически из 1000 кг NaCl можно получить $m(\text{HCl})_{\text{теор.}} = (1000 \times 36.5) / 58.5 = 620 \text{ кг}$

С учетом влажности, степени превращения и потерь практическая масса HCl составит $m(\text{HCl})_{\text{пр.}} = 620 \times (1 - 0.012) \times 0.935 \times (1 - 0.008) = 570 \text{ кг}$.

Масса 35%-ного раствора соляной кислоты равна: $570 / 0.35 = 1620 \text{ кг}$.

ПРИМЕР 7. Рассчитать селективность процесса производства CCl_4 по Cl_2 , если продукты реакций имеют следующий состав, об. % CCl_4 – 94, CHCl_3 – 6.



Решение: Расчет ведем на 1 м³ конечной смеси. Исходя из ее состава, объемы продуктов равны: $V(\text{CCl}_4) = 0.94 \text{ м}^3$, $V(\text{CHCl}_3) = 0.06 \text{ м}^3$

Исходя из уравнения реакции, на образование 0.94 м³ CCl_4 израсходовано $0.94 \times 4 = 3.76 \text{ м}^3 \text{ Cl}_2$, а на образование 0.06 м³ CHCl_3 – $0.06 \times 3 = 0.18 \text{ м}^3 \text{ Cl}_2$.

Тогда селективность по хлору составит $\phi = 3.76 / (3.76 + 0.18) = 0.954$, или 95.4%.

ПРИМЕР 8. Рассчитать массу и объем (н. у.) воздуха, необходимого для приготовления аммиачно-воздушной смеси с содержанием аммиака 11.5% (по объему), если расход NH_3 составляет 5 т/ч. Определить среднюю молярную массу аммиачно-воздушной смеси.

Решение: Объем NH_3 составит $V(\text{NH}_3) = (5000 \times 22.4) / 17 = 6588 \text{ м}^3$. Исходя из объемного содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси, ее

общий объем равен $V(\text{смеси}) = (6588 \times 100) / 11.5 = 57288 \text{ м}^3$. тогда объем воздуха составит

$$V(\text{воздуха}) = 57288 - 6588 = 50700 \text{ м}^3.$$

С учетом состава воздуха, (79 объемных % N_2 и 21 объемных % O_2) часовой расход масс азота и кислорода равен:

$$m(\text{N}_2) = (50700 \times 0.79 \times 28) / 22.4 = 50058 \text{ кг/час или } 50.06 \text{ т/час};$$

$$m(\text{O}_2) = (50700 \times 0.21 \times 32) / 22.4 = 15207 \text{ кг/час или } 15.21 \text{ т/час};$$

$$m(\text{возд.}) = 50.06 + 15.21 = 65.26 \text{ т/час.}$$

Средняя молярная масса аммиачно-воздушной смеси:

$$M(\text{аммиачно-воздушной смеси}) = (6588 \times 17 + 50700 \times 0.79 \times 28 + 50700 \times 0.21 \times 32) / 57288 = 27.1 \text{ г/моль.}$$

ПРИМЕР 9. Определить объем азото-водородной смеси (молярное соотношение азот : водород = 1 : 3), который она займет при нормальных условиях, и массу этой смеси, если при температуре 480°C и давлении $300 \times 10^5 \text{ Па}$ она занимает объем 15000 м^3 .

Решение: Объем, которую азото-водородная смесь займет при н. у.

определяется по формуле $V_1 = \frac{V \times P \times T_1}{P_1 \times T}$, $V(\text{N}_2 + \text{H}_2) = 1.615 \times 10^5 \text{ м}^3$.

Исходя из заданного в условии молярного соотношения между исходными компонентами, объемные доли N_2 и H_2 составляют 0.25 и 0.75 соответственно (для газов объемное отношение равно молярному). Тогда объемы компонентов равны:

$$V(\text{N}_2) = 0.404 \times 10^5 \text{ м}^3; V(\text{H}_2) = 1.211 \times 10^5 \text{ м}^3;$$

Массы N_2 и H_2 , соответствующие данным объемам, и общая масса азото-водородной смеси составляют:

$$m(\text{N}_2) = (28 \times 0.404 \times 10^5) / 22.4 = 50.5 \text{ тонн};$$

$$m(\text{H}_2) = (2 \times 1.211 \times 10^5) / 22.4 = 10.8 \text{ тонн}$$

$$m(\text{N}_2 + \text{H}_2) = 61.3 \text{ тонн}$$

ПРИМЕР 10. Рассчитайте содержание Al, P, O, а также Al_2O_3 , P_2O_5 , H_2O (во многих технологических регламентах до настоящего времени содержание того или иного химического элемента в сложном составе задается через содержание оксидов) $\text{AlPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (в массовых долях).

Молярная масса $\text{AlPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ – 176 г/моль.

Решение: Массовая доля элементов (%) составляет:

$$\omega(\text{Al}) = 27 \times 100 / 176 = 15.3\%;$$

$$\omega(\text{P}) = 31 \times 100 / 176 = 17.6\%;$$

$$\omega(\text{O}) = 7 \times 16 \times 100 / 176 = 63.6\%.$$

Согласно следующей схеме:

$2(\text{AlPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}) = \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{P}_2\text{O}_5 \times 6\text{H}_2\text{O}$, массовая доля оксидов составляет:

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = (102 \times 100) / (2 \times 176) = 28.9\%;$$

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = (142 \times 100) / (2 \times 176) = 40.4\%;$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = (3 \times 18 \times 100) / 176 = 30.7\%.$$

ПРИМЕР 11. Для получения сложносмешанного удобрения используются хлорид калия, карбамид и двойной суперфосфат. Определить расход исходных компонентов на получение 1 тонны продукта, если массовое соотношение питательных компонентов N:P:K составляет 1:1:1. содержание P_2O_5 в двойном суперфосфате равно 50%.

Решение: Исходя из обозначений, принятых в технологии минеральных удобрений, отношение питательных компонентов N : P : K выражается через следующее массовое соотношение: $\text{N}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$. В данном случае нахождение соотношений, в которых смешиваются исходные компоненты, сводится к составлению системы линейных уравнений. Введем следующие обозначения: X_1 – масса хлорида калия, X_2 – масса карбамида, X_3 – масса двойного суперфосфата. Исходя из условия задачи, первое уравнение можно представить в следующем виде:

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1000$$

Массовая доля азота в карбамиде составляет $\omega(\text{N}_2) = \text{M}(\text{N}_2) / \text{M}[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] = 28 / 60 = 0.46$. где 28 и 60 – молярные массы N_2 и карбамида соответственно, г/моль.

Массовая доля калия в пересчете на оксид калия (K_2O) в техническом хлориде калия составляет: $\omega(\text{K}_2\text{O}) = \text{M}(\text{K}_2\text{O}) / 2\text{M}(\text{KCl}) = 94 / (2 \times 74.5) = 0.63$; содержание P_2O_5 в двойном суперфосфате равно 0.5 по условию.

Так как по условию задачи массовое соотношение питательных элементов в смеси равно 1:1:1. то с учетом содержания питательных веществ в исходных компонентах можно составить следующие уравнения:

$$0.63 \times X_1 = 0.46 \times X_2;$$

$$0.63 \times X_1 = 0.5 \times X_3$$

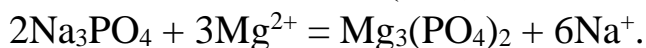
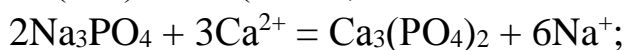
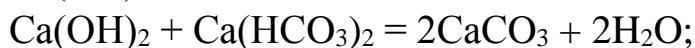
Решаем систему из трех линейных уравнений:

$$\begin{cases} X_1 + X_2 + X_3 = 1000 \\ 0.63 \times X_1 = 0.46 \times X_2 \\ 0.63 \times X_1 = 0.5 \times X_3 \end{cases}$$

И находим: $X_1 = 275.3$; $X_2 = 377.3$; $X_3 = 347.2$

Таким образом, для получения 1000 кг сложносмешанного удобрения необходимо 275.3 кг хлорида калия, 377.3 кг карбамида и 347.2 кг двойного суперфосфата.

ПРИМЕР 12. Определить массу известкового молока (12%) и фосфата натрия, необходимых для устранения жесткости воды, содержащей 10 мг/л CO_2 ; 25 мг/л HCO_3^- , 75 мг/л ионов Ca^{2+} и 12 мг/л ионов Mg^{2+} . Объем воды составляет 10 м³. Рассчитать временную, постоянную и общую жесткость воды. Молярные массы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 74 г/моль; Na_3PO_4 – 164 г/моль.



Решение: Общая жёсткость воды, представляющая собой суммарное содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (моль/л), составит

$J_{\text{общ.}} = 75/40 + 12/24 = 2.23$ ммоль/л, где 40 и 24 – молярные массы ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} соответственно.

Временная жесткость рассчитывается исходя из содержания ионов HCO_3^{2-}

$J_{\text{вр.}} = (25/61) \times 1/2 = 0.20$ ммоль/л, где 61 – молярная масса ионов HCO_3^- (мг/ммоль); $1/2$ – фактор эквивалентности ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Постоянная жесткость составит:

$J_{\text{пост.}} = J_{\text{общ.}} - J_{\text{вр.}} = 2.23 - 0.20 = 2.03$ ммоль/л.

На устранение временной жесткости расходуется извести:

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 \times (2 \times 10000 / 1000) = 148 \text{ г}$$

На удаление из воды CO_2 расходуется извести:

$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 \times (10 \times 10000) / (44 \times 1000) = 168 \text{ г}$, Общая масса известкового молока составит $m(\text{изв. молока}) = (148 + 168) / 0.12 = 2634.8 \text{ г}$, или 2.63 кг.

С помощью фосфата натрия проводится устранение постоянной жесткости. Масса фосфата натрия равна $m(\text{Na}_3\text{PO}_4) = (164 \times 2.02 \times 10000) / 1000 = 3312.8 \text{ г}$, или 3.31 кг.

1.5. Задачи для самостоятельного решения.

1-1. Рассчитайте расход барита (минерал, содержащий 92% BaSO_4 по массе) и угля (89% C) на получение 1 тонны BaCl_2 , если степень восстановления барита 90%, степень кислотного разложения 98%, а уголь подают с избытком 25%.



1-2. Рассчитайте объем аммиака (в кубометрах, для нормальных условий), необходимый для нейтрализации 1000 кг смеси кислот, содержащей 60% H_3PO_4 и 10% H_2SO_4 (все в массовых процентах) если аммиак поглощается на 98%. (серная кислота нейтрализуется до средней соли, ортофосфорная – до дигидрофосфата аммония).

1-3. Какую массу 20%-ной H_2SO_4 необходимо взять, чтобы, используя известняк как исходное сырье, получить 50 кг CaSO_4 ? Известняк содержит 78% CaCO_3 , конверсия карбоната кальция составляет 85%.

1-4. Рассчитайте состав газовой смеси, выходящей из контактного аппарата. Селективность окисления аммиака до оксида азота(II) составляет 98% (остальной аммиак окисляется до N_2). Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси составляет 11.5% (по объему).

1-5. Определите состав (в процентах по массе) продуктов сгорания попутного газа, если коэффициент избытка воздуха составляет 1.15. Состав воздуха принять (в массовых %): O_2 – 23.3%; N_2 – 76.7%. Состав данной фракции попутного газа: C_2H_6 – 96%; CO_2 – 4% (по объему).

1-6. Определить массу получаемого 20%-ного водного раствора этанола из 15000 м³ этиленового газа (приведено к нормальным условиям), содержащего 85 % этилена (по объему), если конверсия этилена составляет 98%.

1-7. При регенерации аммиака дистиллерную жидкость обрабатывают стехиометрическим количеством раствора известкового молока с содержанием 10 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (по массе). Определить состав (в массовых %) раствора, образовавшегося в результате протекания реакции: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Состав дистиллерной жидкости: 5% NH_4Cl ; 5% NaCl ; 90% H_2O (все в массовых процентах); растворимостью в воде аммиака, образовавшегося после обработки дистиллерной жидкости, пренебречь.

1-8. Хромат натрия можно получить по реакции: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2$ (уравнение приводится без стехиометрических коэффициентов). Определите расход руды, содержащей 60% Cr, соды, содержащей 99% Na_2CO_3 , и воздуха на получение 1000 тонн хромата натрия, если сода подается с избытком 4%, хром окисляется на 92%, а степень превращения кислорода составляет 40%.

1-9. На получение 1 тонны извести, содержащей 0.85 массовые доли CaO, израсходовано 1.7 т известняка, содержащего 0.94 массовые доли CaCO_3 . Рассчитайте выход продукта в этой реакции.

1-10. Определить массу кальциевой селитры, полученной в результате обработки мела 50%-ной азотной кислотой массой 10 т, если выход селитры составляет 98%.

1-11. Для получения этилового спирта способом, прямой гидратации этилена в гидратор подали 16.5 моль этилена. Из них при температуре 290°C и давлении 7×10^6 Па гидратации подверглись 13.2 моль. Определите степень превращения этилена, а также начальный и конечный объемы газовой смеси при указанных условиях.

1-12. Определите состав получаемого газа и объем воздуха, необходимого для сжигания 1000 м³ газа, содержащего 0.85 объемных долей H_2S ; 0.04 объемных доли воды и 0.11 объемных долей N_2 по реакции: $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ (стехиометрические коэффициенты не указаны). Воздух содержит 0.015 объемных долей H_2O .

1-13. Газ имеет следующий состав: 52% H_2 ; 30% CO_2 ; 15% N_2 и 3% CO (объемные проценты). Определить его состав в массовых процентах, абсолютную плотность и плотность по воздуху при нормальных условиях.

1-14. Раствор для обезжиривания металлов содержит, 50 г/л NaOH и 40 г/л Na_3PO_4 ; плотность его составляет 1090 кг/м³. Рассчитать расход исходных веществ на получение 3 м³ раствора. Исходные реагенты: а) $\text{NaOH}_{(\text{тв.})}$, $\text{Na}_3\text{PO}_{4(\text{тв.})}$, вода; б) растворы, содержащие 30 г/кг NaOH; 25 г/кг Na_3PO_4 , 120 г/кг: NaOH; и 80 г/кг Na_3PO_4 .

1-15. При получении газовой серы смешивают сернистый газ состава 10% SO_2 ; 80% N_2 и 10% O_2 (проценты – объемные) со стехиометрическим количеством сероводорода состава 90% H_2S ; 4% N_2 и 6% CO_2 (проценты по массе). Определите состав газа (в процентах по массе), ес-

ли протекает реакция: $\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} = \text{S}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ (стехиометрические коэффициенты не указаны).

1-16. Через контактный аппарат пропустили смесь сернистого газа и кислорода (в стехиометрическом соотношении). Определите состав газовой смеси после реакции (в процентах по массе и по объему), если окислилось 90% оксида серы (IV).

1-17. В производстве гипохлорита кальция используется газ, содержащий 8 объемных процентов хлора; давление газа 1.01×10^5 Па, температура 25°C . Остаточное содержание хлора в газе, выходящем из аппарата при температуре 40°C и давлении 1.01×10^5 , составляет 0.25 % (по объему). Определите выход гипохлорита кальция по хлору.

1-18. Какая масса оксида серы (VI) растворилась в олеуме (раствор SO_3 в H_2SO_4) массой 1000 кг, если массовая доля SO_3 в олеуме при прохождении олеума через поглотительную башню повышается с 19.5 до 20.5% (по массе).

1-19. На склад поступило 120 т железной руды влажностью 5%. После двухмесячного хранения влажность руды составила 2%. На сколько тонн изменилась масса руды после двух месяцев хранения?

1-20. Метанол получают из синтез-газа состава: 32% CO , 65% H_2 и 3% N_2 (объемные проценты) по реакции $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ (стехиометрические коэффициенты не указаны). Определите объемный расход газа для получения 1 тонны метанола, если степень превращения 35%, селективность 90%, потери при очистке составляют 6%.

1-21. Рассчитайте жесткость воды, в 1 м^3 которой содержится 500 г нитрата кальция.

1-22. Рассол, содержащий 21.5% KCl и 16.9% NaCl (массовые проценты), подвергают кристаллизации. Состав маточного раствора, выходящего из кристаллизатора: 12.5% KCl и 18.5 NaCl . Рассчитайте состав осадка.

1-23. Рассчитайте необходимое количество соды (89% Na_2CO_3) для умягчения 75 м^3 воды, содержащей 0.04 % $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и 0.04 % MgSO_4 (по массе). Определить жесткость воды.

1-24. Чему равна жесткость воды, если для ее устранения потребовалось добавить 3.71 г карбоната натрия на каждые 20 л воды?

1-25. Общая жесткость воды составляет 10 ммоль/л (карбонатная – 3 ммоль/л; некарбонатная – 7 ммоль/л). Рассчитать количество 25%-ного раствора соды (Na_2CO_3), необходимое для умягчения 10 м^3 воды.

1-26. Чему равна жесткость воды, если для ее устранения потребовалось добавить 150 г фосфата натрия на каждые 100 л воды?

1-27. Рассчитать количество 15%-ной серной кислоты, необходимое для того, чтобы в 5000 м^3 воды карбонатную жесткость перевести в некарбонатную, если концентрация гидрокарбонат-ионов равна 60 ммоль/л

1-28. Какой объем раствора соды (Na_2CO_3 , м^3) необходимо подать в систему водоподготовки для снижения постоянной жесткости с 4 до 1 ммоль/л. Расход воды $18000 \text{ м}^3/\text{ч}$. Концентрация раствора соды: а) 1 моль/ дм^3 ; б) 35 г/ дм^3 ; г) 10% (по массе). Плотность раствора примите равной $1.1 \text{ г}/\text{см}^3$.

1-29. Определить жесткость воды, обусловленную наличием сульфатов кальция и магния, и состав осадка, который образуется в результате умягчения 100 л воды 53 г соды, если масса осадка составляет 45 г.

1-30. Карбонатная жесткость воды составляет 7.8 ммоль/л; некарбонатная кальциевая жесткость – 9 ммоль/л; некарбонатная магниевая жесткость – 1.4 ммоль /л; содержание CO_2 – 14 мг/л. Рассчитать расход извести (90% $\text{Ca}(\text{OH})_2$) и соды (99% Na_2CO_3) для умягчения 1 м^3 такой воды.

1-31. При электролизе 1000 кг раствора, содержащего 26% NaCl (по массе), образовалось 78.8 кг хлора. Определите массу образовавшихся водорода и гидроксида натрия, а также состав раствора, если в процессе электролиза испаряется 8.2% воды, содержащейся в начальном растворе.

1-32. Требуется получить смешанное удобрение с массовым соотношением действующих веществ N_2 : P_2O_5 : K_2O , равным 1:1:2. Удобрение получают путем смешения карбамида, двойного суперфосфата (содержание P_2O_5 40% по массе) и сульфата калия. Определить массу перечисленных ингредиентов для получения 100 т удобрения.

1-33. Рассчитать количество соды (100% Na_2CO_3), церуссита (95% PbCO_3 , 5% SiO_2) и кварцита (98% SiO_2 , 2% Na_2CO_3) для получения 1 тонны хрустального стекла следующего состава: Na_2O – 0.06, PbO – 0.64, SiO_2 – 0.3.

1-34. Аккумуляторную кислоту, содержащую 92.5% H_2SO_4 , нужно разбавить водой до содержания в ней 28.5% H_2SO_4 . Сколько нужно взять воды на 100 кг разбавляемой кислоты?

1-35. Сколько нужно взять 96% H_2SO_4 и 64% H_2SO_4 , чтобы получить 2800 кг 92-процентной серной кислоты?

1-36. Определить расходные коэффициенты в производстве технического карбида кальция, имеющего по анализу следующий состав: CaC_2 – 78%, C – 3%, прочие примеси – 4%. Расчет следует вести на 1 т технического продукта. Карбид кальция получается согласно уравнению: $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$

Известь содержит 96.5% CaO . Содержание в каменноугольном коксе: золы – 4%, летучих веществ – 4%, влаги – 3%.

1-37. Рассчитать расходный коэффициент для природного газа, содержащего 97% (по объему) метана, в производстве уксусной кислоты (на 1 т) из ацетальдегида. Выход ацетиленов из метана составляет 15% от теоретически возможного, ацетальдегида из ацетиленов – 60%, а уксусной кислоты из ацетальдегида 90%.

2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНСЫ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химико-технологические расчеты составляют главную часть проекта новых химических производств, они же являются завершающей стадией научных исследований и выполняются при обследовании работающих цехов и установок. Основой технологических расчетов является составление материальных и тепловых балансов. Материальный баланс основан на законе сохранения массы вещества, согласно которому масса веществ, поступивших в замкнутую систему равна массе веществ на выходе из нее. Применительно к материальному балансу любого технологического процесса это означает, что масса веществ, поступивших на

технологическую операцию – **приход**, равна массе всех веществ, получившихся в результате этой технологической операции – **расходу**.

Материальный баланс может быть представлен уравнением, левую часть которого составляет масса всех видов сырья и материалов, поступающих на переработку $\sum m_{\text{прихода}}$, а правую – масса получаемых продуктов плюс производственные потери $\sum m_{\text{расхода}}^*$:

$$\sum m_{\text{прихода}} = \sum m_{\text{расхода}}^*$$

Уравнение материального баланса может быть представлено в следующем виде:

$$m_1^{\text{г}} + m_1^{\text{ж}} + m_1^{\text{тв}} + m_2 = m_3 + m_4 + m_5 + m_6 + m_7,$$

где m_1 и m_2 – массы поступившего газообразного, жидкого и твердого сырья и вспомогательного материала; m_3 , m_4 , m_5 – полученные целевой продукт, побочный продукт, отход соответственно; m_6 – непрореагировавшее сырье; m_7 – производственные потери. Слагаемые прихода и расхода, число которых зависит от состава производственных потоков, называют *статьями материального баланса*.

Материальный баланс – зеркало технологического процесса, отражающее расходные коэффициенты по сырью, наличие твердых отходов, газообразных выбросов, жидких стоков, состав образующихся продуктов. Чем подробнее изучен процесс, тем более полно можно составить материальный баланс. Составляют его по уравнению основной суммарной реакции с учетом параллельных и побочных реакций. Поскольку на практике приходится иметь дело не с чистыми веществами, а с сырьем сложного химического состава, то при составлении материального баланса следует учитывать массу всех компонентов, входящих в его состав. Для этого пользуются данными химических анализов.

2.1. Материальный баланс.

Теоретический (стехиометрический) материальный баланс рассчитывают на основе стехиометрических уравнений реакции. Часто стехиометрический баланс составляется для реакции, выражающей полный ход процесса и являющейся суммой всех промежуточных этапов – общей схеме реакции, цель которой – только определение стехиометрии процесса, количества вводящихся и количества отводящихся веществ. Удобнее всего составлять материальный баланс, отнеся все расчеты к 1

моль или 1 кмоль основного исходного вещества. После этого по числу моль или кмоль находят объемы и массы исходных веществ и продуктов процесса.

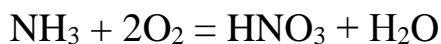
ПРИМЕР 13. Определите массу азотной кислоты, образующейся из 1 т аммиака. В процессе синтеза азотной кислоты из аммиака протекают следующие реакции:

окисление аммиака: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

окисление оксида азота: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

хемосорбция диоксида азота $4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{HNO}_3$

Если мы просуммируем отдельные уравнения стадий, в соответствии с которыми происходит синтез азотной кислоты из аммиака, мы получим следующее брутто-уравнение (брутто-схему):



В реальности, такая химическая реакция не существует (а если и существует, то ее практический выход позволит использовать ее в качестве процесса для получения азотной кислоты). Тем не менее, такое брутто-уравнение наглядно показывает, как то, что при получении азотной кислоты из аммиака единственным потребляемым сырьем являются аммиак и кислород, а продуктами этого процесса являются азотная кислота (основной продукт) и вода (сопутствующий продукт), так и молярные соотношения исходных веществ и продуктов реакции. В соответствии со обобщенной стехиометрической схемой из 1 моля аммиака получается 1 моль азотной кислоты. 1 тонна аммиака соответствует 58.8 кмоль, теоретические из этого количества можно получить 58.8 кмоль азотной кислоты, что соответствует 3.7 тоннам HNO_3 . Таким образом, вместо того, чтобы вести постадийный расчет по трем этапам синтеза азотной кислоты (заметим, что вероятность расчетной ошибки пропорциональна количеству арифметических действий, которые нам придется выполнять), суммирование химических уравнений, отображающих различные стадии процесса, позволяет минимизировать количество математических действий необходимых для определения количеств исходных веществ или продуктов реакции. Это обстоятельство, очевидно, является удобным приемом для составления материального баланса.

Практический материальный баланс учитывает состав исходного сырья и готовой продукции, избыток одного из реагентов, степень превращения, потери сырья и целевого продукта и т. д.; т. е. составляя такой баланс, необходимо учитывать все отклонения от теоретически возможного выхода, возникающие по следующим причинам:

- термодинамическим – состояние равновесия обратимых реакций не позволяет проводить основные превращения до конца;
- кинетическим – не достигается теоретическая степень превращения вследствие низких скоростей реакций, диффузионных торможений;
- обусловленным механизмом процесса – например, побочные реакции уменьшают выход основного продукта и т. д.

Технологические показатели, получаемые на основе практического материального баланса, называют балансовыми характеристиками. На основании материального баланса можно рассчитать такие технологические показатели, как расходные коэффициенты сырья, вспомогательных материалов, выход целевых продуктов, побочных продуктов или отходов, степень использования сырья, селективность процесса.

Кроме определения технологических показателей, материальный баланс позволяет установить, на каких этапах процесса следует искать технологические решения, которые могли бы обеспечить эффективность использования сырья. Для этого, кроме баланса всего процесса, составляет балансы отдельных его этапов, единичных элементов или частичные балансы по компонентам.

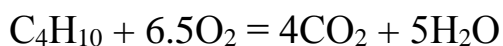
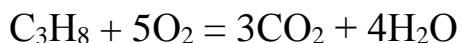
За основу материального баланса обычно принимается единица массы продукта (например, тонна) или масса продукта, получаемая в единицу времени (например, баланс составляется в расчете на час, сутки, год). Как правило, все материальные расчеты сводятся в таблицу

2.2. Примеры составления материального баланса

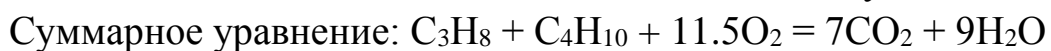
ПРИМЕР 14. Сожжено 100 м^3 газовой смеси, содержащей 50 объемных процентов пропана и 50 объемных процентов бутана. Избыток воздуха по отношению к теоретически необходимому для сгорания составляет 20%. Составить материальный баланс процесса горения и рассчитать состав продуктов сгорания (об. %).

Решение: При расчете принимаем, что воздух является смесью одного объема кислорода и 3.76 объема азота (молярное отношение O_2 : N_2 составляет 1:3.76). Поскольку условия температура и давление для процесса сжигания не указаны, принимаем условия за нормальные, соответственно 1 кмоль азота и 1 кмоль кислорода занимают объем, равные 22.4 м^3 .

Уравнения реакций горения углеводородов имеют следующий вид:



В данном случае, так как объемные (а значит и молярные) соотношения пропана и бутана в смеси равны 50%, и, следовательно, количество бутана равно количеству пропана имеет смысл составить суммарное уравнение сгорания обоих углеводородов, хотя, следует отметить, что такой подход стоит использовать далеко не в каждом случае.



Определяем количества и массы углеводородов, кислорода и продуктов сгорания, учитывая то, что воздух для сгорания был взят в избытке. Количества веществ определяются по стехиометрическому уравнению (уравнениям), для перехода от объема к количеству и от количества к

массе проводим по формулам: $v(X) = \frac{V(X)}{V_m(X)}$ и $m = v(X) \times M(X)$, где

$v(x)$ – количество вещества, $V(X)$ – объем вещества, $V_m(X)$ – молярный объем вещества, $m(x)$ – масса вещества, $M(X)$ – молярная масса вещества.

50 м ³ пропана соответствует	2.23 кмоль пропана	98.12 кг
50 м ³ бутана соответствует	2.23 кмоль пропана	129.3 кг
В результате сгорания образуется	15.6 кмоль CO ₂	686.8 кг
В результате сгорания образуется	20.1 кмоль H ₂ O	361.8 кг
На сгорание смеси будет затрачено	25.6 кмоль O ₂	819.2 кг
С учетом 20% избытка имеем	30.7 кмоль O ₂	982.4 кг
Кислород, являющийся избытком	5.1 кмоль O ₂	163.2 кг
Азот, входящий в состав воздуха	15.4 кмоль N ₂	3231 кг
Общая масса воздуха		4214 кг

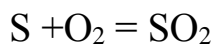
Составляем таблицу:

ВВЕДЕНО		ВЫВЕДЕНО	
ПРОПАН	98.1 кг	Диоксид углерода	686.8 кг
БУТАН	129.3 кг	Вода	361.8 кг
ВОЗДУХ, в том числе	4214 кг	Кислород	163.2
кислород	982.4 кг	азот	3231 кг
азот	3231 кг		
СУММАРНО	4.44 т 4441.4 кг	СУММАРНО	4.44 т 4442.8 кг

Примечание: Суммарное количество введенных в реакцию компонентов и выведенных из реакции веществ различается на 1.4 кг, что составляет ошибку 0.03%, вполне допустимую для такого рода расчетов. Причина появления этой ошибки анализировались ранее. При этом суммарное количество введенных и выведенных компонентов, выраженное в тоннах и записанное с тремя значащими цифрами совпадает, что говорит о том, что расчет проведен правильно.

ПРИМЕР 15. Составьте материальный баланс печи для сжигания серы производительностью 60 т/сутки. Степень окисления серы 0.95 (остальная сера возгоняется и сгорает вне печи). Коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1.5$. Расчет следует вести на производительность печи по сжигаемой сере в кг/ч.

Решение: Процесс горения серы описывается уравнением реакции:



Определяем производительность печи: $60/24 = 2.5$ т/ч = 2500 кг/ч серы

Масса серы, окисленной до SO_2 $m(S) = 2500 \times 0.95 = 2375$ кг; $v(S) = 74.2$ кмоль

В виде паров остается неокисленной серы: $m(S)_{изб} = 2500 - 2375 = 125$ кг

Израсходовано кислорода на окисление серы $v_1(O_2) = 74.2$ кмоль, с учетом избытка в систему вводится следующее количество кислорода: $v_2(O_2) = 111.3$ кмоль, что соответствует $m(O_2) = 3562$ кг

В составе воздуха с кислородом поступает азот $v(N_2) = 418.5$ кмоль; $m(N_2) = 11720$ кг

В результате реакции образовалось диоксида серы: $v(SO_2) = 74.2$ кмоль; $m(SO_2) = 4750$ кг

Осталось неизрасходованного кислорода $m_{изб}(O_2) = 1187$ кг

Полученные данные сводим в таблицу:

ВВЕДЕНО			ВЫВЕДЕНО		
Сера	2500 кг		Диоксид серы	4750 кг	1670 м ³
Воздух, в том числе	15282 кг	11950 м ³	Сера	125 кг	
Кислород	3562 кг	2500 м ³	Кислород	1187 кг	835 м ³
Азот	11720 кг	9450 м ³	Азот	11720 кг	9450 м ³
СУММАРНО	17782 кг	11950 м³	СУММАРНО	17782 кг	11955 м³

ПРИМЕР 16. При электрокрекинге природного газа, содержащего 98% метана и 2% азота (по объему), в газе, выходящем из аппарата, содержится 15% ацетилена. Рассчитайте материальный баланс процесса на 1000 м³ исходного природного газа без учета протекания побочных реакций.

Решение: Получение ацетилена из газообразных углеводородов осуществляется при 1200-1600°C: $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 - 380 \text{ кДж}$. Процесс происходит в электродуговых печах при 1600°C и линейной скорости газа 1000 м/с.

В 1000 м³ природного газа содержится: $\text{CH}_4 - 980 \text{ м}^3$, $\text{N}_2 - 20 \text{ м}^3$. Процесс идет с изменением объема; при полном превращении метана в ацетилен и в продукционной смеси должно содержаться 25% ацетилена. Так как по условию в продуктах реакции содержится 15% ацетилена, значит, имеет место неполное разложение метана.

Обозначим объем превращенного метана (м³) через x . Тогда состав смеси, выходящей из печи, можно представить следующим образом:

CH_4	$(980-x)$
C_2H_2	$x/2$
H_2	$3/2x$
N_2	20

Итого:(1000 + x) м³

По условию количество ацетилена в газе, выходящем из печи, составляет

$$15\%, \text{ т. е. } \frac{x/2}{(1000 + x)} = 15\%$$

Решая уравнение, $(x/2) \times 100 / (1000 + x) = 15$, получим $x = 450 \text{ м}^3$. Исходя из этого состав газа после крекинга будет следующим: $V(\text{C}_2\text{H}_2) = 215 \text{ м}^3$; $V(\text{CH}_4) = 550 \text{ м}^3$; $V(\text{H}_2) = 645 \text{ м}^3$; $V(\text{N}_2) = 20 \text{ м}^3$. Результаты расчетов сведены в таблицу

Полученные данные сводим в таблицу:

ВВЕДЕНО			ВЫВЕДЕНО		
Метан	695 кг	980 м ³	Ацетилен	248 кг	215 м ³
			Водород	58 кг	645 м ³
Азот	25 кг	20 м ³	Метан	388 кг	550 м ³
			Азот	25 кг	20 м ³
СУММАРНО	720 кг	1000 м³	СУММАРНО	720 кг	1430 м³

2.3. Задачи для самостоятельного решения

2-1. Составить материальный баланс отделения окисления аммиака на 1 т азотной кислоты. Степень окисления аммиака до оксида азота 0.97 и до азота 0.03; оксида азота до диоксида азота – 1.0 и степень абсорбции 0.92. Содержание аммиака в сухой аммиачно-воздушной смеси 7.13%. Относительная влажность воздуха 80%.

2-2. На упаривание поступает 9200 кг/ч 56-процентного раствора нитрата аммония. После упаривания из выпарного аппарата выводится 5350 кг/ч раствора с концентрацией 96% NH_4NO_3 . Составить материальный баланс процесса упаривания.

2-3. Составить часовой материальный баланс процесса окисления аммиака, необходимого для получения 100000 тонн/год HNO_3 , если цех работает 355 дней в году, селективность окисления аммиака в оксид азота(II) 97%, а концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси составляет 11.5% (по объему).

2-4. Составить материальный баланс производства метилового спирта, при котором протекают реакции: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$; $2\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Рассчитать расход синтез-газа (смесь CO и H_2 с молярным соотношением 1:2) на 1000 кг метанола. Степень превращения CO составляет 93%; 4% образующегося метанола подвергается межмолекулярной дегидратации. Состав газа, 32% CO; 66% H_2 ; 1% N_2 ; 1% CH_4 (по объему).

2-5. Составить материальный баланс процесса получения 1 тонны $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ путем его кристаллизации из насыщенных растворов, если растворимость CuSO_4 при 100°C составляет 75 г/100 г воды, а при 20°C – 20.7 г/100 г воды.

2-6. Составить материальный баланс процесса получения сульфида натрия по реакции $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$, если степень превращения водорода 0.97. производительность по Na_2SO_4 – 250 т/сут. Состав сульфата натрия – 99% Na_2SO_4 . 1% NaCl. Степень превращения Na_2SO_4 составляет 94%. Состав технического водорода – 97% H_2 . 2.2% N_2 ; 0.8% Cl_2 (по объему).

2-7. Составить материальный баланс башни сжигания фосфора, орошаемой водой. Производительность по P_2O_5 – 4 т/ч. Содержание фосфора в техническом желтом фосфоре – 99.5% (по массе). Коэффициент избытка воздуха при сжигании – 25%. Концентрация вытекающей из башни H_3PO_4 – 20%.

2-8. Составить материальный баланс сжигания сероводорода производительностью 15 т/ч (на моногидрат H_2SO_4). Исходный газ содержит 55% H_2S и 45% влаги (по объему). На 1 м³ газа в печь подается 10 м³ воздуха. Степень превращения сероводорода составляет 98%.

2-9. Сульфат железа (III) получают по реакции: $6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO$. На окисление подают 1 т железного купороса, содержащего, 95% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 95; 2% H_2SO_4 и 3% H_2O – 3. Массовая доля H_2SO_4 – 92%, HNO_3 – 68%. Рассчитать материальный баланс получения $Fe_2(SO_4)_3$, если серную кислоту подают по стехиометрии, а азотную – с избытком 10%.

2-10. Нитрат натрия получают из нитрат-нитритных щелоков, содержащих 20% $NaNO_2$ и 12% $NaNO_3$ (по массе), по реакции $3NaNO_2 + 2HNO_3 = 3NaNO_3 + 2NO + H_2O$. Рассчитать расход азотной кислоты, содержащей 45% HNO_3 (по массе) на получение 1000 кг $NaNO_3$. Вычислить состав раствора и составить таблицу материального баланса.

2-11. Определить часовой расход фосфорита (содержит 30% P_2O_5), кокса (содержит 85% C) и кварца (содержит 97% SiO_2) на производство 4000 кг/ч элементарного фосфора по реакции $Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 = 3CaO \cdot SiO_2 + 5CO + 2P$. Степень восстановления фосфора 98%, а потери фосфора вследствие побочных реакций – 10%. Составить таблицу материального баланса

2-12. Раствор, содержащий 35% $Na_4[Fe(CN)_6]$, охлажден до 279 К, в насыщенном растворе при этой температуре содержится 14.3% $Na_4[Fe(CN)_6]$, в осадке – кристаллы $Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 10H_2O$. Рассчитать материальный баланс процесса на 1000 кг $Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 10H_2O$.

2-13. Перманганат калия получают по реакции: $2MnO_2 + 2KOH + 1.5O_2 = 2KMnO_4 + H_2O$. В качестве исходных веществ используется руда, содержащая 95% MnO_2 , гидроксид калия, содержащий 92% KOH, и технический кислород, в состав которого входит 5 % азота

(по объему). Рассчитать материальный баланс получения KMnO_4 на 1000 кг руды и выход перманганата калия, если общая степень превращения оксида марганца(IV) в ходе процесса составляет 92%, гидроксида калия – 90%, кислорода – 85%.

2-14. Определить количество водяных паров и количество получаемого 20%-ного раствора этилового спирта из 150000 м³ этиленового газа, содержащего 85% этилена и 15% воды (по объему), по реакции $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, если степень превращения этилена 98%. Составьте материальный баланс процесса.

2-15. Составить материальный баланс (кг) процесса окисления NH_3 (на 1 т NH_3) по реакциям: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ и $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, предполагая, что конверсия аммиака составляет 99%, при том 2% NH_3 окисляется до азота. Аммиачно-воздушная смесь содержит 0.13 объемные доли NH_3 .

2-16. В абсорбционную установку подается 10000 м³/ч газа с 7.5% объемных долей SO_2 . В результате абсорбции получают 2000 кг/ч олеума с содержанием 15% свободного SO_3 и 93% массовых долей серной кислоты. Общая степень абсорбции равна 0.995%. Рассчитать материальный баланс установки и степень абсорбции в первом абсорбере.

2-17. В абсорбционную подается 20 000 м³/ч газа с 7.8% объемных долей SO_2 . В результате абсорбции получают олеум с содержанием 10% свободного SO_3 и 93% массовых долей серной кислоты. Степень поглощения триоксида серы в первом абсорбере составляет 40%. Общая степень абсорбции равна 0.995%. Рассчитать материальный баланс установки.

2-18. Составить материальный баланс производства 1500 кг/ч 36%-ной ортофосфорной кислоты разложением апатита, содержащего 52% CaO , 34% P_2O_5 , 4% массовых долей F, остальное балласт, серной кислотой концентрацией 63%. Степень разложения фосфорита составляет 96%, степень отмывки кислоты на фильтре – 0.99. Соотношение твердой и жидкой фаз на выходе из реактора должно быть 1:3. Влажность твердой фазы на выходе равна 35% массовых долей.

2-19. Составить материальный баланс реактора окисления аммиака, в который поступает аммиачно-воздушная смесь с расходом 10000 м³/ч,

содержащая 9 объемных долей аммиака, %. Степень превращения аммиака 0.98. а селективность по оксиду азота 0.95. Побочным продуктом считать только азот.

2-20. Рассчитать материальный баланс синтеза аммиака производительностью 10000 кг/ч аммиака из аммиачно-воздушной смеси (АВС), содержащей 0.5 объемных долей CH_4 . %. Степень превращения АВС в реакторе равна 0.18. Состав рециркуляционного газа: CH_4 – 6.0%, NH_3 – 3%, остальное АВС.

2-21. Рассчитать состав и количество нигрозных газов, получаемых при окислении 850 м³/ч аммиачно-воздушной смеси, содержащей 9%. В абсорбционную установку подается 15000 м³/ч газа с содержанием 8.3% объемных долей SO_2 . В результате абсорбции получают олеум с содержанием 20% свободного SO_2 и 98%-ную серную кислоту. Степень абсорбции в олеумном абсорбере равна 0.2. а общая степень абсорбции – 0.99%. Рассчитать материальный баланс установки.

2-22. Составить материальный баланс производства оксида этилена прямым каталитическим окислением этилена воздухом. Состав исходной газовой смеси – 3% объемных долей этилена в воздухе. Степень окисления этилена равен 0.5. Расчет вести на 1 т оксида этилена.

2-23. Составить материальный баланс хлоратора в производстве 1 т хлорбензола. Содержание продуктов в массовых долях, %: бензол – 65.0; хлорбензол – 32.0; дихлорбензол – 2.5; трихлорбензола – 0.5. Технический бензол содержит 97.5% массовых долей C_6H_6 . технический хлор – 98% массовых долей Cl_2 .

2-24. Составить материальный баланс нитратора производительностью 3 т/ч нитробензола. Выход нитробензола составляет 98% от теоретического. Состав нитрующей смеси, массовые доли, %: HNO_3 – 20; H_2SO_4 – 60; H_2O – 20. Расход нитрующей смеси 4 кг на 1 кг бензола. Нитрование бензола осуществляется в реакторе по реакции.

2-25. Составить материальный баланс установки для получения аммиачной селитры производительностью 20 г NH_4NO_3 в час влажностью 5% массовых долей. В производстве применяется 47%-ная азотная кислота и 100%-ный газообразный аммиак. Потери азотной кислоты и аммиака в производстве составляют 1% производительности. Из нейтрализатора

аммиачная селитра выходит в виде 60%-ного раствора NH_4NO_3 в воде. Определить количество влаги, испарившейся в результате экзотермической реакции нейтрализации $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$.

2-26. Рассчитать материальный баланс производства хлора методом электролиза водного раствора хлорида натрия. Концентрация NaCl в растворе 310 г/л. Степень разложения 50%. Плотность раствора при условиях электролиза 1.17 кг/л. Расчет вести на 1000 м³ хлора.

2-27. При газификации кокса, содержащего 96.5% С и 3.5% H_2O по массе, водяным паром получают водяной газ, в состав которого входит 6% CO_2 по объему. Рассчитать состав полученного газа и составить материальный баланс процесса.

2-28. При термоокислительном крекинге метана для получения ацетилена смесь газов имеет следующий состав (объемные доли, %): C_2H_2 – 8.5; H_2 – 57; CO – 25.3; CO_2 – 3.7; C_2H_4 – 0.5; CH_4 – 4.0; Ar – 1.0. Определить количество метана, которое нужно подвергнуть крекингу, чтобы из отходов крекинга после отделения ацетилена получить 1 т метанола: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$. Из 1 т исходного метана получается после выделения ацетилена 1160 кг смеси газов.

2-29. Составить материальный баланс производства 1 т сульфата натрия, если в производстве используется поваренная соль, содержащая 97% NaCl , и 93% раствор H_2SO_4 . Степень разложения NaCl составляет 93%.

2-30. Составить материальный баланс производства 1 т технического сульфида натрия (содержание Na_2S – 96% массовых долей) из сульфата натрия (содержание Na_2SO_4 – 95.5% массовых долей) и электролитического водорода (содержание H_2 – 97% массовых долей): $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2 = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. На побочные реакции (образование NaHS , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) расходуется 2% Na_2SO_4 и H_2 от теоретически необходимого количества для получения 1 т технического продукта.

2-31. Составить материальный баланс производства 10000 т/ч 90.4%-ной серной кислоты из серного колчедана, содержащего 42% серы, при условии, что степень выгорания серы в колчедане составляет 97%, степень каталитического окисления диоксида серы – 99.3%, а степень абсорбции триоксида серы – 99.5%. Обжиговый газ содержит 8% диокси-

да серы. Воздух влажностью 55% перед подачей в печь для обжига колчедана подвергается осушке получаемой серной кислотой.

2.4. Тепловой баланс.

Эффективность использования энергии при осуществлении химико-технологического процесса устанавливается с помощью энергетического баланса. Основой его служит закон сохранения и эквивалентности массы и энергии, математическая формулировка которого имеет вид:

$$\Sigma(E + mc^2) = const,$$

где E – энергия; m – масса; c – скорость распространения света в вакууме.

Чаще для химико-технологических процессов ограничиваются составлением теплового баланса, отнеся его к тем единицам, которые использовались для составления материального баланса.

Если при проведении процесса энергия может подводиться или отводиться в иной форме, чем тепловая, то в общем балансе она учитывается с помощью соответствующих эквивалентов теплоты.

В таком балансе количества энергии, подведенные к системе и полученные в результате превращений (приход тепла), должны быть равны количествам, которые расходуются на проведение отдельных этапов процесса, преобразовываются в другие виды энергии и отводятся из системы материальными потоками, а также теряются в окружающую среду (расход тепла).

На практике часто составление теплового баланса осложнено неадиабатностью процесса, различием температур реагентов, нестехиометричностью, присутствием инертных газов и неполнотой протекания процесса.

Рассмотрим это на примерах. Предположим, что температура продуктов технологического процесса не равна температуре исходных веществ ($T_{исх} \neq T_{прод}$). Тогда для удобства расчета процесс можно представить происходящим в несколько стадий: реакция осуществляется при $T_{исх}$, а затем продукты нагреваются до $T_{прод}$, или вначале нагреваются до $T_{прод}$ исходные вещества, после чего проводят процесс. Возможен и такой вариант: исходные вещества охлаждают (или нагревают) до некоторой температуры T_0 . проводят при ней реакцию, после чего продукты реакции нагревают (или охлаждают) до $T_{прод}$.

Хотя последний путь расчета кажется сложнее предыдущих, именно он является предпочтительным в том случае, если в качестве T_0 выбрать стандартные условия – 298.15 К. Вычисления упрощаются, если известны средние теплоемкости всех реагентов в рассчитываемом интервале температур. Для этого пути расчета тепловой эффект определяется по формуле:

$$\sum_{\text{исх}} n_i \left(\int_{T_{\text{исх}}}^{T_0} C_{pi} dT + \Delta H_{\text{пр}} \right)_i + x n_{\text{осн}} \Delta H_{T_0} + \sum_{\text{прод}} n_i \left(\int_{T_0}^{T_{\text{прод}}} C_{pi} dT + \Delta H_{\text{пр}} \right)_i = Q$$

Здесь первое слагаемое представляет изменение энтальпии при переходе всех исходных веществ (включая и инертные газы, если они присутствуют в исходной смеси) от температуры входа их в реакционную зону $T_{\text{исх}}$ до температуры T_0 начала отсчета энтальпии; второе слагаемое равно тепловому эффекту реакции при T_0 в расчете на 1 моль вещества (на которое ведется вычисление) с учетом конверсии x ; третье слагаемое – изменение энтальпии при нагревании всех веществ, покидающих зону реакции (продукты реакции, инертные вещества и непрореагировавшие исходные вещества). Если в процессе изменения температуры не происходит фазовых превращений, то все $\Delta H_{\text{пр}}$ будут равны нулю. Если же фазовые превращения имеют место, то для упрощения расчета их можно отнести к T_0 .

Для составления теплового баланса необходимо знать теплоемкости участвующих в процессе веществ, тепловые эффекты химических реакций (из термохимических расчетов) и теплоты фазовых преобразований.

В технологических расчетах используются значения молярной (C_m) или удельной (C_p) теплоемкости.

Молярные теплоемкости равны:

$$C_{pm} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad C_{vm} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$$

Удельные теплоемкости, соответственно, равны:

$$C_p = \frac{C_{pm}}{M} \quad C_v = \frac{C_{vm}}{M}$$

Когда ν моль вещества обмениваются с окружающей средой Q кДж теплоты, и при этом температура вещества изменяется от T_1 до

T_2 , средняя молярная теплоемкость при постоянном давлении (1) или объеме (2) равна:

$$(1)\bar{C}_{pm} = \frac{Q_p}{(T_2 - T_1)v} \quad (2)\bar{C}_{vm} = \frac{Q_v}{(T_2 - T_1)v}$$

Зависимость молярной теплоемкости от температуры выражается с помощью эмпирических уравнений:

$$C_{pm} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$C_{pm} = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

где a , b , c , d – характерные для данного вещества постоянные (число членов зависит от требуемой степени точности и величины температурного интервала).

Для составления тепловых балансов процессов, для которых температура изменяется в широких пределах (например, процессов горения), нужно знать зависимость молярной теплоемкости веществ, участвующих в этом процессе, от температуры. Вышеприведенные уравнения дают возможность рассчитать истинные молярные теплоемкости при данной температуре. Если же вещество нагревается или охлаждается в нешироком интервале температур, то обычно в таких случаях рассчитывается средняя молярная теплоемкость C_{pm} для данного диапазона температур.

Размерность теплоемкости в справочных таблицах может быть представлена в виде кал/(моль×град); Дж/(моль×К); кДж/(кмоль×К); кДж/(кг×К); кДж/(м³×К). Размерность теплоемкости должна соответствовать размерности слагаемых членов уравнения теплового баланса.

Теплоемкость смеси – аддитивная характеристика теплоемкостей составляющих ее компонентов C_{pm} :

$$C_{pm} = \sum_i N_i C_{pmi}$$

$$\text{где } N_i = n_i / \sum_i n_i$$

Температура потоков в элементах ХТС изменяется за счет внутренних источников, одним из которых являются химические превращения.

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате реакции, рассчитывается из термохимического уравнения. Изменение энтальпии (ΔH) численно равно количеству теплоты, которое сообщают системе или отводят от нее при постоянном давлении, поэто-

му значения ΔH характеризуют тепловые эффекты фазовых переходов (плавления, кипения и т. д.), химических реакций и других процессов, протекающих при постоянном давлении. В большинстве задач по химической технологии моделью являются изобарные (протекающие при постоянном давлении) процессы, можно принимать, что тепловой эффект Q реакции и изменение энтальпии ΔH реакции противоположны по знаку ($Q = -\Delta H$).

Стандартные тепловые эффекты химических реакций могут быть рассчитаны на основе теплот образования веществ, участвующих в реакции, согласно закону Гесса. Теплоты образования веществ приведены в соответствующих справочниках. При этом в качестве стандартных условий приняты температура 298 К, давление 1 атм (101325 Па) и для растворенных веществ – концентрация 1 моль/1 кг растворителя. Для газов и растворов предполагаются допущение, что они являются идеальными.

Зависимость теплового эффекта реакции (изменения энтальпии) от температуры следует из закона Кирхгофа

$$\left[\frac{d(\Delta H^\circ)}{dT} \right] = \sum v_i C_{i_{pm\text{прод.}}}^\circ - \sum v_j C_{j_{pm\text{исх.}}}^\circ = \Delta C_{pm}^\circ$$

Из уравнения следует, что чувствительность ΔH к изменению температуры определяется абсолютным значением ΔC_{pm} , а знак температурного коэффициента теплового эффекта – знаком ΔC_{pm} . При $\Delta C_{pm} > 0$ тепловой эффект реакции растет с увеличением температуры, при $\Delta C_{pm} < 0$ уменьшается, при $\Delta C_{pm} = 0$ не зависит от температуры.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры также можно представить в виде

$$\left[\frac{d(\Delta H^\circ)}{dT} \right] = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3$$

где приращения $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta d$ вычисляются как $\sum a_{\text{прод.}} - \sum a_{\text{исх.}}$, $\sum b_{\text{прод.}} - \sum b_{\text{исх.}}$ и т.д. После интегрирования получаем:

$$\Delta H^\circ = I + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 + \frac{\Delta d}{4}T^4$$

На основе значений стандартных теплот образования можно рассчитать энтальпию реакции ΔH°_{298} при температуре 298 К. Подставив в приведенное выше уравнение значение ΔH°_{298} и температуру 298 К, найдем постоянную интегрирования I . Таким образом, получается возможность энтальпию реакции для любой температуры.

ПРИМЕР 17. Рассчитать ΔH для реакции разложения метана до углерода и водорода при температуре $T = 1000$ К.

Решение. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{\text{графит}} + 2\text{H}_2$ Поскольку при разложении образуются простые вещества $\Delta H^\circ(\text{реакции}) = -\Delta H^\circ(\text{CH}_4) = +74955$ Дж.

Уравнения молярных теплоемкостей имеют следующий вид:

$$C_{\text{pm}}(\text{графит}) = 17.20 + 4.27 \times 10^{-3}T - (8.80 \times 10^{-5})/T^2$$

$$C_{\text{pm}}(\text{H}_2) = 29.12 - 1.92 \times 10^{-3}T + 4.02 \times 10^{-6}T^2 - 0.88 \times 10^{-9}T^3$$

$$C_{\text{pm}}(\text{CH}_4) = 19.90 + 50.28 \times 10^{-3}T + 12.70 \times 10^{-6}T^2 - 11.02 \times 10^{-9}T^3$$

Разности коэффициентов составят:

$$\Delta a = 17.2 + 2 \times 29.12 - 19.90 = 55.54$$

$$\Delta b = (4.27 - 2 \times 1.92 - 50.28) \times 10^{-3} = -42.17 \times 10^{-3}$$

$$\Delta c' = -8.8 \times 10^5$$

$$\Delta c = (2 \times 4.02 - 12.70) \times 10^{-6} = -4.66 \times 10^{-6}$$

$$\Delta d = [2 \times (-0.88) + 11.02] \times 10^{-9} = -9.26 \times 10^{-9}$$

Найденные значения Δa , Δb ... и $T = 298$ К, а также стандартную энтальпию реакции подставляем в уравнение и находим постоянную интегрирования:

$$74955 = I + 55.54 \times 298 - \frac{42.17 \times 10^{-3}}{2} 298^2 + \dots$$

Постоянная интегрирования $I = 13776$. Подставляя ее в уравнение:

$$\Delta H = 13776 + 55.54 \times 1000 - \frac{42.17 \times 10^{-3}}{2} 1000^2 + \dots$$

получим: $\Delta H = 89.671$ кДж

Количество выделившейся (или поглощенной) теплоты при протекании химической реакции зависит от степени превращения исходного реагента $x(A)$ и значения теплового эффекта (изменения энтальпии):

Исходя из вышеизложенного, уравнение теплового баланса будет иметь следующие составляющие:

$$Q_{\text{исх}} = \nu(A) \times C_{\text{pmA}}(T_A - T_0)$$

$$Q_{\text{реакции}} = Q_T \times \nu(A) \times x(A)$$

$$Q_{\text{прод}} = \nu(R) \times C_{\text{pmR}}(T_R - T_0)$$

где Q_T – тепловой эффект реакции в зоне реакции (или определенный для стандартной температуры, кДж, $\nu(A)$ и $\nu(R)$ – соответственно количество входящих реагентов и отходящих продуктов, моль или кмоль; T_0 – температура начала отсчета энтальпии, 298 К; T_A и T_R – температуры реагентов и продуктов соответственно, К. Если размерность теплоемкости выражена в Дж/(кг×К) или кДж/(кг×К), то в уравнение вместо коли-

чества в молях или киломолях подставляется масса реагентов или продуктов.

При составлении тепловых балансов могут быть использованы следующие упрощения.

1. Изменение T мало отражается на величине Q . Это обусловлено возрастанием энтальпий образования всех реагентов с нагреванием. Допущение $Q \approx \text{const}$ также означает малое влияние температуры на разность теплоемкостей исходной и конечной (или равновесной) реакционных смесей.
2. Средние значения Q и C_p (удельной теплоемкости) в рабочем температурном интервале остаются практически неизменными.

Следовательно, теплоемкость всей смеси – произведение $m \times C_p$ – также мало различается для входного и выходного потоков. Если пользоваться массовыми величинами потоков, то и удельные теплоемкости можно принять мало меняющимися в процессе. Например, в синтезе аммиака, в котором C_p компонентов (H_2 , N_2 , NH_3) различаются в несколько раз и в процессе значительно изменяется их содержание, теплоемкость смеси на входе отличается от теплоемкости смеси на выходе менее чем на 10%.

Исходя из вышеизложенного, уравнение теплового баланса с учетом принятых допущений, можно записать в следующем виде:

$$m_{\text{исх}} \times C_{p\text{исх}} \times T_1 + Q_{\text{реакции}} = m_{\text{прод}} \times C_{p\text{прод}} \times T_2$$

В технической литературе по расчетам химико-технологических процессов часто температурой начала отсчета энтальпии является 0°C . В этом случае количество теплоты, поступающее в систему или выходящее из нее, рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{исх(прод)}} = v_{A(R)} C_{pm} T_{A(R)}$$

ПРИМЕР 18. При производстве оксида этилена по реакции $C_2H_4 + 0.5O_2 = C_2H_4O$ при 280°C и 1 атм этилен и кислород входят в реактор при 80°C , причем кислород берут в 10%-ном избытке. Степень превращения C_2H_4 равна 80%. Определить количество теплоты для поддержания изотермического процесса, если в час в реактор поступает 140 кг C_2H_4 .

Решение:

	ΔH° , Дж/моль	$C_{pm, 80}$ Дж/моль $\times K$	$C_{pm, 280}$ Дж/моль $\times K$	$v(\text{реаг})$, моль	$v(\text{прод})$, моль
C_2H_4	52417	46.8	58.5	1	0.2

O ₂	0	29.5	30.7	0.55	0.15
C ₂ H ₄ O	-52584	–	64.8	0	0.8

Произведем расчет теплового баланса для данного примера. Используя закон Гесса, рассчитываем $\Delta H_{\text{реакции}} = -105001$ Дж, то есть при 80%-ной конверсии этилена на 1 моль подаваемого в реактор этилена будет выделяться $0.8 \times 105001 = 84000$ Дж тепла. Количество тепла, вносимое исходными веществами и выносимое продуктами равно

$$Q_{\text{исх}} = 1 \times 46.8 \times (353 - 298) + 0.55 \times 29.5 \times (353 - 298) = 3465 \text{ Дж};$$

$$Q_{\text{прод}} = 0.8 \times 64.8 \times (553 - 298) + 0.55 \times 29.5 \times (553 - 298) = 17384 \text{ Дж}.$$

Таким образом, количество теплоты, которое необходимо отвести при подаче в реактор 1 моль этилена, составляет:

$$Q_{\text{отв.}} = Q_{\text{реакции}} + Q_{\text{исх.}} - Q_{\text{прод.}} = 84000 + 3465 - 17384 = 70081 \text{ Дж}.$$

С учетом того, что в час в реактор подается 140 кг этилена и степень его превращения составляет 0.8. количество теплоты, отводимое за 1 час, составляет

$$Q_{\text{отв.}} = (70081 \times 10^3 \times 140 \times 0.8) / 28 = 280324 \text{ кДж}.$$

Рассчитаем тепловой баланс данного процесса с учетом температуры начала отсчета энтальпии, равной 0°C:

$$Q_{\text{вх.}} = 1 \times 46.8 \times 80 + 0.55 \times 29.5 \times 80 = 5042 \text{ Дж}$$

Энтальпия продуктов составляет

$$Q_{\text{вых.}} = 0.8 \times 64.8 \times 280 + 0.55 \times 29.5 \times 280 = 19058 \text{ Дж}$$

$$Q_{\text{отв.}} = Q_{\text{реакции}} + Q_{\text{исх.}} - Q_{\text{прод.}} = 84000 + 5042 - 19058 = 69984 \text{ Дж}.$$

$Q_{\text{отв.}} = (69984 \times 10^3 \times 140 \times 0.8) / 28 = 279936 \text{ кДж}$, таким образом, расхождение в результатах расчета, полученных различными способами, составляет 0.14%.

Для фазовых превращений (испарение, конденсация, плавление, сублимация, растворение) количество выделяющегося (поглощенного) тепла рассчитывается следующим образом:

$$Q_{\text{ф.пр.}} = \sum_i (v_i q_{\text{ф.пр.}})$$

где v – количество i -го компонента, изменившего свое фазовое состояние; $q_{\text{ф.пр.}}$ – удельная теплота фазового превращения.

Тепловые потери рассчитываются по известным формулам, в которые входит коэффициент теплопередачи, поверхность теплообмена и разность температур в реакционной смеси и окружающей среде.

Подвод теплоты в аппарат ($Q_{\text{п}}$) можно учитывать исходя из потери количества теплоты теплоносителем, например греющей водой:

$$Q_{\text{п}} = [m(\text{H}_2\text{O}) \times C(\text{H}_2\text{O})] \times (T_{\text{нач}} - T_{\text{кон}})$$

или по формуле теплопередачи через греющую стенку

$$Q_{\text{п}} = k_{\text{T}} \times F \times (T_{\text{г}} - T_{\text{x}}) \times \tau$$

где k_{T} – коэффициент теплопередачи; F – поверхность теплообмена; $T_{\text{г}}$, T_{x} – средняя температура греющего агента (воды, пара и т. п.) и нагреваемого (холодного) вещества в аппарате соответственно; τ – время.

По этой и другим формулам теплопередачи можно также рассчитать отвод теплоты от реагирующей смеси в аппарате или потерю теплоты в окружающую среду ($Q'_{\text{п}}$).

Тепловой баланс в общем случае рассчитывают по данным материального баланса с учетом тепловых эффектов (экзотермических и эндотермических) химических реакций и физических превращений (испарение, конденсация и др.), происходящих в аппарате, с учетом подвода теплоты извне и отвода ее с продуктами реакции, а также через стенки аппарата. Тепловой баланс, подобно материальному, выражают в виде таблиц, а для расчета используют следующее уравнение:

$$Q_{\text{т}} + Q_{\text{ж}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{ф.пр.}} + Q_{\text{x.p.}} + Q_{\text{п}} = Q'_{\text{т}} + Q'_{\text{ж}} + Q'_{\text{г}} + Q'_{\text{ф.пр.}} + Q'_{\text{x.p.}} + Q'_{\text{п}}$$

где $Q_{\text{т}}$, $Q_{\text{ж}}$, $Q_{\text{г}}$ – количество теплоты, вносимое в аппарат твердыми, жидкими и газообразными веществами соответственно; $Q'_{\text{т}}$, $Q'_{\text{ж}}$, $Q'_{\text{г}}$ – количество теплоты, уносимое из аппарата выходящими продуктами и полупродуктами реакции и непрореагировавшими исходными веществами в твердом, жидком и газообразном виде; $Q_{\text{ф.пр.}}$ и $Q'_{\text{ф.пр.}}$ – теплота фазовых превращений, происходящих с выделением и поглощением теплоты соответственно; $Q_{\text{x.p.}}$ и $Q'_{\text{x.p.}}$ – количество теплоты в результате экзо- и эндотермических реакций; $Q_{\text{п}}$ – количество теплоты, подводимое в аппарат извне (дымовыми газами, нагретым воздухом, сжиганием топлива, электроэнергией и т.д.); $Q'_{\text{п}}$ – потери теплоты в окружающую среду, а также отвод ее через холодильники, помещенные внутри аппарата.

Теплоту (тепловой поток, Вт), полученную при сжигании топлива или при превращении электрической энергии в тепловую за единицу времени (например, секунду), подсчитывают по следующей формуле:

$$Q_{\text{тепл.поток}} = B \times Q_{\text{н}}^{\text{p}}$$

где B – расход топлива, $\text{м}^3/\text{с}$ или $\text{кг}/\text{с}$; $Q_{\text{н}}^{\text{p}}$ – низшая теплота сгорания топлива, $\text{Дж}/\text{м}^3$ или $\text{Дж}/\text{кг}$.

При подсчете количества теплоты сгорания топлива (кДж/кг) по его элементному составу в технических расчетах чаще всего используют формулу Менделеева:

$$Q_H^p = 339.3 \times C + 1256 \times H - 109 \times (O - S) - 25.2 \times (9H + W),$$

где C, H, O, S – соответственно содержание углерода, водорода, кислорода и серы (в процентах по массе); W – содержание влаги в рабочем топливе (с учетом содержания в нем золы, азота).

Высшую теплоту сгорания Q_H^p вычисляют при условии, что вся вода, образовавшаяся при сгорании, и влага, первоначально содержащаяся в топливе, конденсируются из отходящих газов в жидкость и охлаждаются до первоначальной температуры, т. е. до температуры, с которой поступает топливо в топку.

$$Q_H^p = 339.3 \times C + 1256 \times H - 109 \times (O - S)$$

На основе элементного состава топлива теоретический расход воздуха m (кг/1 кг. топлива) рассчитывают по уравнению:

$$m_{\text{теор}} = 0.116 \times C + 0.348 \times H + 0.0435 \times (S - O)$$

Эта формула получена из стехиометрического расчета, основанного на предположении, что весь углерод сгорает до CO_2 , водород – до H_2O , а сера – до SO_2 .

2.5. Задачи для самостоятельного решения

2-32. Тринатрийгидрофосфат образуется по реакции:
 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{HCl} = \text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 + \text{NaCl}$

$\Delta H^\circ(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 3166$ кДж/моль; $\Delta H^\circ(\text{HCl}) = 152.4$ кДж/моль;
 $\Delta H^\circ(\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7) = 2965$ кДж/моль; $\Delta H^\circ(\text{NaCl}) = 411.3$ кДж/моль. Рассчитайте тепловой эффект реакции на 100 кг пирофосфата натрия, содержащего 97% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, если конверсия составляет 98%.

2-33. Определить расход тепла на получение 1000 кг диоксида кремния по реакции $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$, если теплота образования веществ равна, (кДж/моль): SiCl_4 – 628.4; H_2O – 286.0; SiO_2 – 437.9; HCl – 95.5.

2-34. На вакуум-кристаллизацию приходит 2000 кг/ч раствора, содержащего 37.5% CuSO_4 (по массе), с температурой 90°C [$C_p = 2.99$ кДж/(кг \times град)]. При охлаждении до 20°C выпадают кристаллы

$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ [$C_p = 1.1251 \text{ Дж}/(\text{кг} \times \text{К})$]. Маточный раствор содержит 17% CuSO_4 [$C_p = 3.655 \text{ кДж}/(\text{кг} \times \text{К})$]. Теплосодержание водяного пара 2640 кДж/кг. Определить массу выпавших кристаллов.

2-35. В вакуум-испаритель поступает 300 т/ч H_3PO_4 с температурой 348°C [$C_p = 2.26 \text{ кДж}/(\text{кг} \times \text{К})$] и охлаждается до 308°C . Определите количество испаряемой воды, если теплосодержание пара равно 2610 кДж/кг.

2-36. На первый слой контактного аппарата поступает $40000 \text{ м}^3/\text{ч}$ газа, содержащего 8% SO_2 , 13% O_2 и 79% N_2 (по объему) с температурой 420°C . Определите температуру газа после слоя, если конверсия SO_2 в реакции окисления составляет 70%, а тепловой эффект реакции равен в среднем 94.2 кДж/моль. Средняя удельная теплоемкость газа равна $1.9 \text{ кДж}/(\text{кг} \times \text{К})$. Рассчитайте расход холодного (150°C) газа состава 8% SO_2 , 13% O_2 и 79% N_2 (по объему), на получение смешанного газа с температурой 460°C .

2-37. В конденсатор приходит $8000 \text{ м}^3/\text{ч}$ газа, содержащего 55% водяного пара (по объему). Определите количество конденсирующегося водяного пара и количество тепла, которое при этом выделяется, если общее давление в конденсаторе равно 160 кПа, а равновесное давление водяного пара 30 кПа. Теплота конденсации составляет 2245 кДж/кг.

2-38. Определите количество теплоты, выделяющееся при обжиге 5 т колчедана, содержащего 40% серы, по реакции $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 + 3413.2 \text{ кДж}$, если степень выгорания серы из колчедана 0.90.

2-39. Смешано 2 кг 20%-ного раствора H_2SO_4 и 3 кг 12%-ного раствора NaOH . При этом протекает реакция $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 120085 \text{ Дж}$. Определите температуру раствора после смешения, если первоначальная температура кислоты и щелочи составляла 20°C , а потери тепла в окружающую среду равны 10%. Удельная теплоемкость раствора $3.75 \text{ кДж}/(\text{г} \times \text{К})$.

2-40 Составить тепловой баланс (на 1 ч работы) стадии пиролиза при производстве уксусного ангидрида из ацетона и рассчитать объем топлива (природный газ, содержащий 98% CH_4 , 2% N_2 (по объему), необходимый для проведения данного процесса, при котором протекает ре-

акция $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CO} + \text{CH}_4$
 $(Q_{\text{реакции}} = -83.7 \text{ кДж/кмоль})$. Производительность по уксусному ангидриду 24 т/сут. Температура пиролиза 800°C . Степень превращения ацетона в кетен за один цикл 0.25. Теплота испарения ацетона 553.5 кДж/кг. Теплоемкость C_p кДж/(кг \times К) ацетона при 20°C – 2.09; реакционной смеси при 800°C 2.26. Теплотворная способность чистого метана 890310 кДж/кмоль.

2-41. На первый слой контактного аппарата поступает 40 000 м³/ч газа, содержащего, об. %: SO_2 – 8; O_2 – 13; N_2 – 79. температурой 420°C . Определить температуру газа после слоя, если степень окисления SO_2 составляет 70%, а тепловой эффект реакции равен в среднем 94.2 кДж/моль. Средняя удельная теплоемкость газа 1.9 кДж/(кг \times К). Рассчитать расход холодного (150°C) газа состава, об. %: SO_2 – 8; O_2 – 13; N_2 – 79 на получение смешанного газа с температурой 460°C . Рассчитать состав газа после смешения.

2-42. Рассчитайте тепловой баланс процесса гашения извести водой по реакции $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 65.32 \text{ кДж}$. На гашение поступает 5 000 кг/ч извести, содержащей 85% CaO , температурой 120°C [$C_p(\text{CaO}) = 0.765 \text{ кДж/(кг}\times\text{К)}$]. Температура воды 57°C . Образующееся известковое молоко концентрацией 25% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ уходит с температурой 100°C [$C_p(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1.142 \text{ кДж/(кг}\times\text{К)}$]. Потери тепла в окружающую среду 10% от прихода. Избыточное тепло отводится за счет испарения воды (теплота испарения воды равна 2500 кДж/кг).

2-43. На сколько градусов повысится температура 30%-ного раствора аммиачной воды ($\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$), если к 400 г его прилить 50 г 20%-ного раствора HCl ? Начальная температура растворов 12°C ; теплоемкость полученного раствора 3 кДж/(кг \times К). Количество тепла, выделяющегося при смешении, равно –11800 Дж.

Уравнение материального баланса для всего количества смеси имеет вид:

$$F = P + W \quad (1)$$

Материальный баланс по низкокипящему компоненту:

$$Fx_F = Px_P + Wx_W \quad (2)$$

При расчете ректификационных колонн делают следующие допущения.

- 1) Молярные теплоты испарения компонентов при одной и той же температуре приблизительно одинаковы (правило Трутона); поэтому каждый киломоль сконденсировавшегося пара испаряет 1 кмоль жидкости, следовательно, количество поднимающегося пара и стекающей жидкости в любом сечении колонны одинаково. Наоборот, удельные теплоты испарения различных веществ сильно различаются, поэтому расчет процесса ректификации проводится не в массовых, а мольных долях.
- 2) Исходная жидкая смесь подается в колонну подогретой до температуры кипения; следовательно, в колонне не расходуется тепло на нагревание смеси. В этих условиях количество стекающей жидкости в нижней (исчерпывающей) части колонны увеличивается на количество введенной смеси.
- 3) В дефлегматоре не происходит изменения состава пара; следовательно, состав пара аналогичен составу дистиллята x_P .
- 4) При испарении жидкости в кипятильнике не происходит изменение ее состава; следовательно, состав пара, образующегося в кипятильнике, аналогичен составу кубового остатка x_W .

Пусть G - количество пара в колонне, кмоль/с; L - количество флегмы, стекающей в верхней части колонны, кмоль/с; y_1 и y_2 - мольные доли низкокипящего компонента в парах на входе в колонну и на выходе из нее; x_2 и x_1 - мольные доли низкокипящего компонента в жидкости на входе в колонну и на выходе из нее.

Для верхней (укрепляющей) части колонны и текущих концентраций низкокипящего компонента в парах (y) и жидкости (x) уравнение материального баланса запишется как

$$Gy + Lx_2 = Gy_2 + Lx,$$

откуда

$$y = y_2 - \frac{L}{G}(x_2 - x) \quad (3)$$

Уравнение материального баланса для нижней части колонны:

$$Gy_1 + Lx = Gy + Lx_1,$$

откуда

$$y = y_1 + \frac{L}{G}(x - x_1) \quad (4)$$

Уравнения (3) и (4) являются уравнениями рабочей линии процесса ректификации.

Количество поднимающегося пара G постоянно во всей колонне. Это количество пара образуется в кубе и поступает в дефлегматор, откуда часть Φ возвращается в колонну в виде флегмы, а остальная часть P отводится в виде дистиллята, поэтому

$$G = \Phi + P$$

Отношение количества флегмы к количеству дистиллята называется флегмовым числом R :

$$R = \frac{\Phi}{P}$$

Следовательно, количество флегмы $\Phi = PR$, а количество поднимающегося пара:

$$G = PR + P = P(R + 1)$$

В укрепляющей части колонны количество стекающей жидкости равно количеству флегмы:

$$L = \Phi = PR,$$

а по принятому допущению состав пара на выходе из колонны равен составу подаваемой на орошение флегмы:

$$y_2 = x_2 = x_P$$

Подставляя значения L , G , y_2 , x_2 в уравнение (3), получим:

$$y = x_P - \frac{R}{R+1}(x_P - x),$$

или:

$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_P}{R+1} \quad (5)$$

Таким образом, в уравнении рабочей линии укрепляющей части колонны тангенс угла наклона равен:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{R}{R+1},$$

а отрезок, отсекаемый на оси ординат, составляет:

$$b = \frac{x_P}{R+1}$$

В исчерпывающей части колонны количество стекающей жидкости L больше количества флегмы Φ на количество исходной жидкой смеси F . Обозначим $\frac{F}{P} = f$, тогда для исчерпывающей части колонны:

$$L = \Phi + F = P(R + f)$$

По принятому допущению составы поступающего в колонну пара и вытекающей из нее жидкости равны составу остатка:

$$y_1 = x_1 = x_W$$

Подставляя значения L , G , y_1 , x_1 в уравнение (4), получаем:

$$y = x_W + \frac{R+f}{R+1}(x - x_W),$$

или:

$$y = \frac{R+f}{R+1}x - \frac{f-1}{R+1}x_W \quad (6)$$

Уравнение (6) представляет собой уравнение рабочей линии исчерпывающей части колонны.

Приравнявая уравнения (5) и (6), находим абсциссу точки пересечения рабочих линий укрепляющей и исчерпывающей частей колонны:

$$\frac{R}{R+1}x + \frac{x_P}{R+1} = \frac{R+f}{R+1}x - \frac{f-1}{R+1}x_W,$$

откуда

$$x_P = fx - (f-1)x_W$$

Подставляя $f = \frac{F}{P}$ и решая уравнение относительно x , находим:

$$x = \frac{Px_P + (F-P)x_W}{F} = \frac{Px_P + Wx_W}{F} = \frac{Fx_F}{F} = x_F,$$

Таким образом, абсцисса точки пересечения линий равна составу исходной смеси x_F .

Минимальное флегмовое число, которому соответствует ректификационная колонна бесконечной длины, может быть определено по уравнению:

$$R_{\min} = \frac{x_P - y_F}{y_F - x_F},$$

где y_F - мольная доля низкокипящего компонента в паре, находящемся в равновесии с исходной жидкостью x_F .

Рабочее флегмовое число выражается как:

$$R = \beta R_{\min},$$

где β - коэффициент избытка флегмы, равный отношению рабочего флегмового числа к минимальному. Обычно β принимает значения от 1.2 до 2.5.

Число действительных тарелок в колонне определяется по уравнению:

$$n = \varepsilon n_c,$$

где n_c - число ступеней изменения концентрации, $\varepsilon = \frac{1}{\eta}$ - величина, обратная к.п.д. тарелок и равная числу действительных тарелок, прихо-

дящихся на одну ступень изменения концентрации. Обычно к.п.д. тарелок принимают равным $0.5 \div 0.8$.

Пользуясь кривой равновесия пар–жидкость и уравнениями линий рабочих концентраций, можно графически определить число ступеней изменения концентрации, необходимое для разделения смеси в заданных пределах концентраций.

Тепловой баланс ректификационной колонны

Тепловой баланс ректификационной колонны без учета потерь теплоты в окружающую среду имеет вид:

$$Q_{\text{кин}} + Q_F + Q_\Phi = Q_G + Q_W,$$

где $Q_{\text{кин}}$ - подвод теплоты в кубе; Q_F - приход теплоты с исходной смесью; Q_Φ - приход теплоты с флегмой; Q_G - расход теплоты с уходящим из колонны паром; Q_W - расход теплоты с уходящим из колонны кубовым остатком.

Иначе можно записать:

$$Q_{\text{кин}} + Fi_F + \Phi i_\Phi = GI + Wi_W,$$

где i_F, i_W, i_Φ - энтальпия смеси, остатка и флегмы, кал/кмоль; I - энтальпия паров, кал/кмоль.

Подставляя в уравнение (7) значения G и F и решая его относительно $Q_{\text{кин}}$, получим:

$$Q_{\text{кин}} = PR(I - i_\Phi) + P(I - i_F) + W(i_W - i_F)$$

В этом уравнении член $PR(I - i_\Phi)$ представляет собой расход тепла на испарение флегмы, член $P(I - i_F)$ - расход тепла на испарение дистиллята, член $W(i_W - i_F)$ - расход тепла на нагревание остатка.

Энтальпию жидкостей i_F, i_W, i_Φ можно выразить в виде произведения соответствующих молярных теплоемкостей (в кал/кмоль·град) на температуры жидкостей:

$$i_F = c_F t_F; i_\Phi = c_\Phi t_\Phi; i_W = c_W t_W$$

Флегма поступает в колонну при температуре ее кипения, поэтому $I = i_\Phi + r_\Phi$, где r_Φ - теплота испарения флегмы, кал/кмоль. Поэтому в уравнении (7) $PR(I - i_\Phi) = PRr_\Phi$.

Для вычисления теплоемкостей и теплот испарения смесей пользуются правилом смешения:

$$\begin{aligned} c &= c_A x + c_B (1 - x); \\ r &= r_A x + r_B (1 - x), \end{aligned}$$

где c_A и c_B – молярные теплоемкости компонентов A и B , $\text{кал/кмоль}\cdot\text{град}$; r_A и r_B – теплоты испарения компонентов A и B , кал/кмоль ; x – мольная доля компонента A .

Приведенные выше расчеты могут проводиться и с массовыми долями, если энтальпии и теплоты испарения выражены в $\text{кал/кг}\cdot\text{град}$, а содержание компонента A – в массовых долях.

Значения удельных теплоемкостей и удельных теплот испарения чистых жидкостей приведены в таблице 1¹.

При полной конденсации паров в дефлегматоре тепловая нагрузка дефлегматора составляет:

$$Q_{\text{деф}} = P(R+1)r_{\phi}$$

Расход воды в дефлегматоре:

$$m = \frac{Q_{\text{деф}}}{c_{H_2O} \cdot \Delta t},$$

где c_{H_2O} – удельная теплоемкость воды, равная $1 \text{ ккал/кг}\cdot\text{град}$; Δt – нагрев воды в дефлегматоре, $^{\circ}\text{C}$.

Расход греющего пара в кипятильнике:

$$D = \frac{Q_{\text{кип}}}{r_{\text{пар}}},$$

где $r_{\text{пар}}$ – теплота парообразования греющего пара.

Табл. 1. Удельные теплоемкости c и удельные теплоты испарения r жидкостей

Вещество	c , $\text{ккал/кг}\cdot\text{град}$	r , ккал/кг
Ацетон	0.55	124
Бензол	0.483	94.4
Вода	1.0	539
Метанол	0.66	265
Сероуглерод	0.245	85.1
Толуол	0.494	86.2
Уксусная кислота	0.605	93.1
Хлороформ	0.258	59.1
Четыреххлористый углерод	0.21	46.2
Этанол	0.769	203

¹ Строго говоря, удельные теплоемкости и удельные теплоты испарения жидкостей зависят от температуры. Однако пренебрежение этими зависимостями при расчете ректификационных процессов не приводит к существенным погрешностям. Приведенные в таблице значения соответствуют температурам кипения жидкостей.

Теплоты парообразования $r_{\text{пар}}$ в зависимости от температуры при использовании в качестве греющего пара насыщенного водяного пара приведены в таблице 2.

Табл. 2. Теплота парообразования насыщенного водяного пара

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{атм}$	$r_{\text{пар}}, \text{ккал/кг}$
100	1.033	539
110	1.46	533
120	2.02	526
130	2.75	519
140	3.69	512
150	4.85	505
160	6.3	498

Пример. Составить материальный и тепловой балансы ректификационной колонны, рассчитать число теоретических тарелок. На ректификацию поступает смесь бензол–толуол массой 1000 кг/ч, содержащая 25% бензола и 75% толуола (по массе). Содержание бензола в дистилляте 94%, в кубовом остатке – 4%. Коэффициент избытка флегмы равен 1.7. Температура кипения и состав пара бинарной смеси бензол–толуол приведены в таблице:

$x(\text{C}_6\text{H}_6),$	p-p	0	10	20	30	40	50
мол. %	пар	0	20.8	37.2	50.7	61.9	71.3
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		110.05	105.31	101.46	98.0	95.05	92.3

$x(\text{C}_6\text{H}_6),$	p-p	60	70	80	90	95	100
мол. %	пар	79.1	85.7	91.2	95.9	98.0	100.0
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		89.74	87.29	84.99	82.68	81.43	80.13

Построение диаграммы $y-x$

Первоначально по данным таблицы в удобном для работы масштабе строится диаграмма равновесия $y-x$ для бензольно-толуольной смеси (рисунок 2). По оси x откладывается состав жидкости, по оси y – состав пара. Затем проводится диагональ, уравнение которой $y=x$, означающее, что для любой точки, лежащей на диагонали диаграммы, состав пара равен составу жидкости.

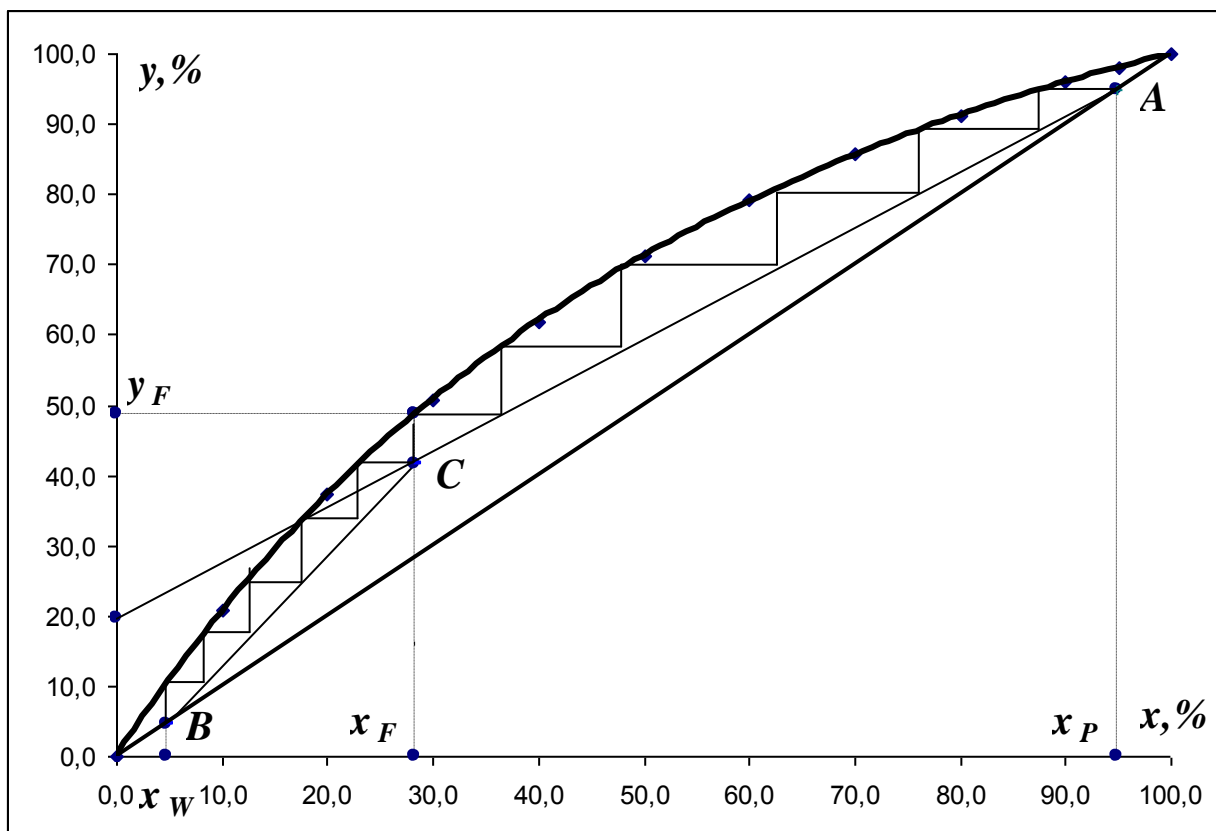


Рис. 2. Диаграмма равновесия жидкость – пар для смеси бензол – толуол

Концентрации бензола в подаваемой смеси, дистилляте и кубовом остатке выражаем в мольных долях.

$$M_r(C_6H_6)=78, M_r(C_6H_5CH_3)=92$$

$$x_F = \frac{25/78}{25/78 + 75/92} = 0.282; \quad x_P = \frac{94/78}{94/78 + 6/92} = 0.948;$$

$$x_W = \frac{4/78}{4/78 + 96/92} = 0.0468$$

Из точек $x_P = 0.948$ и $x_W = 0.0468$ восстанавливаем перпендикуляры до пересечения их с диагональю. Обозначим эти точки A и B . Положение точки A соответствует случаю, когда состав пара, уходящего из ректификационной колонны, равен составу дистиллята, т.е. $y_P = x_P$ (допущение 3). Положение точки B соответствует случаю, когда состав пара в кипятильнике равен составу кубового остатка x_W (допущение 4).

Из точки $x_F = 0.282$ восстанавливаем перпендикуляр до пересечения с кривой равновесия жидкость–пар и определяем величину $y_F = 0.486$ – мольную долю бензола в паре, находящемся в равновесии с исходной

бензольно-толуольной смесью. Определив y_F , рассчитываем минимальное флегмовое число:

$$R_{\min} = \frac{x_P - y_F}{y_F - x_F} = \frac{0.948 - 0.486}{0.486 - 0.282} = 2.26$$

Рабочее флегмовое число:

$$R = \beta R_{\min} = 1.7 \cdot 2.26 = 3.84$$

Подставляем рассчитанное значение R в формулу (5):

$$y = \frac{3.84}{4.84}x + \frac{0.948}{4.84} = 0.793x + 0.196$$

Полученный свободный член (0.196) равен отрезку, отсекаемому рабочей линией укрепляющей части колонны на оси ординат. Соединяем эту точку с точкой A . Пересечение линии с перпендикуляром, восстановленным из точки x_F , дает точку C . Отрезок AC представляет собой рабочую линию укрепляющей части колонны. Соединяя точки C и B , получаем рабочую линию исчерпывающей части колонны.

Число теоретических тарелок укрепляющей части колонны соответствует числу ступеней, построенных между кривой равновесия и рабочей линией укрепляющей части. Первая ступенька строится следующим образом. Из точки A проводим прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с кривой равновесия. Из этой точки проводим перпендикуляр до пересечения с рабочей линией. Из полученной точки вновь проводим прямую, параллельную оси абсцисс до пересечения с кривой равновесия и опускаем перпендикуляр до пересечения с рабочей линией; и так далее до пересечения с перпендикуляром, восстановленным из точки x_F . Начиная с точки C , аналогичным образом определяем число тарелок для исчерпывающей части колонны.

Число ступеней – это число равновесий, устанавливающихся между жидкостью, стекающей с тарелки, и паром, поднимающимся с этой тарелки. Это и является числом теоретических тарелок.

Для нашего случая $n_{укр} = 6$; $n_{исч} = 5$. Всего 11 тарелок.

Расчет материального баланса колонны

Имеем систему уравнений:

$$1000 = P + W$$

$$1000 \cdot 0.25 = 0.94P + 0.04W,$$

откуда $W = 766.7$ кг/ч; $P = 233.3$ кг/ч. Материальный баланс на 1000 кг/ч исходной смеси приведен в таблице 3.

Табл. 3. Материальный баланс на 1000 кг/ч бензольно-толуольной смеси

Введено			Выведено		
Компонент	кг	%	Компонент	кг	%
Исходная смесь	1000	100	Дистиллят	233	23.3
			Кубовый остаток	767	76.7
ВСЕГО	1000	100	ВСЕГО	1000	100

Расчет теплового баланса колонны

Температуры кипения дистиллята (флегмы) кубового остатка и исходной смеси можно определить из данных, приведенных в таблице (см. условие задачи).

Для исходной смеси, содержащей 28.2 мол.% C_6H_6 , ближайшими точками будут точки с концентрацией бензола 20 и 30 мол.%. Находим изменение температуры кипения смеси с изменением концентрации бензола на 1 мол.% в этом интервале:

$$\Delta t = \frac{101.46 - 98.00}{20 - 30} = -0.346$$

Температура кипения смеси с концентрацией бензола 28.2 мол.%:

$$t_F = 98.00 - (30 - 28.2) \cdot (-0.346) = 98.62 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Аналогичным образом рассчитываем температуры кипения флегмы и кубового остатка:

$$t_P = 81.43 - (95 - 94.8) \cdot \frac{82.68 - 81.43}{90 - 95} = 81.48 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$t_W = 110.05 + (4.68 - 0) \cdot \frac{110.05 - 105.31}{0 - 10} = 107.83 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Удельная теплоемкость бензола равна 0.483 ккал/кг·град, толуола – 0.494 ккал/кг·град. Пользуясь правилом смешения, рассчитываем удельные теплоемкости смесей бензола с толуолом:

$$c_\Phi = 0.483 \cdot 0.94 + 0.494 \cdot 0.06 = 0.484 \text{ ккал/кг·град};$$

$$c_W = 0.483 \cdot 0.04 + 0.494 \cdot 0.96 = 0.494 \text{ ккал/кг·град};$$

$$c_F = 0.483 \cdot 0.25 + 0.494 \cdot 0.75 = 0.491 \text{ ккал/кг·град}$$

Удельные теплоты испарения чистых веществ: $r(C_6H_6) = 94.4$ ккал/кг, $r(C_6H_5CH_3) = 86.2$ ккал/кг. Удельная теплота испарения флегмы:

$$r_\Phi = 94.4 \cdot 0.94 + 86.2 \cdot 0.06 = 93.9 \text{ ккал/кг}$$

Определяем расход тепла на испарение флегмы:

$$Q_\Phi = PRr_\Phi = 233.3 \cdot 3.84 \cdot 93.9 = 84122 \text{ ккал}$$

Находим расход тепла на испарение дистиллята:

$$Q_P = P(r_\Phi + c_\Phi t_P - c_F t_F) = 233.3(93.9 + 0.484 \cdot 81.48 - 0.491 \cdot 98.62) = 19810 \text{ ккал}$$

Вычисляем расход тепла на нагревание остатка:

$$Q_W = W(c_W t_W - c_F t_F) = 766.6 \cdot (0.494 \cdot 107.83 - 0.491 \cdot 98.62) = 3715 \text{ ккал}$$

Общий расход тепла в кубе:

$$Q_{кин} = 84122 + 19810 + 3715 = 107647 \text{ ккал}$$

Тепловой баланс на 1000 кг/ч исходной смеси приведен в таблице 4.

Табл. 4. Тепловой баланс на 1000 кг/ч бензольно-толуольной смеси

Введено			Выведено		
Статья баланса	ккал	%	Статья баланса	ккал	%
$Q_{кин}$	107647	100	Q_ϕ	84122	78
			Q_P	19810	19
			Q_W	3715	3
ВСЕГО	107647	100	ВСЕГО	107647	100

3.2. Производство аммиака

Пример 1. Составить материальный баланс синтеза аммиака, расчет вести на 1000 м³ свежей азото-водородной смеси.

Данные для расчета:

а) состав свежей азото-водородной смеси: 99.50% (3H₂+N₂), 0.50% CH₄ (по объему);

б) давление в системе составляет 600 атм, температура в колонне синтеза 600°C;

в) в отдувочном газе содержится 5% метана и 3% аммиака.

Растворимость газов в жидком аммиаке пренебречь.

Решение. Схема цикла синтеза аммиака изображена на рис. 1.

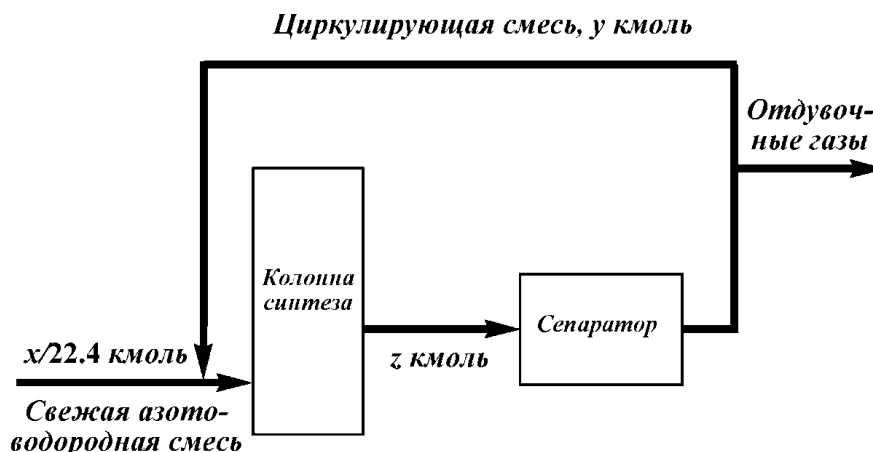


Рис. 3. Схема цикла синтеза аммиака (к примерам 1-3)

1. Расчет состава свежей азото-водородной смеси.

Зная процентный состав исходной смеси, рассчитаем количества компонентов, поступающих с 1000 м^3 свежей азото-водородной смеси:

$$V(H_2) = \frac{3}{4} \cdot 0.995 \cdot 1000 = 746.25 \text{ м}^3;$$

$$\nu(H_2) = \frac{746.25}{22.4} = 33.315 \text{ кмоль};$$

$$m(H_2) = 33.315 \cdot 2 = 66.630 \text{ кг};$$

$$V(N_2) = \frac{1}{4} \cdot 0.995 \cdot 1000 = 248.75 \text{ м}^3;$$

$$\nu(N_2) = \frac{248.75}{22.4} = 11.105 \text{ кмоль};$$

$$m(N_2) = 11.105 \cdot 28 = 310.94 \text{ кг};$$

$$V(CH_4) = 0.005 \cdot 1000 = 5 \text{ м}^3;$$

$$\nu(CH_4) = \frac{5}{22.4} = 0.22321 \text{ кмоль};$$

$$m(CH_4) = 0.22321 \cdot 16 = 3.5714 \text{ кг}$$

Суммарное количество свежей смеси равно:

$$33.315 + 11.105 + 0.22321 = 44.643 \text{ кмоль},$$

а ее масса:

$$66.630 + 310.94 + 3.5714 = 381.14 \text{ кг}$$

2. Расчет состава отдувочных газов.

По условию задачи отдувочные газы содержат 5% метана, поэтому в циркуляционной смеси не должно накапливаться метана больше 5%. Отсюда следует, что весь метан в количестве 0.22321 кмоль на каждые 1000 м^3 свежей смеси должен уходить с отдувочными газами. Рассчитаем количество отдувочных газов:

$$\nu = \frac{0.22321 \cdot 100}{5} = 4.4642 \text{ кмоль},$$

их объем:

$$V = 22.4 \cdot 4.4642 = 99.998 \text{ м}^3$$

Состав отдувочных газов: 5% CH_4 , 3% NH_3 , 92% ($3H_2 + N_2$) (по объему). С отдувочными газами из цикла выводится:

$$\nu(CH_4) = 0.05 \cdot 4.4642 = 0.22321 \text{ кмоль};$$

$$V(CH_4) = 0.22321 \cdot 22.4 = 5.000 \text{ м}^3;$$

$$m(CH_4) = 0.22321 \cdot 16 = 3.5714 \text{ кг};$$

$$\nu(NH_3) = 0.03 \cdot 4.4642 = 0.13393 \text{ кмоль};$$

$$V(NH_3) = 0.13393 \cdot 22.4 = 3.000 \text{ м}^3;$$

$$m(NH_3) = 0.13393 \cdot 17 = 2.2768 \text{ кг};$$

$$\nu(H_2) = \frac{3}{4} \cdot 0.92 \cdot 4.4642 = 3.0803 \text{ кмоль};$$

$$V(H_2) = 3.0803 \cdot 22.4 = 68.999 \text{ м}^3;$$

$$m(H_2) = 3.0803 \cdot 2 = 6.1606 \text{ кг};$$

$$\nu(N_2) = \frac{1}{4} \cdot 0.92 \cdot 4.4642 = 1.0268 \text{ кмоль};$$

$$V(N_2) = 1.0268 \cdot 22.4 = 23.000 \text{ м}^3;$$

$$m(N_2) = 1.0268 \cdot 28 = 28.750 \text{ кг}$$

Масса отдувочных газов составляет:

$$3.5714 + 2.2768 + 6.1606 + 28.750 = 40.759 \text{ кг}$$

3. Расчет количества и состава циркулирующего газа.

Однократным пропуском азото-водородной смеси через колонну синтеза нельзя достичь высокой степени конверсии, поэтому после отделения аммиака в сепараторе оставшуюся смесь снова направляют в колонну.

Пусть количество циркулирующей смеси y кмоль, а количество газа, выходящего из колонны – z кмоль.

Количество газовой смеси на выходе из колонны (z кмоль) складывается из:

а) циркулирующей смеси (y кмоль);

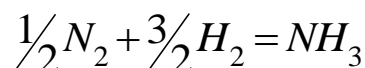
б) отдувочных газов (4.4642 кмоль);

в) продукционного аммиака, выводимого через сепаратор. Это количество аммиака обозначим a кмоль. Получаем:

$$z = y + 4.4642 + a \quad (1)$$

С другой стороны, количество газовой смеси (z кмоль) равно сумме циркулирующей смеси (y кмоль) и свежей смеси (44.643 кмоль) за вычетом уменьшения количества смеси в процессе синтеза.

По уравнению реакции:



из 2 кмоль азото-водородной смеси образуется 1 кмоль аммиака. Пусть количество образовавшегося аммиака b кмоль, тогда количество газовой смеси в ходе реакции уменьшится на b кмоль, получаем:

$$z = y + 44.643 - b \quad (2)$$

Приравнивая уравнения (1) и (2), имеем:

$$\begin{aligned} 4.4642 + a &= 44.643 - b \\ a &= 40.179 - b \end{aligned} \quad (3)$$

Общее количество образующегося аммиака (b кмоль) равно его количеству, выводимому через сепаратор (a кмоль) плюс количество аммиака, теряемое с отдувочными газами (0.13393 кмоль), т.е.:

$$b = a + 0.13393 \quad (4)$$

Решая совместно уравнения (3) и (4), получаем:

$$\begin{aligned} a &= 40.179 - a - 0.13393; \\ 2a &= 40.045; \quad a = 20.023 \\ b &= 20.023 + 0.13393 = 20.157 \end{aligned}$$

Таким образом, из 1000 м³ свежей азото-водородной смеси образуется 20.157 кмоль аммиака, из которых 20.023 кмоль выводится через сепаратор в виде готового продукта.

Рассчитываем объем и массу продукционного аммиака:

$$\begin{aligned} V(NH_3) &= 20.023 \cdot 22.4 = 448.52 \text{ м}^3; \\ m(NH_3) &= 20.023 \cdot 17 = 340.39 \text{ кг} \end{aligned}$$

Для того чтобы определить количество циркулирующей смеси (y кмоль) и газовой смеси на выходе из колонны (z кмоль), необходимо определить содержание аммиака в реакционной смеси после синтеза. Для этого первоначально необходимо вычислить константу равновесия реакции:

$$K_P = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{3/2}},$$

где $P_{NH_3}, P_{N_2}, P_{H_2}$ - парциальные давления соответствующих компонентов.

Для заданных значений температуры и давления константу равновесия реакции можно рассчитать по уравнению:

$$\lg K_P = \frac{2074.8}{T} - 2.4943 \lg T - \beta T + 0.18564 \cdot 10^{-6} T^2 - J,$$

где β, J - константы, зависящие от давления. Величины β и J для различных давлений приведены в таблице 5.

Табл. 5. Численные значения констант β и J для различных давлений

$p, \text{ атм}$	β	J
100	$1.256 \cdot 10^{-4}$	-2.113
300	$1.256 \cdot 10^{-4}$	-2.206

600	$1.0856 \cdot 10^{-3}$	-3.059
1000	$2.6833 \cdot 10^{-3}$	-4.473

Рассчитываем константу равновесия реакции для 600 атм и $T=873K$ ($600^{\circ}C$):

$$\lg K_p = \frac{2074.8}{873} - 2.4943 \lg 873 - 1.0856 \cdot 10^{-3} \cdot 873 + 0.18564 \cdot 10^{-6} \cdot 873^2 + 3.059 = -2.7064$$

$$K_p = 0.0019661 = 1.9661 \cdot 10^{-3}$$

Зная константу равновесия, легко определить содержание аммиака в равновесной смеси на выходе из колонны (в объемных процентах) по формуле:

$$\left[1 + \frac{8}{\sqrt{27} \cdot K_p \cdot p} - \sqrt{\left(1 + \frac{8}{\sqrt{27} \cdot K_p \cdot p} \right)^2} - 1 \right] \cdot 100\% =$$

$$= \left[1 + \frac{8}{\sqrt{27} \cdot 1.9661 \cdot 10^{-3} \cdot 600} - \sqrt{\left(1 + \frac{8}{\sqrt{27} \cdot 1.9661 \cdot 10^{-3} \cdot 600} \right)^2} - 1 \right] \cdot 100 =$$

$$= 22.820\%$$

Таким образом, в газовой смеси на выходе из колонны содержится 22.82% NH_3 . В циркулирующей смеси, также как и в отдувочном газе, содержится 3% NH_3 .

Образовавшийся в ходе синтеза аммиак расщепляется следующим образом:

- а) 20.023 кмоль NH_3 выводится через сепаратор в виде готового продукта;
- б) 0.13393 кмоль NH_3 теряется с отдувочными газами;
- в) часть аммиака (обозначим c кмоль) находится в циркулирующей смеси.

Общее количество аммиака равно:

$$20.023 + 0.13393 + c = 20.157 + c$$

Это количество аммиака составляет 22.82% по отношению к объему смеси на выходе из колонны (z кмоль), тогда:

$$z = \frac{100 \cdot (20.157 + c)}{22.82} = 83.330 + 4.3821c \quad (5)$$

В циркулирующей смеси содержится 3% NH_3 , отсюда ее количество

$$z = \frac{100 \cdot c}{3} = 33.333c \text{ кмоль} \quad (6)$$

Вычитаем из уравнения (5) уравнение (6):

$$z - y = 83.330 + 4.3821c - 33.333c = 83.330 - 28.951c \quad (7)$$

Из уравнения (2) получаем:

$$z - y = 44.643 - 20.157 = 24.486 \quad (8)$$

Приравниваем уравнения (7) и (8):

$$\begin{aligned} 83.330 - 28.951c &= 24.486 \\ c &= 2.0325, \end{aligned}$$

т.е. 2.0325 кмоль аммиака постоянно циркулирует в смеси.

Количество циркуляционной смеси:

$$y = 33.333 \cdot 2.0325 = 67.749 \text{ кмоль}$$

Количество газовой смеси на выходе из колонны:

$$z = 83.330 + 4.3821 \cdot 2.0325 = 92.237 \text{ кмоль}$$

Проверить правильность расчета можно по уравнению (1):

$$z = 67.749 + 4.4642 + 20.023 = 92.236 \text{ кмоль}$$

Расхождение на 0.001 кмоль получилось вследствие погрешности, возникающей при округлении значений в промежуточных расчетах.

Зная количество циркуляционной смеси, определим ее количественный состав:

$$\nu(H_2) = \frac{3}{4} \cdot 0.92 \cdot 67.749 = 46.747 \text{ кмоль};$$

$$V(H_2) = 46.747 \cdot 22.4 = 1047.1 \text{ м}^3;$$

$$m(H_2) = 46.747 \cdot 2 = 93.494 \text{ кг};$$

$$\nu(N_2) = \frac{1}{4} \cdot 0.92 \cdot 67.749 = 15.582 \text{ кмоль}$$

$$V(N_2) = 15.582 \cdot 22.4 = 349.04 \text{ м}^3;$$

$$m(N_2) = 15.582 \cdot 28 = 436.30 \text{ кг};$$

$$\nu(CH_4) = 0.05 \cdot 67.749 = 3.3875 \text{ кмоль};$$

$$V(CH_4) = 3.3875 \cdot 22.4 = 75.88 \text{ м}^3;$$

$$m(CH_4) = 3.3875 \cdot 16 = 54.2 \text{ кг};$$

$$\nu(NH_3) = 0.03 \cdot 67.749 = 2.0235 \text{ кмоль};$$

$$V(NH_3) = 2.0325 \cdot 22.4 = 45.528 \text{ м}^3;$$

$$m(NH_3) = 2.0325 \cdot 17 = 34.553 \text{ кг}$$

Объем циркуляционной смеси составляет:

$$67.749 \cdot 22.4 = 1517.6 \text{ м}^3.$$

а ее общая масса:

$$93.494 + 436.30 + 54.2 + 34.553 = 618.55 \text{ кг}$$

Результаты расчета сводим в таблицу 6.

Табл. 6. Материальный баланс на 1000 м³ азото-водородной смеси

Введено					Выведено				
Компонент	м ³	об.%	кмоль	кг	Компонент	м ³	об.%	кмоль	кг
Свежий газ					Отдувочный газ				
N ₂	248.75	24.87	11.105	310.94	N ₂	23	23	1.027	28.75
H ₂	746.25	74.63	33.315	66.63	H ₂	69	69	3.080	6.16
CH ₄	5	0.5	0.223	3.57	CH ₄	5	5	0.223	3.57
ВСЕГО	1000	100	44.643	381.14	NH ₃	3	3	0.134	2.28
Циркуляц. газ					ВСЕГО	100	100	4.464	40.76
N ₂	349.0	23.00	15.582	436.30	Продукц. NH ₃	448.5	-	20.023	340.39
H ₂	1047.1	69.00	46.747	93.49	Циркуляц. газ				
CH ₄	75.9	5.00	3.3875	54.2	N ₂	349.0	23	15.582	436.30
NH ₃	45.5	3.00	2.0325	34.55	H ₂	1047.1	69	46.747	93.49
ВСЕГО	1517.5	100	67.749	618.54	CH ₄	75.9	5	3.3875	54.2
					NH ₃	45.5	3	2.0325	34.55
					ВСЕГО	1517.5	100	67.749	618.54

Суммарный материальный баланс на 1000 м³ азото-водородной смеси

Введено					Выведено				
Компонент	м ³	об.%	кмоль	кг	Компонент	м ³	об.%	кмоль	кг
N ₂	597.75	23.74	26.687	747.24	N ₂	372.0	18.00	16.609	465.05
H ₂	1793.35	71.24	80.062	160.12	H ₂	1116.1	54.02	49.827	99.65
CH ₄	80.9	3.21	3.6105	57.77	CH ₄	80.9	3.92	3.6105	57.77
NH ₃	45.5	1.81	2.0325	34.55	NH ₃	497	24.06	22.1895	377.22
ВСЕГО	2517.5	100	112.392	999.68	ВСЕГО	2066	100	92.236	999.69

Пример 2. Используя данные для расчета из примера 1. составить тепловой баланс колонны синтеза аммиака.

Дополнительные данные для расчета:

а) молярные теплоемкости газов на выходе из колонны принять равными:

$$C_p(N_2)=7.44 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}; C_p(H_2)=7.02 \text{ кал/моль}\cdot\text{град};$$

$$C_p(CH_4)=13.21 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}; C_p(NH_3)=14.03 \text{ кал/моль}\cdot\text{град};$$

б) тепловые потери составляют 6% теплосодержания газов при выходе из колонны.

Решение: Уравнение теплового баланса для колонны синтеза аммиака имеет вид:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4,$$

где Q_1 - тепловой эффект реакции;

Q_2 - теплосодержание входящих в колонну газов;

Q_3 - теплосодержание газов на выходе из колонны;

Q_4 - тепловые потери.

1. Расчет теплового эффекта реакции.

Тепловой эффект реакции зависит от температуры и давления. Для реакции образования аммиака эта зависимость выражается следующим уравнением:

$$Q_1 = 9157.1 + \left(0.545 + \frac{840.6}{T} + \frac{459.734 \cdot 10^6}{T^3} \right) \cdot p + 5.347T + \\ + 2.525 \cdot 10^{-4} T^2 - 1.692 \cdot 10^{-6} T^3$$

По условию, $p=600 \text{ атм}$, $T=873 \text{ К}$, поэтому:

$$Q_1 = 9157.1 + \left(0.545 + \frac{840.6}{873} + \frac{459.734 \cdot 10^6}{873^3} \right) \cdot 600 + 5.347 \cdot 873 + \\ + 2.525 \cdot 10^{-4} \cdot 873^2 - 1.692 \cdot 10^{-6} \cdot 873^3 = 14211 \text{ ккал/кмоль}$$

На 1000 м^3 азото-водородной смеси образуется 20.157 кмоль аммиака (количество аммиака, равное 2.0325 кмоль , постоянно циркулирует в системе, поэтому при расчете теплового эффекта реакции не учитывается). Теплота образования этого количества аммиака составит:

$$14211 \cdot 20.157 = 286451 \text{ ккал}$$

2. Расчет теплосодержания отходящих газов.

Теплосодержание отходящих газов определяется по формуле:

$$Q_3 = \sum_i c_{p_i} v_i t,$$

где c_{p_i} - молярная теплоемкость данного компонента, v_i - число молей компонента, t - температура газов на выходе из колонны, °C.

Подставляя значения в формулу, находим:

$$Q_3 = (7.44 \cdot 16.609 + 7.02 \cdot 49.827 + 13.21 \cdot 3.6105 + 14.03 \cdot 22.1895) \cdot 600 = 499422 \text{ ккал}$$

3. Расчет тепловых потерь.

Тепловые потери составляют 6% от теплосодержания газов при выходе из колонны:

$$Q_4 = 499422 \cdot 0.06 = 29965 \text{ ккал}$$

4. Расчет теплосодержания газов на входе в колонну синтеза.

Теплосодержание газов на входе в колонну синтеза:

$$Q_2 = Q_3 + Q_4 - Q_1$$

$$Q_2 = 499422 + 29965 - 286451 = 242936 \text{ ккал}$$

Данные по тепловому балансу сводим в таблицу 7.

Табл. 7. Тепловой баланс на 1000 м³ азото-водородной смеси

Введено			Выведено		
Статья прихода	ккал	%	Статья расхода	ккал	%
Теплота реакции	286451	54	Теплосодержание отходящих газов	499422	94
Теплосодержание входящих газов	242936	46	Тепловые потери	29965	6
ВСЕГО	529387	100	ВСЕГО	529387	100

Пример 3. Составить материальный баланс синтеза аммиака, расчет вести на 100.0 кмоль готового продукта.

Данные для расчета:

а) состав свежей азото-водородной смеси: 99.00% (3H₂+N₂), 1.00% CH₄ (по объему);

б) давление в системе составляет 100 атм, температура в колонне синтеза 300°C;

в) в отдувочном газе содержится 4% CH₄ и 5% NH₃.

Растворимостью газов в жидком аммиаке пренебречь.

Решение: Данная задача отличается от предыдущей тем, что количество исходной азото-водородной смеси неизвестно, и расчет необходимо вести относительно количества продукционного аммиака. Алгоритм решения задачи подобен рассмотренному выше.

Пусть на 100 кмоль продукционного аммиака требуется x м³ свежей азото-водородной смеси, с ней поступает:

$$\begin{aligned} V(H_2) &= \frac{3}{4} \cdot 0.990 \cdot x = 0.7425x \text{ м}^3; \\ \nu(H_2) &= \frac{0.7425x}{22.4} = 0.033147x \text{ кмоль}; \\ V(N_2) &= \frac{1}{4} \cdot 0.990x = 0.2475x \text{ м}^3; \\ \nu(N_2) &= \frac{0.2475x}{22.4} = 0.011049x \text{ кмоль}; \\ V(CH_4) &= 0.01x \text{ м}^3; \\ \nu(CH_4) &= \frac{0.01x}{22.4} = 0.0004464x \text{ кмоль} \end{aligned}$$

Общее количество свежей смеси составит:

$$0.033147x + 0.011049x + 0.0004464x = 0.044642x \text{ кмоль}$$

По условию отдувочные газы содержат 4% CH₄. тогда количество отдувочных газов равно:

$$\frac{0.0004464x \cdot 100}{4} = 0.01116x \text{ кмоль}$$

Состав отдувочных газов: 4% CH₄, 5% NH₃, 91% (3H₂+N₂). С отдувочными газами из цикла выводится:

$$\begin{aligned} \nu(CH_4) &= 0.04 \cdot 0.01116x = 0.0004464x \text{ кмоль}; \\ \nu(NH_3) &= 0.05 \cdot 0.01116x = 0.0005580x \text{ кмоль}; \\ \nu(H_2) &= \frac{3}{4} \cdot 0.91 \cdot 0.01116x = 0.0076167x \text{ кмоль}; \\ \nu(N_2) &= \frac{1}{4} \cdot 0.91 \cdot 0.01116x = 0.0025389x \text{ кмоль} \end{aligned}$$

Пусть количество циркулирующей смеси y кмоль, а количество газа, выходящего из колонны синтеза – z кмоль. Аналогично рассмотренному примеру 1. можно записать:

$$z = y + 0.01116x + 100 \quad (1)$$

С другой стороны,

$$z = y + 0.044642x - b, \quad (2)$$

где b – количество аммиака, образовавшегося в ходе реакции.

Приравниваем уравнения (1) и (2), получаем:

$$\begin{aligned} 0.01116x + 100 &= 0.044642x - b \\ b &= 0.033482x - 100 \end{aligned} \quad (3)$$

Общее количество образовавшегося аммиака равно:

$$b = 100 + 0.000558x \quad (4)$$

Решаем совместно уравнения (3) и (4):

$$0.033482x - 100 = 100 + 0.000558x$$

$$0.032924x = 200$$

$$x = 6074.6 \text{ м}^3$$

$$b = 103.39 \text{ кмоль}$$

Таким образом, для получения 100 кмоль продукционного аммиака требуется 6074.6 м³ свежей азото-водородной смеси. Объем продукционного аммиака составляет:

$$V(\text{NH}_3) = 100 \cdot 22.4 = 2240 \text{ м}^3.$$

его масса:

$$m(\text{NH}_3) = 100 \cdot 17 = 1700 \text{ кг}$$

Зная x , можно рассчитать состав азото-водородной смеси:

$$V(\text{H}_2) = 0.7425 \cdot 6074.6 = 4510.4 \text{ м}^3;$$

$$\nu(\text{H}_2) = \frac{4510.4}{22.4} = 201.36 \text{ кмоль};$$

$$m(\text{H}_2) = 201.36 \cdot 2 = 402.72 \text{ кг};$$

$$V(\text{N}_2) = 0.2475 \cdot 6074.6 = 1503.5 \text{ м}^3;$$

$$\nu(\text{N}_2) = \frac{1503.5}{22.4} = 67.121 \text{ кмоль};$$

$$m(\text{N}_2) = 67.121 \cdot 28 = 1879.4 \text{ кг};$$

$$V(\text{CH}_4) = 0.01 \cdot 6074.6 = 60.746 \text{ м}^3;$$

$$\nu(\text{CH}_4) = \frac{60.746}{22.4} = 2.7119 \text{ кмоль};$$

$$m(\text{CH}_4) = 2.7119 \cdot 16 = 43.390 \text{ кг}$$

Общее количество азото-водородной смеси:

$$\frac{6074.6}{22.4} = 271.19 \text{ кмоль},$$

а ее масса:

$$402.72 + 1879.4 + 43.390 = 2325.5 \text{ кг}$$

Рассчитываем состав отдувочных газов:

$$\nu(\text{CH}_4) = 0.0004464 \cdot 6074.6 = 2.7117 \text{ кмоль};$$

$$V(\text{CH}_4) = 2.7117 \cdot 22.4 = 60.742 \text{ м}^3;$$

$$m(\text{CH}_4) = 2.7117 \cdot 16 = 43.387 \text{ кг};$$

$$\nu(\text{NH}_3) = 0.0005580 \cdot 6074.6 = 3.3896 \text{ кмоль};$$

$$V(\text{NH}_3) = 3.3896 \cdot 22.4 = 75.927 \text{ м}^3;$$

$$m(NH_3) = 3.3896 \cdot 17 = 57.623 \text{ кг};$$

$$\nu(H_2) = 0.0076167 \cdot 6074.6 = 46.268 \text{ кмоль};$$

$$V(H_2) = 46.268 \cdot 22.4 = 1036.4 \text{ м}^3;$$

$$m(H_2) = 46.268 \cdot 2 = 92.536 \text{ кг};$$

$$\nu(N_2) = 0.0025389 \cdot 6074.6 = 15.423 \text{ кмоль}$$

$$V(N_2) = 15.423 \cdot 22.4 = 345.48 \text{ м}^3;$$

$$m(N_2) = 15.423 \cdot 28 = 431.84 \text{ кг}$$

Общее количество отдувочных газов:

$$0.01116 \cdot 6074.6 = 67.793 \text{ кмоль},$$

их объем:

$$67.793 \cdot 22.4 = 1518.6 \text{ м}^3.$$

масса:

$$43.387 + 57.623 + 92.536 + 431.84 = 625.39 \text{ кг}$$

Константа равновесия реакции при $p=100 \text{ атм}$ и $T=573 \text{ К}$

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{2074.8}{573} - 2.4943 \lg 573 - 1.256 \cdot 10^{-4} \cdot 573 + 0.18564 \cdot 10^{-6} \cdot 573^2 + \\ &+ 2.113 = -1.1567 \\ K_p &= 0.069711 \end{aligned}$$

Содержание аммиака в смеси на выходе из колонны:

$$\left[1 + \frac{8}{\sqrt{27} \cdot 0.069711 \cdot 100} - \sqrt{\left(1 + \frac{8}{\sqrt{27} \cdot 0.069711 \cdot 100} \right)^2 - 1} \right] \cdot 100\% = 52.051\%$$

Пусть c кмоль – количество аммиака, находящееся в циркуляционной смеси. Общее количество аммиака:

$$100 + 3.3896 + c = 103.39 + c$$

Количество смеси на выходе из колонны:

$$z = \frac{100 \cdot (103.39 + c)}{52.051} = 198.63 + 1.9212c \quad (5)$$

Количество циркулирующей смеси:

$$y = \frac{100 \cdot c}{5} = 20c \quad (6)$$

Вычитаем из уравнения (5) уравнение (6):

$$z - y = 198.63 + 1.9212c - 20c = 198.63 - 18.0788c \quad (7)$$

Из уравнения (2) получаем:

$$z - y = 0.044642 \cdot 6074.6 - 103.39 = 167.79 \quad (8)$$

Приравнивая уравнения (7) и (8), получаем:

$$198.63 - 18.0788c = 167.79$$

$$c = 1.7059 \text{ кмоль},$$

т.е. 1.7059 кмоль аммиака постоянно циркулирует в смеси.

Количество циркулирующей смеси:

$$y = 20 \cdot 1.7059 = 34.118 \text{ кмоль}$$

Количество газовой смеси на выходе из колонны:

$$z = 198.63 + 1.9212 \cdot 1.7059 = 201.91 \text{ кмоль}$$

Проверка по уравнению (1):

$$z = 34.118 + 0.01116 \cdot 6074.6 + 100 = 201.91 \text{ кмоль}$$

Определяем состав циркулирующей смеси:

$$\nu(H_2) = \frac{3}{4} \cdot 0.91 \cdot 34.118 = 23.286 \text{ кмоль};$$

$$V(H_2) = 23.286 \cdot 22.4 = 521.61 \text{ м}^3;$$

$$m(H_2) = 23.286 \cdot 2 = 46.572 \text{ кг};$$

$$\nu(N_2) = \frac{1}{4} \cdot 0.91 \cdot 34.118 = 7.7618 \text{ кмоль}$$

$$V(N_2) = 7.7618 \cdot 22.4 = 173.86 \text{ м}^3;$$

$$m(N_2) = 7.7618 \cdot 28 = 217.33 \text{ кг};$$

$$\nu(CH_4) = 0.04 \cdot 34.118 = 1.3647 \text{ кмоль};$$

$$V(CH_4) = 1.3647 \cdot 22.4 = 30.569 \text{ м}^3;$$

$$m(CH_4) = 1.3647 \cdot 16 = 21.835 \text{ кг};$$

$$\nu(NH_3) = 0.05 \cdot 34.118 = 1.7059 \text{ кмоль};$$

$$V(NH_3) = 1.7059 \cdot 22.4 = 38.212 \text{ м}^3;$$

$$m(NH_3) = 1.7059 \cdot 17 = 29.000 \text{ кг}$$

Общий объем циркулирующей смеси:

$$34.118 \cdot 22.4 = 764.24 \text{ м}^3.$$

масса:

$$46.572 + 217.33 + 21.835 + 29.000 = 314.737 \text{ кг}$$

Результаты расчета сводим в таблицу 8.

Таблица 8. Материальный баланс на 100.0 кмоль продукционного аммиака

Введено					Выведено				
Компонент	m^3	об. %	кмоль	кг	Компонент	m^3	об. %	кмоль	кг
Свежий газ					Отдувочный газ				
N ₂	1504	24.75	67.1	1879.4	N ₂	345	22.75	15.4	431.8
H ₂	4510	74.25	201.4	402.7	H ₂	1036	68.25	46.3	92.5
CH ₄	61	1	2.7	43.4	CH ₄	61	4	2.7	43.4
ВСЕГО	6075	100	271.2	2325.5	NH ₃	76	5	3.4	57.6
Циркуляц. газ					ВСЕГО	1518	100	67.8	625.3
N ₂	174	22.75	7.8	217.3	Продукц. NH ₃	2240	-	100	1700
H ₂	522	68.25	23.3	46.6	Циркуляц. газ				
CH ₄	31	4	1.4	21.8	N ₂	174	22.75	7.8	217.3
NH ₃	38	5	1.7	29.0	H ₂	522	68.25	23.3	46.6
ВСЕГО	765	100	34.2	314.7	CH ₄	31	4	1.4	21.8
					NH ₃	38	5	1.7	29.0
					ВСЕГО	765	100	34.2	314.7

Суммарный материальный баланс на 100.0 кмоль продукционного аммиака

Введено					Выведено				
Компонент	m^3	об. %	кмоль	кг	Компонент	m^3	об. %	кмоль	кг
N ₂	1678	24.53	74.9	2096.7	N ₂	519	11.47	23.2	649.1
H ₂	5032	73.57	224.7	449.3	H ₂	1558	34.45	69.6	139.1
CH ₄	92	1.35	4.1	65.2	CH ₄	92	2.03	4.1	65.2
NH ₃	38	0.55	1.7	29.0	NH ₃	2354	52.05	105.1	1786.6
ВСЕГО	6840	100	305.4	2640.2	ВСЕГО	4523	100	202.0	2640.0

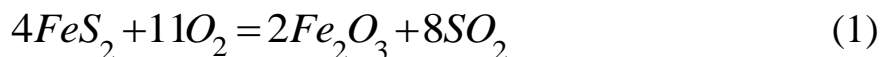
3.3. Производство серной кислоты контактным способом

Пример 1. Составить материальный баланс процесса обжига 1.00 т колчедана.

Данные для расчета:

- а) сухой колчедан содержит 42% серы;
- б) влажность колчедана 3%;
- в) содержание серы в огарке 2%;
- г) в сухом обжиговом газе содержится 8% SO_2 и 0.4% SO_3 ;
- д) влажность воздуха 8 г/м³.

Решение: При обжиге колчедана протекают следующие химические реакции:



1. Расчет массы компонентов, вносимых с колчеданом.

Масса влаги, поступающая с колчеданом:

$$1000 \cdot 0.03 = 30 \text{ кг}$$

Масса сырого колчедана:

$$1000 - 30 = 970 \text{ кг}$$

В 970 кг колчедана серы содержится:

$$970 \cdot 0.42 = 407.4 \text{ кг}$$

120 кг FeS_2 содержит 64 кг серы, тогда 407.4 кг серы содержится в:

$$m(FeS_2) = \frac{120 \cdot 407.4}{64} = 763.9 \text{ кг}$$

2. Расчет массы образующегося огарка.

Количество образующегося огарка зависит от химического состава руды и полноты выгорания серы. Фактический выход огарка (в кг на 1 кг сухого сырья) рассчитывается по формуле:

$$x = \frac{\omega_s(\text{теор.}) - (1-a)\omega_s(\text{факт.})}{\omega_s(\text{теор.}) - (1-a)\omega_s(\text{огарок})},$$

где $\omega_s(\text{теор.})$ – массовая доля серы в обжигаемом сульфиде, %;

$\omega_s(\text{факт.})$ – фактическая массовая доля серы в сухом сырье, %;

$\omega_s(\text{огарок})$ – массовая доля серы в огарке, %;

a – теоретический выход огарка в долях единицы (выход по стехиометрическому уравнению реакции).

Так, для пирита FeS_2 :

$$\omega_s(\text{теор.}) = \frac{2 \cdot 32}{120} \cdot 100 = 53.3\%$$

$$a = \frac{2 \cdot 160}{4 \cdot 120} = 0.6667$$

Отсюда выход огарка составит:

$$x = \frac{53.3 - (1 - 0.6667) \cdot 42}{53.3 - (1 - 0.6667) \cdot 2} = 0.7467,$$

т.е. на 1 кг сухого колчедана образуется 0.7467 кг огарка.

Общая масса огарка:

$$0.7467 \cdot 970 = 724.3 \text{ кг},$$

в том числе серы:

$$724.3 \cdot 0.02 = 14.49 \text{ кг}$$

Масса выгоревшей серы:

$$m(S) = 407.4 - 14.49 = 392.9 \text{ кг};$$

$$\nu(S) = \frac{392.9}{32} = 12.28 \text{ кмоль}$$

Степень выгорания серы:

$$\frac{392.9}{407.4} \cdot 100 = 96.4\%$$

3. Расчет массы образующихся SO_2 и SO_3 .

Суммарное количество SO_2 и SO_3 равно количеству выгоревшей серы, т.е. 12.28 кмоль.

Объем серосодержащих газов:

$$V(SO_2 + SO_3) = 12.28 \cdot 22.4 = 275.1 \text{ м}^3$$

Учитывая, что сухой обжиговой газ содержит 8% SO_2 и 0.4% SO_3 , находим:

$$V(SO_2) = \frac{275.1 \cdot 8}{8 + 0.4} = 262 \text{ м}^3;$$

$$\nu(SO_2) = \frac{262}{22.4} = 11.70 \text{ кмоль};$$

$$m(SO_2) = 11.70 \cdot 64 = 748.8 \text{ кг};$$

$$V(SO_3) = 275.1 - 262 = 13.1 \text{ м}^3;$$

$$\nu(SO_3) = \frac{13.1}{22.4} = 0.5848 \text{ кмоль};$$

$$m(SO_3) = 0.5848 \cdot 80 = 46.78 \text{ кг}$$

Общий объем сухого обжигового газа:

$$V_{\text{обж.газ}}^{\text{сух.}} = \frac{262 \cdot 100}{8} = 3275 \text{ м}^3$$

4. Расчет массы воздуха, необходимого для обжига колчедана.

Теоретическая масса кислорода, необходимая для обжига сульфидного сырья, может быть легко рассчитана по химическому уравнению реакции. Однако на практике обжиг всегда проводят при избытке кислорода. Соотношение между сернистым ангидридом, серным ангидридом и кислородом в обжиговом газе выражается уравнением:

$$\varphi(O_2) = n - [m - \frac{n(m-1)}{100}] \varphi(SO_2) - [m + 0.5 - \frac{n(m-0.5)}{100}] \varphi(SO_3),$$

где $\varphi(O_2)$ - содержание O_2 в сухом обжиговом газе, об.%;

$\varphi(SO_2)$ - содержание SO_2 в сухом обжиговом газе, об.%;

$\varphi(SO_3)$ - содержание SO_3 в сухом обжиговом газе, об.%;

m - отношение числа молей кислорода, вступающих в реакцию, к числу молей SO_2 , образующихся в результате реакции по стехиометрическому уравнению;

n - содержание кислорода в азото-кислородной смеси, об.%.
Для реакции обжига пирита в воздухе:

$$n = 21\%; \quad m = \frac{11}{8} = 1.375$$

Рассчитываем содержание кислорода в обжиговом газе:

$$\begin{aligned} \varphi(O_2) &= 21 - [1.375 - \frac{21(1.375-1)}{100}] \cdot 8 - [1.375 + 0.5 - \frac{21(1.375-0.5)}{100}] \cdot 0.4 = \\ &= 9.95\%, \end{aligned}$$

тогда:

$$V(O_2) = \frac{3275 \cdot 9.95}{100} = 325.9 \text{ м}^3;$$

$$\nu(O_2) = \frac{325.9}{22.4} = 14.55 \text{ кмоль};$$

$$m(O_2) = 14.55 \cdot 32 = 465.6 \text{ кг}$$

Содержание азота в обжиговом газе:

$$\begin{aligned} V(N_2) &= V(\text{сух. обж. газ}) - V(SO_2) - V(SO_3) - V(O_2) = 3275 - 262 - 13.1 - 325.9 = \\ &= 2674 \text{ м}^3 \end{aligned}$$

$$\nu(N_2) = \frac{2674}{22.4} = 119.4 \text{ кмоль}$$

$$m(N_2) = 119.4 \cdot 28 = 3343 \text{ кг}$$

На обжиг поступило воздуха:

$$\frac{2674 \cdot 100}{79} = 3385 \text{ м}^3$$

Содержание кислорода в нем:

$$V(O_2) = \frac{3385 \cdot 21}{100} = 710.9 \text{ м}^3;$$

$$\nu(O_2) = \frac{710.9}{22.4} = 31.74 \text{ кмоль};$$

$$m(O_2) = 31.74 \cdot 32 = 1016 \text{ кг}$$

Масса воздуха:

$$3343 + 1016 = 4359 \text{ кг}$$

Масса влаги, поступающей с воздухом:

$$\frac{3385 \cdot 8}{100} = 27.08 \text{ м}^3$$

Полученные данные сводим в таблицу 9.

Пример 2. На основе материального баланса предыдущего примера составить тепловой баланс обжига колчедана. Принять:

- а) колчедан загружается при температуре 25⁰С;
- б) температура обжигового газа при выходе из печи 700⁰С, огарка- 500⁰С;
- в) теплоемкость огарка принять равной 0.195 ккал/кг;
- г) тепловые потери составляют 12 % общего прихода тепла.

Решение: Уравнение теплового баланса процесса обжига колчедана:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_9 + Q_{10}.$$

где: Q_1 - теплосодержание колчедана; Q_2 -теплосодержание сухого воздуха; Q_3 -теплосодержание влаги; Q_4 -теплота сгорания пирита; Q_5 -теплота реакции окисления SO_2 в SO_3 ; Q_6 -теплосодержание отходящих газов; Q_7 -теплосодержание огарка; Q_8 -теплосодержание водяных паров; Q_9 -теплота, отводимая охлаждаемым воздухом; Q_{10} -тепловые потери.

Расчет введенного тепла

1. Теплосодержание сухого колчедана. Удельная теплоемкость колчедана составляет 0.13 ккал/кг · град.

$$Q_1 = cmt = 0.13 \cdot 970 \cdot 25 = 3153 \text{ ккал}$$

Табл. 9. Материальный баланс на 1.00 *t* колчедана

Введено					Выведено				
Компонент	<i>m</i> , кг	мас. %	<i>V</i> , м ³	об. %	Компонент	<i>m</i> , кг	мас. %	<i>V</i> , м ³	об. %
Колчедан, в т.ч.:	1000	18.6	-	-	Огарок	724.3	13.4	-	-
- сухой колчедан	970	18.0	-	-	Обжиговый газ, в т.ч.:	4604.2	85.5	3275	-
- влага с колчеданом	30	0.6	-	-	- <i>SO</i> ₂	748.8	13.9	262	8
Сухой воздух, в т.ч.:	4359	80.9	3385	-	- <i>SO</i> ₃	46.8	0.9	13.1	0.4
- <i>O</i> ₂	1016	18.9	711	21	- <i>O</i> ₂	465.6	8.6	325.9	9.95
- <i>N</i> ₂	3343	62.0	2674	79	- <i>N</i> ₂	3343	62.1	2674	81.65
Влага с воздухом	27.1	0.5	-	-	Вода (пары)	57.1	1.1	-	-
ВСЕГО	5386.1	100	3385	100	ВСЕГО	5385.6	100	3275	100

2. Теплосодержание воздуха. Удельную теплоемкость сухого воздуха в интервале 0-100°C можно принять равной 0.24 ккал/кг·град.

$$Q_2 = cmt = 0.24 \cdot 4359 \cdot 25 = 26154 \text{ ккал}$$

3. Теплосодержание влаги, вносимой с колчеданом и воздухом. Удельная теплоемкость воды равна 1.00 ккал/кг·град.

$$Q_3 = cmt = 1.00 \cdot 57.1 \cdot 25 = 1428 \text{ ккал}$$

4. Теплота реакции обжига пирита. Удельная теплота сгорания FeS_2 составляет 1699 ккал/кг. Тепловой эффект реакции с учетом степени выгорания серы:

$$Q_4 = 1699 \cdot 763.9 \cdot 0.964 = 1251143 \text{ ккал}$$

5. Тепловой эффект реакции окисления SO_2 в SO_3 принимаем равным 22900 ккал/кмоль.

$$Q_5 = 22900 \cdot 0.5848 = 13392 \text{ ккал}$$

Всего введено:

$$3153 + 26154 + 1428 + 1251143 + 13392 = 1295270 \text{ ккал}$$

Расчет выведенного тепла

1. Теплосодержание отходящих газов. Значения молярных теплоемкостей газов при нормальном давлении в зависимости от температуры можно вычислить по формулам:

$$c_p(O_2) = 6.953 + 0.001163t - 0.257 \cdot 10^{-6}t^2, \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$c_p(N_2) = 6.771 + 0.000815t - 0.115 \cdot 10^{-6}t^2, \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$c_p(SO_2) = 9.827 + 0.002938t - 0.701 \cdot 10^{-6}t^2, \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$c_p(SO_3) = 13.90 + 6.10 \cdot 10^{-3}T - \frac{3.22 \cdot 10^5}{T^2}, \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град}.$$

(В последнем уравнении T – абсолютная температура в К).

При 700°C:

$$\begin{aligned} c_p(O_2) &= 6.953 + 0.001163 \cdot 700 - 0.257 \cdot 10^{-6} \cdot 700^2 = \\ &= 7.64 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_p(N_2) &= 6.771 + 0.000815 \cdot 700 - 0.115 \cdot 10^{-6} \cdot 700^2 = \\ &= 7.29 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_p(SO_2) &= 9.827 + 0.002938 \cdot 700 - 0.701 \cdot 10^{-6} \cdot 700^2 = \\ &= 11.54 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град}; \end{aligned}$$

$$c_p(SO_3) = 13.90 + 6.10 \cdot 10^{-3} \cdot 973 - \frac{3.22 \cdot 10^5}{973^2} = 19.50 \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$Q_6 = \sum_i c_i v_i t = (7.64 \cdot 14.55 + 7.29 \cdot 119.4 + 11.54 \cdot 11.70 + 19.50 \cdot 0.5848) \cdot 700 = 789607 \text{ ккал}$$

2. Теплосодержание огарка

$$Q_7 = cmt = 0.195 \cdot 724.3 \cdot 500 = 70619 \text{ ккал}$$

3. Расчет теплосодержания водяных паров. Теплосодержания перегретого водяного пара при различных температурах и нормальном давлении приведены в таблице 10.

$$Q_8 = im = 939 \cdot 57.1 = 53617 \text{ ккал}$$

Табл. 10. Теплосодержания перегретого водяного пара нормальном давлении

$t, ^\circ\text{C}$	$i, \text{ккал/кг}$
400	783
500	833
600	885
700	939

4. Тепловые потери

$$Q_9 = 1295270 \cdot 0.12 = 155432 \text{ ккал}$$

5. Количество теплоты, отводимое охлаждающим воздухом

$$Q_{10} = 1295270 - 789607 - 70619 - 53617 - 155432 = 225995 \text{ ккал}$$

Полученные данные сводим в таблицу 11.

Табл. 11. Тепловой баланс обжига 1.00 т колчедана

Введено			Выведено		
Статья	ккал	%	Статья	ккал	%
Теплосодержание колчедана	3153	0.2	Теплосодержание отходящих газов	789607	61.0
Теплосодержание воздуха	26154	2.0	Теплосодержание водяных паров	53617	4.1
Теплосодержание влаги	1428	0.1	Теплосодержание огарка	70619	5.5
Теплота горячего пирита	1251143	96.7	Тепло, отводимое охлаждающим воздухом	225995	17.4
Теплота окисления SO_2	13392	1.0	Тепловые потери	155432	12.0
ВСЕГО	1295270	100	ВСЕГО	1295270	100

Пример 3. Составить материальный и тепловой балансы контактного узла для окисления SO_2 в SO_3 . Состав газа, поступающего в контактный аппарат: SO_2 – 7%, O_2 – 11%, N_2 – 82% (по объему). Степень кон-

тактирования составляет 98%. Температура отходящих газов 250°C, температура газов при входе в контактный аппарат 50°C. Расчет вести на 1000 м³ газовой смеси.

Материальный баланс процесса контактирования

1. Расчет количества компонентов газа перед контактированием. С 1000 м³ газовой смеси в контактный аппарат поступает:

$$V(SO_2) = 1000 \cdot 0.07 = 70 \text{ м}^3;$$

$$\nu(SO_2) = \frac{70}{22.4} = 3.125 \text{ кмоль};$$

$$m(SO_2) = 3.125 \cdot 64 = 200 \text{ кг};$$

$$V(O_2) = 1000 \cdot 0.11 = 110 \text{ м}^3;$$

$$\nu(O_2) = \frac{110}{22.4} = 4.911 \text{ кмоль};$$

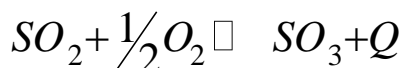
$$m(O_2) = 4.911 \cdot 32 = 157.2 \text{ кг};$$

$$V(N_2) = 1000 \cdot 0.82 = 820 \text{ м}^3;$$

$$\nu(N_2) = \frac{820}{22.4} = 36.61 \text{ кмоль};$$

$$m(N_2) = 36.61 \cdot 28 = 1025 \text{ кг}$$

2. Расчет состава газа после контактирования. В контактном аппарате протекает реакция:



Степень контактирования – это отношение количества окисленного SO₂ к общему количеству SO₂. Количество окисленного SO₂ составит:

$$3.125 \cdot 0.98 = 3.063 \text{ кмоль}$$

Осталось непрореагировавшим:

$$\nu(SO_2) = 3.125 - 3.063 = 0.062 \text{ кмоль};$$

$$V(SO_2) = 0.062 \cdot 22.4 = 1.389 \text{ м}^3;$$

$$m(SO_2) = 0.062 \cdot 64 = 3.968 \text{ кг};$$

$$\nu(O_2) = 4.911 - \frac{3.063}{2} = 3.380 \text{ кмоль};$$

$$V(O_2) = 3.380 \cdot 22.4 = 75.71 \text{ м}^3;$$

$$m(O_2) = 3.380 \cdot 32 = 108.2 \text{ кг}$$

По реакции образовалось:

$$\begin{aligned} \nu(SO_3) &= 3.063 \text{ кмоль}; \\ V(SO_3) &= 3.063 \cdot 22.4 = 68.61 \text{ м}^3; \\ m(SO_3) &= 3.063 \cdot 80 = 245.0 \text{ кг} \end{aligned}$$

Данные расчета сводим в таблицу 12.

Табл. 12. Материальный баланс контактного узла на 1000 м³ газовой смеси

Введено				Выведено			
Компонент	<i>m</i> , кг	<i>V</i> , м ³	об. %	Компонент	<i>m</i> , кг	<i>V</i> , м ³	об. %
SO ₂	200	70	7	SO ₂	4	1.4	0.1
O ₂	157	110	11	SO ₃	245	68.6	7.1
N ₂	1025	820	82	O ₂	108	75.7	7.8
				N ₂	1025	820	85.0
ВСЕГО	1382	1000	100	ВСЕГО	1382	965.7	100

Расчет теплового баланса процесса контактирования

Уравнение теплового баланса процесса контактирования:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4,$$

где Q_1 - теплосодержание входящих газов; Q_2 - тепловой эффект реакции окисления; Q_3 - теплосодержание отходящих газов; Q_4 - тепловые потери.

1. Теплосодержание входящих газов. Расчет молярных теплоемкостей газов ведем по формулам, приведенным в примере 1. Для $t=50^\circ\text{C}$:

$$c_p(O_2) = 7.01, \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$c_p(N_2) = 6.81, \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$c_p(SO_2) = 9.97, \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$Q_1 = \sum_i c_i \nu_i t = (7.01 \cdot 4.911 + 6.81 \cdot 36.61 + 9.97 \cdot 3.125) \cdot 50 = 15745 \text{ ккал}$$

2. Тепловой эффект реакции окисления SO₂:

$$Q_2 = 22900 \cdot 3.063 = 70143 \text{ ккал}$$

3. Теплосодержание отходящих газов при $t=250^\circ\text{C}$:

$$c_p(O_2) = 7.23, \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$c_p(N_2) = 6.97, \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$c_p(SO_2) = 10.52, \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$c_p(SO_3) = 15.91, \text{ ккал/кмоль} \cdot \text{град};$$

$$Q_3 = (7.23 \cdot 3.380 + 6.97 \cdot 36.61 + 10.52 \cdot 0.062 + 15.91 \cdot 3.063) \cdot 250 = 82248 \text{ ккал}$$

4. Тепловые потери (по разности):

$$Q_4 = Q_1 + Q_2 - Q_3 = 15745 + 70143 - 82248 = 3640 \text{ ккал}$$

Данные расчета сводим в таблицу 13.

Табл. 13. Материальный баланс контактного узла на 1000 м^3 газовой смеси

Введено			Выведено		
Статья	ккал	%	Статья	ккал	%
Теплосодержание входящих газов	15745	18.3	Теплосодержание выходящих газов	82248	95.8
Теплота реакции	70143	81.7	Потери	3640	4.2
ВСЕГО	85888	100	ВСЕГО	85888	100

4. ЗАДАЧИ НА СОСТАВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО И ТЕПЛО- ВОГО БАЛАНСОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

1. В ректификационную колонну непрерывного действия подается 6 *т/ч* смеси, содержащей 40% сероуглерода и 60% четыреххлористого углерода (по массе). Составить материальный и тепловой балансы ректификационной колонны. Определить число теоретических тарелок, рассчитать расход греющего пара в кубе и расход воды в дефлегматоре.

Данные для расчета:

- а) дистиллят содержит 98% CS_2 по массе;
- б) содержание CS_2 в кубовом остатке 5% по массе;
- в) коэффициент избытка флегмы равен 2.0;
- г) куб обогревается насыщенным водяным паром с температурой 100°C ;
- д) вода нагревается в дефлегматоре на 10°C .

Температура кипения и состав пара смеси $\text{CS}_2\text{--CCl}_4$ приведены в таблице:

$x(\text{CS}_2)$, мол. %	р- р	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
		0	13.2	24	42.3	54.4	64.5	72.6	79.1	84.8	90.1	95	100
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	п ар	76.7	73.7	71.0	66.0	62.3	59.0	56.1	53.7	51.6	49.6	47.9	46.3

2. На ректификацию поступает 5 *т/ч* бензольно-хлороформной смеси, содержащей 80% бензола (по массе). Составить материальный и тепловой балансы ректификационной колонны. Определить число действительных тарелок. Рассчитать количество пара, поднимающегося в колонне, а также количество стекающей жидкости в укрепляющей и исчерпывающей частях колонны.

Данные для расчета:

- а) содержание хлороформа в дистилляте 96% по массе;
- б) кубовой остаток содержит 98% бензола по массе;
- в) коэффициент избытка флегмы равен 1.4;
- г) к.п.д. тарелок 0.6.

Температура кипения и состав пара смеси $\text{CHCl}_3\text{--C}_6\text{H}_6$ приведены в таблице:

$x(\text{CHCl}_3)$, мол. %	р-р	0	8.0	15.0	22.0	29.0	36.0	44.0	54.0	66.0	79.0	100.0
	пар	0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100.0
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		80.6	79.8	79.0	78.2	77.3	76.4	75.3	74.0	71.9	69.9	61.4

3. В ректификационную колонну непрерывного действия поступает 5 *т/ч* ацетон-этанольной смеси, содержащей равные доли компонентов (по массе). Составить материальный баланс колонны и определить расход тепла для ректификации, если тепловые потери в окружающую среду составляют 5%. Определить число действительных тарелок в колонне, рассчитать расход греющего пара в кипятильнике и расход воды в дефлегматоре.

Данные для расчета:

- а) содержание этанола в дистилляте 5%, в кубовом остатке – 97% (по массе);
- б) коэффициент избытка флегмы равен 1.6. к.п.д. тарелок 0.7;
- в) в кипятильник подается насыщенный водяной пар с температурой 110°C ;
- г) вода в дефлегматоре нагревается на 15°C .

Температура кипения и состав пара смеси $\text{EtOH--Me}_2\text{CO}$ приведены в таблице:

$x(\text{EtOH})$, мол. %	р-р	0	12.5	26.4	42.0	55.6	66.1	72.4	82.5	87.9	94.2	100
	пар	0	8.1	17.3	27.4	36.4	44.5	50.6	62.4	70.3	82.7	100
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		56.1	57.17	58.67	60.67	62.89	65.22	66.72	70.11	72.22	75.06	78.3

4. На ректификацию поступает 7 *т/ч* смеси метанол–вода, содержащей 40% метанола (по массе). Составить материальный и тепловой балансы ректификационной колонны, определить число теоретических тарелок. Рассчитать количество поднимающегося в колонне пара, коли-

чество флегмы, а также количество стекающей жидкости в укрепляющей и исчерпывающей частях колонны.

Данные для расчета:

а) содержание метанола в дистилляте 98%, в кубовом остатке – 4% (по массе);

б) коэффициент избытка флегмы 2.5;

Температура кипения и состав пара смеси MeOH–H₂O приведены в таблице:

$x(\text{MeOH}),$	p-p	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	20.0	30.0
мол. %	пар	0	13.4	23.0	30.4	36.5	42.2	58.6	66.3
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		100	96.4	93.5	91.2	89.3	87.7	81.6	78.1
$x(\text{MeOH}),$	p-p	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100.0	
мол. %	пар	72.4	77.6	82.8	87.7	92.0	96.0	100.0	
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		75.5	73.3	71.1	69.1	67.4	65.9	64.5	

5. На ректификацию поступает 2 *т/ч* смеси, содержащей 45% воды и 55% уксусной кислоты (по массе). Составить материальный и тепловой балансы колонны, определить число теоретических тарелок. Рассчитать расход греющего пара в кубе и расход воды в дефлегматоре.

Данные для расчета:

а) содержание уксусной кислоты в дистилляте 7%, в кубовом остатке – 94% (по массе);

б) коэффициент избытка флегмы 1.8;

в) куб обогревается насыщенным водяным паром с температурой 160°C;

г) вода нагревается в дефлегматоре на 20°C.

Температура кипения и состав пара смеси H₂O–CH₃COOH приведены в таблице:

$x(\text{H}_2\text{O}),$	p-p	0	5	10	20	30	40
мол. %	пар	0	9.2	16.7	30.3	42.5	53
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		118.1	115.4	113.8	110.1	107.5	105.8
$x(\text{H}_2\text{O}),$	p-p	50	60	70	80	90	100

мол. %	пар	62.6	71.6	79.5	86.4	93	100
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$		104.4	103.3	102.1	101.3	100.6	100.0

6. Составить материальный баланс и рассчитать тепловой эффект реакции синтеза аммиака. Расчет вести на 1.00 т производственного аммиака.

Данные для расчета:

а) состав свежей азото-водородной смеси: 99.2 % ($3\text{H}_2+\text{N}_2$), 0.8% CH_4 (по объему);

б) давление в системе составляет 600 атм, температура в колонне синтеза 400°C ;

в) в отдувочном газе содержится 6% CH_4 и 4% NH_3 .

Примечание: растворимостью газов в жидком аммиаке пренебречь.

7. Составить материальный и тепловой балансы синтеза аммиака. Расчет вести на 1000 м^3 свежей азото-водородной смеси.

Данные для расчета:

а) состав свежей азото-водородной смеси: 99.6 % ($3\text{H}_2+\text{N}_2$), 0.4% CH_4 (по объему);

б) давление в системе составляет 300 атм, температура в колонне синтеза 600°C ;

в) отдувочные газы содержат 5% CH_4 и 5% NH_3 ;

г) молярные теплоемкости газов на выходе из колонны принять равными:

$$C_p(\text{N}_2)=7.44 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}; C_p(\text{H}_2)=7.02 \text{ кал/моль}\cdot\text{град};$$

$$C_p(\text{CH}_4)=12.84 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}; C_p(\text{NH}_3)=13.49 \text{ кал/моль}\cdot\text{град};$$

д) тепловые потери составляют 5% от теплосодержания газов на выходе из колонны.

Примечание: растворимостью газов в жидком аммиаке пренебречь.

8. Составить материальный баланс и рассчитать тепловой эффект реакции синтеза аммиака. Расчет вести на 1000 м^3 производственного аммиака.

Данные для расчета:

а) состав свежей азото-водородной смеси: 99.5 % ($3\text{H}_2+\text{N}_2$), 0.5% CH_4 (по объему);

б) давление в системе составляет 1000 атм, температура в колонне синтеза 500°C;

в) в отдувочном газе содержится 4% CH₄ и 3% NH₃.

Примечание: растворимостью газов в жидком аммиаке пренебречь.

9. Составить материальный и тепловой балансы синтеза аммиака. Расчет вести на 1000 м³ свежей азото-водородной смеси.

Данные для расчета:

а) состав свежей азото-водородной смеси: 99.4 % (3H₂+N₂), 0.3% CH₄ и 0.3% Ar (по объему);

б) давление в системе составляет 100 атм, температура в колонне синтеза 500°C;

в) отдувочный газ содержит 4% инертных примесей и 6% NH₃;

г) молярные теплоемкости газов на выходе из колонны принять равными:

$$C_p(N_2) = 7.15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}; C_p(H_2) = 7.00 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

$$C_p(CH_4) = 11.58 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}; C_p(Ar) = 4.97 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

$$C_p(NH_3) = 10.45 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

д) тепловые потери составляют 10% от теплового эффекта реакции.

Примечание: растворимостью газов в жидком аммиаке пренебречь.

10. Составить материальный и тепловой балансы печного отделения при сжигании серного колчедана.

Данные для расчета:

а) для производства оксида серы (IV) используется колчедан с содержанием влаги 2%, серы во влажном колчедане 44.1%;

б) расход колчедана – 30.0 т в сутки;

в) содержание серы в огарке 3%;

г) сухой обжиговой газ содержит 8% кислорода и 0.5% SO₃;

д) колчедан загружается при температуре 15°C, влажность воздуха 6 г/м³;

е) температура печного газа и огарка 500°C;

ж) тепловые потери составляют 20% от прихода.

11. Составить материальный и тепловой балансы печного отделения при сжигании халькопирита CuFeS₂.

Данные для расчета:

- а) для производства оксида серы (IV) используется халькопирит с содержанием влаги 1%, серы во влажном халькопирите 29.7%;
- б) расход сырья – 25.0 т в сутки;
- в) содержание серы в огарке 1.5%;
- г) сухой обжиговой газ содержит 5% SO₂ (образованием SO₃ в печи пренебречь);
- д) халькопирит загружается при температуре 20⁰С, влажность воздуха 7 г/м³;
- е) температура газов при выходе из печи 500⁰С, огарка – 450⁰С;
- ж) тепловые потери в окружающую среду составляют 15% от прихода;
- з) удельная теплоемкость халькопирита 0.130 ккал/кг·град, огарка – 0.20 ккал/кг·град.

Указание: при расчете теплового эффекта реакции обжига халькопирита воспользоваться законом Гесса, принять:

$$\Delta H_{обр}(CuS) = -12.7 \text{ ккал/моль}; \Delta H_{обр}(FeS) = -24.0 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_{обр}(Fe_2O_3) = -197 \text{ ккал/моль}; \Delta H_{обр}(CuO) = -38.8 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H_{обр}(SO_2) = -71.0 \text{ ккал/моль}.$$

12. Составить материальный и тепловой балансы обжига цинковой обманки, содержащей 97% ZnS и 2% влаги. Расчет вести на 1.00 т сырья. Данные для расчета:

- а) содержание серы в огарке 2%;
- б) для обжига используется двукратный (по объему) избыток воздуха;
- в) содержание SO₃ в сухом обжиговом газе 0.2%;
- г) цинковая обманка загружается при температуре 18⁰С, влажность воздуха 8 г/м³;
- д) температура газов при выходе из печи 600⁰С, огарка – 500⁰С;
- е) тепловой эффект реакции обжига составляет 113000 ккал/кмоль;
- ж) удельная теплоемкость ZnS 0.115 ккал/кг·град, огарка – 0.09 ккал/кг·град.

13. Составить материальный и тепловой балансы процесса обжига серного колчедана. Расчет вести на 1.00 т 100%-ной серной кислоты. Данные для расчета:

- а) содержание серы в сухом колчедане 46%, влажность колчедана 4%;
- б) содержание серы в огарке 4%;
- в) в сухом обжиговом газе содержится 9% SO₂ и 0.5% SO₃;

- г) температура воздуха 22°C , влажность – 9 г/м^3 ;
- д) температура отходящих газов и огарка 600°C ;
- е) тепловые потери в окружающую среду составляют 25% от прихода.

14. Составить материальный и тепловой балансы контактного узла для окисления SO_2 в SO_3 , если для получения оксида серы (IV) используется колчедан с содержанием серы 48%, содержание серы в огарке 1%. Расчет вести на 10.0 т сухого колчедана. Для обжига колчедана используется двукратный (по объему) избыток воздуха. Содержание SO_3 в сухом обжиговом газе 0.5%. Температура газов при входе в контактный аппарат 30°C , на выходе 200°C . Степень контактирования 0.98.

15. Составить материальный и тепловой балансы процесса контактирования при производстве серной кислоты и определить массу колчедана, необходимую для получения 5.00 т 98%-ной серной кислоты. Для получения SO_2 используется сухой колчедан с содержанием серы 42%; в огарке 2% серы. Сухой обжиговый газ содержит 7% SO_2 . Образованием SO_3 в печи обжига пренебречь. Температура газов при входе в контактный аппарат 60°C , на выходе 250°C . Конверсию SO_2 в SO_3 считать количественной.

5. ЗАДАЧИ НА САМОСТОЯТЕЛЬНУЮ РАЗРАБОТКУ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ МНОГОСТАДИЙНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

1. Понятие «зеленой химии» и ее основные принципы. Приведите примеры, иллюстрирующие, каким образом данные принципы могут быть реализованы в промышленности. Технологии, отвечающие принципам «зеленой химии». Предложите технологические схемы производства биодизеля и биоэтанола. Оцените экономическую составляющую этих производств.

2. Предложите принципиальную технологическую схему очистки нефти от сернистых соединений. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы в данном технологическом процессе. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной Вами, а также альтернативных технологических схем. Опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

3. Предложите технологическую схему подготовки питьевой воды. Покажите, какие технологические процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии водоподготовки. Запишите химические реакции, которые будут использованы в технологической схеме, и условия их протекания. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной Вами, а также альтернативных технологических схем.

4. Предложите принципиальную технологическую схему получения ацетилсалициловой кислоты из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

5. Предложите принципиальную технологическую схему получения ванилина из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. По-

кажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

6. Предложите принципиальную технологическую схему получения хлорофоса из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

7. Предложите принципиальную технологическую схему получения триптофана из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

8. Предложите принципиальную технологическую схему получения сульфолана из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

9. Предложите принципиальную технологическую схему получения поверхностно-активного вещества кокаמידопропилбетаина из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие пред-

ложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

10. Предложите принципиальную технологическую схему получения поликарбоната из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

11. Предложите принципиальную технологическую схему получения консерванта Е200 (сорбиновой кислоты) из продуктов первичной переработки нефти и необходимого неорганического сырья. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

12. Предложите принципиальную технологическую схему производства фехраля из наиболее распространенных в природе руд металлов, входящих в состав сплава. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

13. Предложите принципиальную технологическую схему производства сплава Вуда из наиболее распространенных в природе руд металлов, входящих в состав сплава. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

14. Предложите принципиальную технологическую схему производства бериллиевой бронзы из наиболее распространенных в природе руд металлов, входящих в состав сплава. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

15. Предложите принципиальную технологическую схему производства дюралюмина из наиболее распространенных в природе руд металлов, входящих в состав сплава. Запишите уравнения химических реакций, лежащие в основе технологической схемы, и условия их протекания. Покажите, какие процессы и аппараты будут использованы на каждой стадии производства. Оцените экологическую и экономическую составляющие предложенной схемы, опишите возможные способы переработки и утилизации отходов данного производства.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. В 2-х кн. – Изд. 3-е. – М.: Химия, 2002.
2. Игнатенков В.И., Бесков В.С. Примеры и задачи по общей химической технологии: Учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.
3. Бесков В.С. Общая химическая технология: Учебник для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.
4. Felder R.M., Rousseau R.W. Elementary Principles of Chemical Processes. – 3rd ed. – N-Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
5. Green D.W., Perry R.H. Perry's chemical engineers' handbook. – 8th ed. – The McGraw-Hill Companies, Inc., 2008.
6. Бесков С.Д. Технохимические расчеты. – 3-е изд., исправ. – М.: Высшая школа, 1962.
7. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учебное пособие для вузов. – 10-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987.
8. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – Изд. 8-е, перераб. – М.: Химия, 1971.
9. Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.З. Процессы и аппараты химической технологии. – Изд. 5-е, стереотип. – М.: Химия, 1968.
10. Машины и аппараты химических производств. Под ред. И.И. Чернобыльского. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: «Машиностроение», 1974.
11. Амелин А.Г., Яшке Е.В. Производство серной кислоты: Учебник для проф.-техн. учеб. заведений. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1980.
12. Справочник серноокислотчика. Под ред. К.М. Малина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1971.
13. Бласяк Е., Лайдлер К., Павликовский С. Технология связанного азота. Синтетический аммиак. – М.: Госхимиздат, 1961.
14. Справочник азотчика: Кн. 1. Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. Под ред. Е.Я. Мельникова. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1986 г.
15. Ганз С.Н. Теоретические основы и технология синтеза аммиака: Учебное пособие для вузов. – Киев: Вища школа, 1969.

СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Удельная теплоемкость C [кДж/(кг×К)] газов и паров (Если в исходных данных к задаче тепловые эффекты приводятся в калориях и килокалориях, использовать соотношение 1 калория = 4.184 Джоуля).

Вещество	Температура, °С			
	0	100	400	800
Азот	1.038	1.043	1.093	1.187
Азота оксид	0.95	0.978	1.055	1.135
Аммиак	2.05	1207	2.738	3.4
Ацетилен	1.633	1.8809	2.317	2.655
Ацетон	1.256	1.537	2.236	—
Водород	14.194	14.445	14.571	15.115
Водяной пар	1.859	1.893	2.064	2345
Воздух	1.005	1.01	1.068	1.156
Кислород	0.917	0.934	1.026	1.101
Метан	2.165	2.449	3.530	4.648
Серы диоксид	0.607	0.662	0.783	0.850
Углерода диоксид	0.816	0.913	1.110	1.228
Углерода оксид	1.038	1.047	1.105	1.193
Хлор	0.858	0.988	1.038	1.063
Хлороводород	0.8000	0.800	0.821	0.879
Этанол	1.340	1.687	2.613	-

Удельная теплоемкость C [кДж/(кг×К)] жидкостей и водных растворов (Если в исходных данных к задаче тепловые эффекты приводятся в калориях и килокалориях, использовать соотношение 1 калория = 4.184 Джоуля).

Вещество	Температура, °C		
	20	60	100
Азотная кислота (50%-ная)	2.847	2.973	3.098
Аммиачная вода (25%-ная)	4313	4.438	4.606
Ацетон	2.177	2.303	2.445
Вода	4.183	4.186	4.229
Гидроксид натрия			
50%-ный	3.237	3.211	3.195
30%-ный	3.517	3.622	3.639
10%-ный	3.768	3.844	3.869
Метанол (100%-ный)	2.567	2.763	2.964
Олеум (20%-ный)	1.424	1.541	1.658
Серная кислота			
98%-ная	1.457	1.57	1.683
75%-ная	1.939	2.073	2.207
60%-ная	2.282	2.449	2.617
Соляная кислота	2.47.	2.805	3.182.
Уксусная кислота			
100%-ная	1.994	2.207	2.424
50%-ная	3.098	3.182	3.308
Этанол			
100%-ный	2.483	2.964	3.513
40%-ный	3.517	3.685	3.936

Основные термодинамические константы некоторых неорганических веществ в стандартных условиях (Если в исходных данных к задаче тепловые эффекты приводятся в калориях и килокалориях, использовать соотношение 1 калория = 4.184 Джоуля).

Вещество	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	ΔS°_{298} Дж/(моль×К)
C	0	0	5.75
CO (г)	-110.5	-137.27	197
CO ₂ (г)	-393.51	-39438	213.6
C ₂ H ₂ (г)	226.75	209.2	200.8
C ₂ H ₄ (г)	52.28	68.12	219.4
CH ₄ (г)	-74.85	-50.79	186.19
C ₂ H ₆ (г)	-84.67	-32.80	229.5
CH ₃ OH (ж)	-238.7	-166.31	126.7
C ₂ H ₅ OH (ж)	-227.6	-174.77	160.7
CH ₃ COOH (ж)	-484.9	-392.46	159.8
CuS(т)	-48.5	-48.95	66.5
Fe(т)	0	0	27.15
FeO (т)	-263.68	-24435	58.79
FeCl ₂ (т)	-341.0	-302.08	119.66
Fe ₂ O ₃ (т)	-821.32	-740.99	89.96
FeS (т)	-177.2	—	—
H ₂ (г)	0	0	130.6
H ₂ O (г)	-241.84	-228.8	188.74
H ₂ O (ж)	-285.84	-237.5	69.96
N ₂ (г)	0	0	191.5
N ₂ O (г)	81.55	103.6	220.0
NO ₂ (г)	33.89	51.84	240.45
N ₂ O ₄ (г)	9.37	98.28	304.3
NH ₃ (г)	-46.19	-16.64	192.5
HNO ₃ (ж)	-173.0	-79.91	156.16
NH ₄ OH (ж)	-366.69	-263.8	179.9
O ₂	0	0	205.03
P(т)(красн.)	-18.41	-13.81	22.8
H ₃ PO ₄ (ж)	-1271.94	-1147.25	200.83
S (т) (ромб.)	0	0	31.88
SO ₂ (г)	-296.9	-30037	348.1

Вещество	ΔH°_{298} кДж/моль	ΔG°_{298} кДж/моль	ΔS°_{298} Дж/(моль×К)
SO ₃ (г)	–395.2	–370.37	256.23
H ₂ S(г)	–20.15	–33.02	205.64
H ₂ SO ₄ (ж)	–811.3	–742.0	156.9
SiO ₂ (т)	–859.3	–803.75	42.00
TiO ₂ (рутил)	–943.49	–881.8	50.32
MgO (т)	–601.70	–569.44	26.94
CaO (т)	–535.09	–605.55	39.75
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (т)	–4122.32	–	240.768
Al ₂ O ₃	–1675.7	–1582.4	50.91
HCl (г)	–92.307	–95.286	186.799
KCl(т)	–436.68	–408.78	82.55
KBr (т)	–392.17	–378.78	95.86
MgCl ₂ (т)	–641.62	–592.12	89.63
Mg(OH) ₂ (т)	–924.7	–833.9	63.2
Na ₂ CO ₃ (т)	–1130.37	–1048.09	138.78 .
K ₂ CO ₃ (т)	–1150.2	–1064.4	155.52
CaCO ₃ (т) (кальцит)	–1205.85	–	92.796
MgCO ₃ (т)	–1112.94	102935	65.7
MgSO ₄ (т)	–1261.77	–1147.50	9138
CuSO ₄ (т)	–769.12	–	105.754
K ₂ SO ₄ (т)	–1432.07	–	175.56